Tạp chí ĐỊA CHẤT, loạt A, số 359, 9/2016 tr. 40-51

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ Cu CỦA HẠT VẬT LIỆU ĐƯỢC CHẾ TẠO TỪ ĐÁ ONG BÌNH YÊN

NGUYỄN TRUNG MINH, DOÃN ĐÌNH HÙNG

Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Tóm tắt: *Trong bài báo này, các tác giả trình bày các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ (sản phẩm chế tạo từ đá ong Bình Yên, Sơn Tây, Hà Nội). Kết quả XRF cho thấy đá ong Bình Yên với các thành phần chính là Al_2O_3, Fe_2O_3. Kết quả XRD chỉ ra hạt vật liệu OBYQ bao gồm goethit, hematit, illit, kaolinit,... là các khoáng vật có ích cho việc hấp phụ các kim loại nặng. Đồng thời hạt vật liệu OBYQ có diện tích bề mặt riêng BET tương đối cao. Thí nghiệm hấp phụ Cu dạng mẻ của hạt vật liệu được chế tạo từ đá ong Bình Yên (OBYQ) cho thấy dung lượng hấp phụ tăng khi tăng nồng độ Cu trong dung dịch và dần đạt đến giá trị không đổi khi nồng độ Cu trong dung dịch lớn hơn 400 ppm; Thí nghiệm hấp phụ Cu dạng cột cho thấy khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ giảm dần theo thời gian (tương đương với thể tích của dung dịch chảy qua cột hấp phụ tăng), tỉ lệ của nồng độ đầu ra của dung dịch Cu sau khi chảy qua cột hấp phụ (C_e) so với nồng độ ban đầu khi chưa chảy qua cột hấp phụ (C_o) là C_e/C_o = 0,15-0,7 (khả năng hấp phụ từ 30% đến 85%) với tổng thể tích dung dịch Cu là khoảng 63 lít chảy qua cột vật liệu OBYQ (0,05 kg) sau khoảng thời gian là 23 ngày, pH của các dung dịch sau khi chảy qua cột hấp phụ biến đổi theo chiều giảm dần từ pH 10,2 xuống pH 7.*

I. MỞ ĐẦU

Nghiên cứu ứng dụng các nguyên liệu khoáng tự nhiên là một trong những chủ đề nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Nghiên cứu chế tạo sản phẩm hấp phụ trên cơ sở nguyên liệu đá ong để xử lý nước thải ô nhiễm asen và các kim loại nặng khác sẽ góp phần quan trọng vào việc phát triển công nghệ vật liệu mới ứng dụng cho việc xử lý ô nhiễm môi trường, phục vụ phát triển bền vững, thân thiện với môi trường [2, 3, 5, 9, 11, 12, 15].

Vấn đề xử lý kim loại nặng trong nước thải và chất thải rắn công nghiệp, nước sinh hoạt cho hiệu quả cao với chi phí thấp nhất đã được nghiên cứu, tìm kiếm nguồn nguyên liệu giá rẻ có nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường như đá ong, đá bazan, bauxit, đá granit, cao lanh, than bùn, đất sét... đang được quan tâm hiện nay [3, 9, 10, 11, 12, 15].

Trong bài báo này, các tác giả trình bày kết quả nghiên cứu khả năng ứng dụng hạt vật liệu được chế tạo từ đá ong Bình Yên, Sơn Tây, Tp. Hà Nội (OBYQ) trong việc xử lý ô nhiễm kim loại nặng Cu thông qua các thí nghiệm hấp phụ. Kết quả của nghiên cứu cho thấy, đây là một loại vật liệu có tiềm năng trong việc hấp phụ có hiệu quả đối với nhiều kim loại nặng trong môi trường. Các kết quả phân tích huỳnh quang tia X (XRF), nhiễu xạ tia X (XRD), diện tích bề mặt (BET surface area) [13], phân tích nhiệt vi sai vật liệu OBYQ dùng để khảo sát vật liệu nguyên khai trước và sau khi chế tạo hạt vật liệu OBYQ. Các thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ (sự thay đổi khối lượng vật liệu, nồng độ Cu, thời gian, pH) và dạng cột được thực hiện để nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ. Các kết quả phổ tán sắc năng lượng tia X/sự phát xạ trường quét kính hiển vi điện tử (EDS/FESEM) dùng để

đánh giá, kiểm chứng khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ sau khi đã tiến hành các thí nghiệm hấp phụ.

II. VẬT LIỆU VÀ THỰC NGHIỆM

1. Kết quả nghiên cứu đá ong nguyên khai (OBY)

Mặt cắt ở Bình Yên (Sơn Tây) đại diện cho vỏ phong hóa laterit đá ong hình thành trên đá andesit basalt. Mặt cắt phong hóa từ trên xuống dưới như sau: Đới laterit kết vón, gồm các hạt kết vón sắt phân bố khá đều đặn trong nền sét. Các hạt kết vón có kích thước từ 1-2 mm đến 2 cm; Đới đá ong, chủ yếu bao gồm các khoáng vật goetit và kaolinit tạo nên cấu trúc dạng khung xương mềm bở. Bề dày > 2 m. Theo các số liệu microzon, trong goetit của đới đá ong, hàm lượng Al_2O_3 đạt tới 15,5%, chứng tỏ có hydrogoetit, trong đó nhôm thay thế đồng hình với sắt. Ngoài ra, trong goetite còn có TiO_2, Cr_2O_3, MnO; Đới sét loang lổ dày >3 m.

Kết quả phân tích các mẫu phong hoá từ các mặt cắt phong hóa nêu trên cho thấy tất cả các thành tạo laterit đều được ghi nhận bởi sự giàu lên của nguyên tố sắt và nghèo đi của silic cùng với các nguyên tố kiềm, kiềm thổ hòa tan [17]. Nhưng ngoài xu thế đặc trưng đó thì thành phần và tính chất của các laterit có những điểm khác biệt nhau và được quyết định bởi đặc tính hóa học và lý học của đá mẹ.

Có thể phát hiện sự phụ thuộc rõ nét giữa hàm lượng Al_2O_3 với thành phần đá gốc. Các laterit hình thành trên đá mafic có hàm lượng Al_2O_3 cao nhất (20-30%), thấp nhất là trên trầm tích lục nguyên (12-15%); trên đá phiến kết tinh, Al_2O_3 từ 14-25%. Hàm lượng Fe_2O_3 khác nhau tuỳ thuộc vào điều kiện địa hình và dao động trong khoảng 25-50%. SiO_2 chiếm tỷ lệ thấp trong đá mafic (4-7%); trong đá phiến kết tinh và trong trầm tích lục nguyên hàm lượng SiO_2 dao động trong khoảng rộng, từ 26-55% [18].

Thành phần hoá học nêu trên đặc trưng chung cho cả đới laterit. Tuy nhiên, đối với laterit đá ong thì thành phần của vỏ khung và ruột sét khác xa nhau, đặc biệt là Fe_2O_3, còn Al_2O_3 khá ổn định. Trong vỏ khung, hàm lượng của Fe_2O_3 thường cao hơn trong phần ruột sét 5-10 lần, kéo theo sự chênh lệch của các hợp phần khác, đặc biệt là SiO_2.

2. Kết quả phân tích huỳnh quang tia X - XRF (trên máy Brucker S4)

Các mẫu thí nghiệm (đá ong xã Bình Yên, huyện Thạch Thất, Hà Nội) được phân tích các thành phần chính bằng phương pháp máy huỳnh quang tia X (XRF) trên máy Brucker S4 tại Viện Địa chất.

Kết quả phân tích bằng phương pháp XRF cho thấy đá ong Bình Yên với các hàm lượng Al_2O_3 (23,63%), Fe_2O_3 (29,07%) cao (Bảng 1), có khả năng là chứa nhiều khoáng vật có ích cho việc hấp phụ các kim loại nặng [1, 5, 7, 9]. Mặt khác với hàm lượng mất khi nung (MKN) cao (14,54%), khi chế tạo vật liệu hấp phụ bằng phương pháp gia nhiệt (nung theo nhiệt độ) sẽ tạo ra độ xốp của mẫu dẫn đến tăng khả năng hấp phụ [4, 5, 8]. Hàm lượng CaO, Na_2O trong các mẫu này lại rất nhỏ dưới ngưỡng phát hiện của máy phân tích. Hàm lượng các oxyt kim loại nặng CuO, Cr_2O_3, MnO nhỏ, không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp.

Bảng 1. **Kết quả phân tích thành phần hóa học của mẫu đá ong OBY**

STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)	STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)
1	Al_2O_3	23,63	11	Cr_2O_3	0,072
2	Fe_2O_3	29,07	12	CuO	0,027
3	SiO_2	26,10	13	CuO	0,011
4	CaO	-	14	ZrO_2	0,074
5	MgO	0,16	15	SO_3	0,141
6	TiO_2	3,917	16	V_2O_5	0,066

STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)	STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)
7	MnO	0,019	17	NiO	-
8	K_2O	0,445	18	SrO	-
9	Na_2O	-	19	MKN	14,54
10	P_2O_5	0,492	20	Tổng	98,76

Ghi chú: Phương pháp phân tích XRF. Nơi phân tích: Viện Địa chất, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

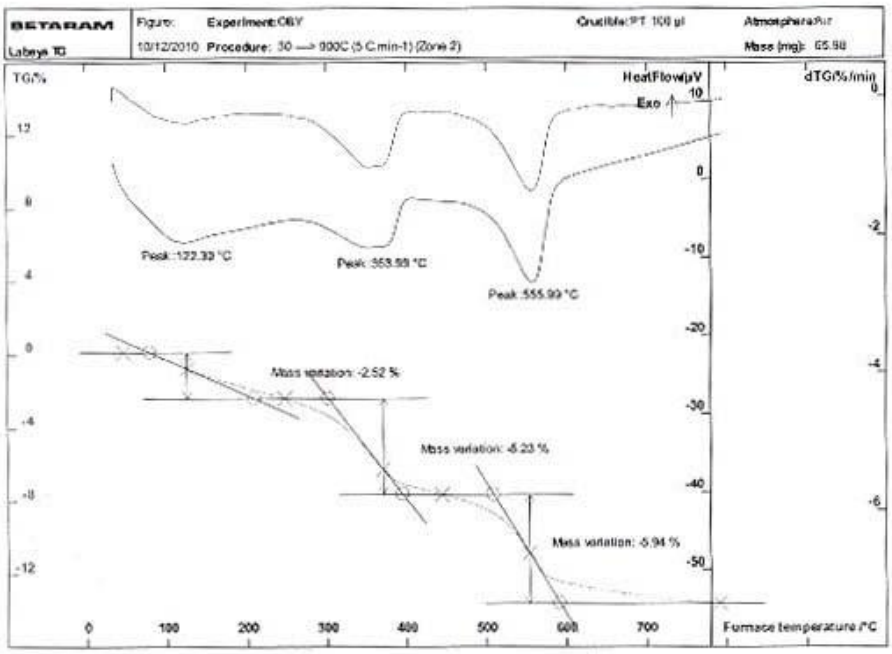
3. Diện tích bề mặt (BET surface area)

Kết quả đo diện tích bề mặt của các mẫu được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm - Viện Hóa công nghiệp Việt Nam cho thấy, mẫu đá ong OBY có diện tích bề mặt riêng BET tương đối cao (154,64 m^2/g), thể tích lỗ rỗng 0,2901 (cm^3/g), kích thước lỗ rỗng trung bình 75,03 (A°). Vì vậy đá ong Bình Yên là vật liệu có khả năng hấp phụ các kim loại nặng [4, 5, 8].

a. Phân tích nhiệt TGA

Từ giản đồ phân tích nhiệt cho thấy sự mất khối lượng xảy ra chủ yếu ở nhiệt độ từ 50-650°C (Hình 1). Chia làm các giai đoạn chính:

Giai đoạn 1: Trong khoảng nhiệt độ 15-122°C sự mất khối lượng 2,52% tương ứng với sự mất nước ở dạng hấp phụ nước vật lý…



Hình 1. *Giản đồ phân tích nhiệt vi sai của mẫu đá ong OBY.*

Giai đoạn 2: Khi nhiệt độ từ 122°C đến 354°C, có sự mất khối lượng 5,23%, tương ứng với sự mất nước trong mạng tinh thể, sự phân hủy các hydroxyt sang dạng oxyt, hay sự chuyển pha…

Giai đoạn 3: từ 354°C đến 650°C giảm khối lượng 5,94%. Giai đoạn này ứng với sự phân hủy của các hydroxyt sang dạng oxyt hoặc sự chuyển pha của các oxyt.

Từ 650°C trở lên khối lượng hầu như không thay đổi. Tổng khối lượng giảm trong cả quá trình nung đến 900°C là: 13,69%.

4. Thử độ bền hạt vật liệu trong nước

Từ kết quả XRF, BET, nhiệt TGA của mẫu đá ong OBY hứa hẹn nguyên liệu này có tiềm năng cho việc chế tạo vật liệu hấp phụ. Trước khi tiến hành lựa chọn quy trình chế tạo hạt vật liệu OBYQ từ đá ong ta khảo sát thử độ bền hạt vật liệu để lựa chọn được nhiệt độ nung và tỷ lệ thủy tinh lỏng phù hợp với mục tiêu nghiên cứu.

Kết quả thử độ bền trong nước của vật liệu đá ong OBY cho thấy vật liệu đá ong OBY trộn với 15% thủy tinh lỏng nung ở các thời gian khác nhau trong hai nhiệt độ 300°C và 400°C cho kết quả thử độ bền trong nước rất tốt (chỉ có 1 vài hiện tượng là dung dịch có màu nhưng hạt vật liệu không có hiện tượng vỡ vụn). Các mẫu được nung ở thời gian 5, 7, 9 giờ đều không tan trong thời gian theo dõi (15 tháng). Chứng tỏ độ bền vật liệu trong nước là khá tốt.

5. Chế tạo hạt vật liệu OBYQ

Qua các thí nghiệm khảo sát nhiệt vi sai, độ tan rã như ở trên, mẫu OBYQ được chế tạo từ đá ong OBY sau khi gia công nghiền nhỏ cỡ hạt < 0,2 mm đã sấy ở 30°C, được chọn nung ở nhiệt độ 400°C, phụ gia thủy tinh lỏng (15% Na_2SiO_3), thời gian nung 3 giờ.

6. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X - XRD (trên máy D8 - Advanced)

Hạt vật liệu OBYQ được phân tích thành phần khoáng vật bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 - Advanced tại Trung tâm phân tích thí nghiệm Địa chất (Tổng cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam).

Kết quả phổ XRD (Hình 2, Bảng 2) của hạt vật liệu hấp phụ OBYQ cho thấy thành phần của chúng bao gồm goethit (9-11%), hematit (12-14%), illit (10-12 %), kaolinit (15-17%), Montmorilonit (6-8%)... là các khoáng vật có ích cho việc hấp phụ kim loại nặng [2, 4, 5, 8].

7. Thí nghiệm hấp phụ

Các thí nghiệm này được thực hiện tại Viện Địa chất phục vụ cho việc nghiên cứu đề tài Cấp nhà nước KC02.25/06-10, giai đoạn 2008-2010.

a) Dung dịch dùng trong các thí nghiệm hấp phụ:

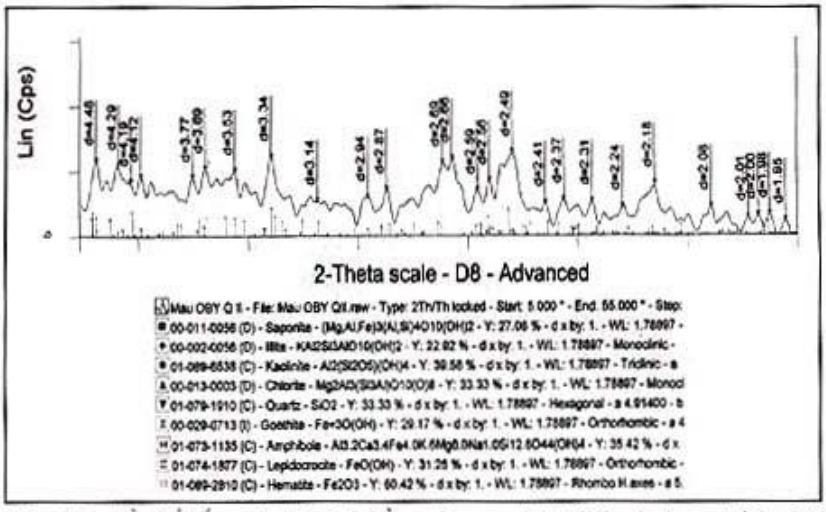
Sử dụng nước cất hai lần (đã khử các ion) và muối của kim loại nặng Cu để tạo dung dịch chuẩn, và pha loãng tạo các dung dịch cho thí nghiệm hấp phụ. Muối của kim loại nặng Cu ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$) được sử dụng trong các thí nghiệm hấp phụ của hạt vật liệu OBYQ là muối tinh khiết do hãng Merck sản xuất. Lực ion (ionic strength) trong thí nghiệm này là I = 0,01 M $NaNO_3$, lực ion có tác dụng tạo môi trường thí nghiệm có điều kiện về lực ion giống với môi trường tự nhiên [4, 5, 8].

b) Thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ:

Các thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ được tiến hành với hạt vật liệu OBYQ trong điều kiện nhiệt độ phòng, các thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ được dùng trong các thí nghiệm khảo sát hấp phụ với sự phụ thuộc và khối lượng hạt vật liệu, nồng độ kim loại nặng Cu, pH của dung dịch, và thời gian tiến hành thí nghiệm hấp phụ [4, 5, 8].

Bảng 2. **Kết quả phân tích rơnghen (XRD)**

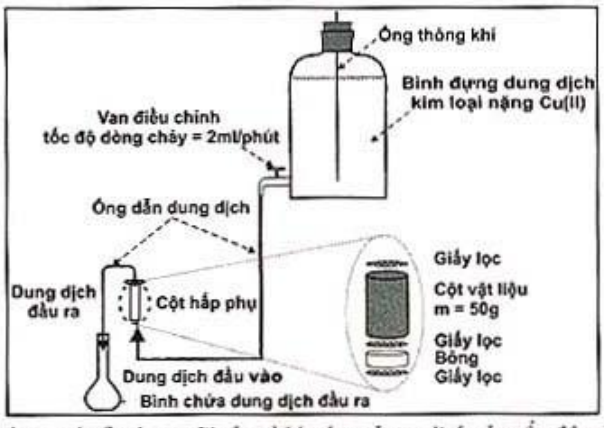
Khoáng vật	Hàm lượng (%)	Khoáng vật	Hàm lượng (%)
Goethit	9-11	Kaolinit	15-17
Hematit	12-14	Clorit	5-7
Magnetit	-	Thạch anh	4-6
Montmorilonit	6-8	Felspar	ít
Illit	10-12	Khoáng vật khác	Amphibol, gibbsit, vô định hình



Hình 2. *Giản đồ phổ kết quả phân tích bằng phương pháp XRD của hạt vật liệu OBYQ.*

c) Thí nghiệm hấp phụ dạng cột:

Thí nghiệm hấp phụ dạng cột được tiến hành với hạt vật liệu OBYQ trong điều kiện dòng chảy liên tục, với vận tốc không đổi 2 ml/phút [4-6, 8, 20]. Sơ đồ thí nghiệm hấp phụ dạng cột được mô tả trong Hình 3 [3].



Hình 3. *Sơ đồ hấp phụ dạng cột (hướng mũi tên chỉ hướng dung dịch chuyển động). Có tham khảo các tài liệu [5, 10-12].*

Cột hấp phụ được chèn bởi hạt vật liệu OBYQ (50 g). Tiến hành thí nghiệm với cột nhựa là các ống xi lanh (dùng 1 lần) có dung tích là 60 ml và hoạt động liên tục trong suốt thời gian tiến hành thí nghiệm hơn 70 ngày.

Mẫu được thu thập 4 giờ 1 lần vào các thời điểm 6h, 10h, 14h, 18h, 22h hàng ngày và phân tích đồng thời cùng với nồng độ ban đầu của Cu. Các thí nghiệm hấp phụ dạng cột được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Vận tốc dòng chảy được kiểm tra và hiệu chỉnh sao cho tốc độ chảy không đổi dựa vào số liệu về thể tích dung dịch chảy ra biến đổi trong khoảng thời gian đã cho.

d) Tính toán kết quả hấp phụ

Sau khi biết được nồng độ kim loại còn lại sau khi hấp phụ, tính dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức [4, 5, 8]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

Trong đó: C_o: Nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/l); C_e: Nồng độ ion kim loại ở trạng thái cân bằng hấp phụ được thiết lập (mg/l); q_e: Dung lượng hấp phụ của vật liệu ứng với nồng độ cân bằng C_e (mg/kg); m: Khối lượng vật liệu (g); V: Thể tích dung dịch (ml).

Sau đó xây dựng đường biểu diễn mối quan hệ giữa q_e và khối lượng vật liệu ở nhiệt độ không đổi.

Tính phần trăm (%) hấp phụ của vật liệu với Cu theo công thức sau [6, 7, 11]:

$$\% \text{ hấp phụ} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \text{ x } 100\%$$

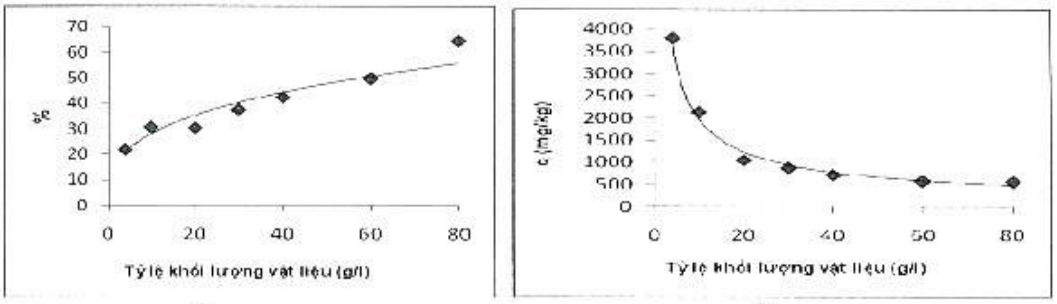
Trong đó: C_o: Nồng độ ban đầu của ion kim loại trong dung dịch; C_t: Nồng độ còn lại của ion kim loại trong dung dịch sau khi hấp phụ tại thời điểm t

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát hấp phụ dạng mẻ: sự phụ thuộc khối lượng hạt vật liệu

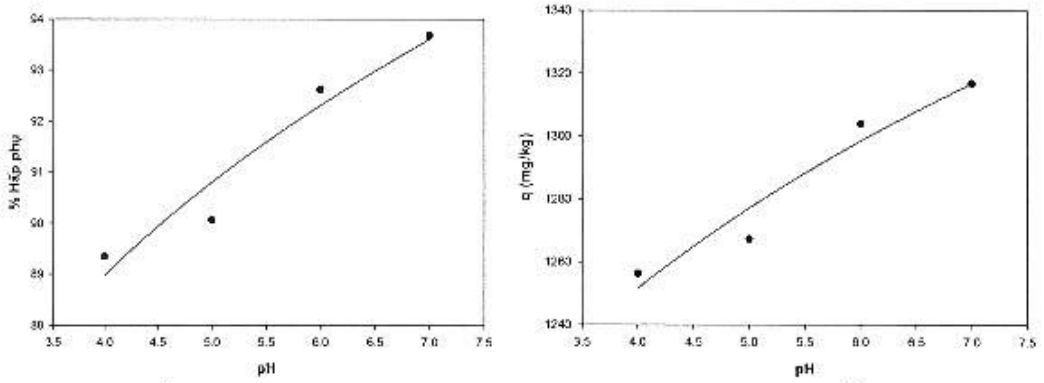
Khảo sát với sự thay đổi khối lượng vật liệu khác nhau với tỷ lệ khối lượng trên thể tích dung dịch lần lượt là: 4; 10; 20; 30; 40; 60; 80g/l. nồng độ ban đầu C_0 của Cu 69,82 mg/l, I = 0,01M $NaNO_3$, tiến hành thí nghiệm với bể lắc trong 24h, trong quá trình lắc kiểm soát pH~6.

Ta nhận thấy phần khả năng hấp phụ tăng khi khối lượng vật liệu tăng. Tuy nhiên từ tỷ lệ khối lượng vật liệu trên thể tích dung dịch chất bị hấp phụ là 60 g/l thì khả năng hấp phụ thay đổi không đáng kể. Vì vậy tỷ lệ khối lượng trên thể tích dung dịch tối ưu cho các thí nghiệm hấp phụ được chọn là 40 (g/l).



a) b)

Hình 4. *a) Mối liên hệ giữa phần trăm hấp phụ Cu và khối lượng vật liệu. b) Mối liên hệ giữa dung lượng hấp phụ Cu và khối lượng vật liệu.*



a) b)

Hình 5. *a) Mối liên hệ giữa phần trăm hấp phụ Cu và pH; b) Mối liên hệ giữa dung lượng hấp phụ Cu và pH.*

2. Khảo sát hấp phụ dạng mẻ: ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cu

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cu của vật liệu OBYQ, sử dụng 1g vật liệu OBYQ tương ứng với tỷ lệ khối lượng vật liệu trên thể tích dung dịch là 40g/l, nồng độ ban đầu C_o của Cu 42,25 mg/l, I = 0,01M $NaNO_3$, chỉnh pH dung dịch về các mức pH_i 4, 5, 6, 7. Lắc trong 24h, trong quá trình lắc kiểm soát pH~ pH_i.

Ta nhận thấy khi pH = 6 thì khả năng xử lý Cu có xu hướng bão hòa (tức là đồ thị nằm ngang). Với ảnh hưởng của pH, thì khi pH tăng còn có sự tạo phức hydroxo của Cu, nên hấp phụ sẽ còn tăng chứ chưa có "xu hướng bão hòa". Vì sự tạo phức này khác với bản chất hấp phụ của Cu ở những pH thấp, cho nên nếu chọn pH=6 là pH tối ưu để tránh ảnh hưởng của quá trình tạo phức hydroxo.

3. Khảo sát hấp phụ dạng mẻ: ảnh hưởng của hàm lượng Cu đến khả năng hấp phụ Cu

Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng Cu được tiến hành với 1 g vật liệu tương ứng với tỷ lệ khối lượng vật liệu trên thể tích dung dịch là 40 g/l, dung dịch Cu với các mức nồng độ ban đầu C_o khác nhau, chỉnh pH dung dịch về các mức pH_i = 6, lắc trong 24h, trong quá trình lắc kiểm soát pH=6.

Khi nồng độ ban đầu của Cu đạt 416,20 ppm thì dung lượng hấp phụ Cu của vật liệu thay đổi không đáng kể (đồ thị có dạng nằm ngang). Đây chính là điểm bão hòa hấp phụ của vật liệu.

4. Hấp phụ cột với Cu của hạt vật liệu hạt OBYQ

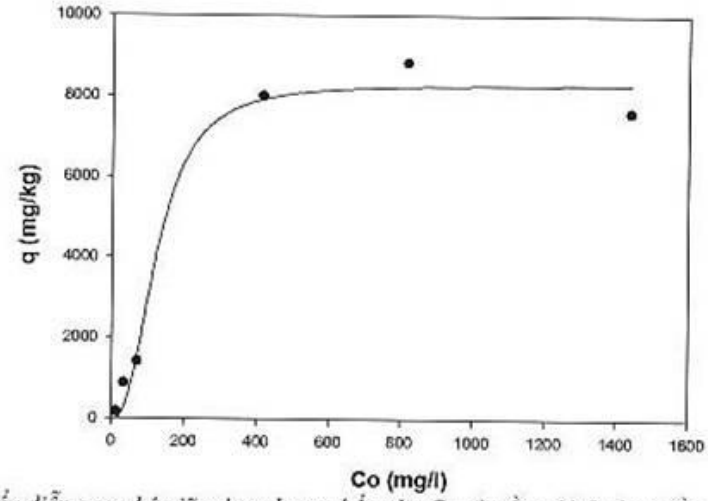
Đường cong hấp phụ được xác định bởi tỉ số C_e/C_o, (trong đó C_e là nồng độ đầu ra của dung dịch Cu sau khi chảy qua cột hấp phụ, C_o là nồng độ ban đầu khi chưa chảy qua cột hấp phụ) và tổng thể tích dung dịch Cu chảy qua cột hấp phụ của hạt vật liệu OBYQ và được biểu diễn ở Hình 7. Nồng độ ban đầu C_o của Cu có giá trị là 10,72 mg/l gấp 5,36 lần mức độ cho phép theo QCVN 24:2009/BTNMT.

Khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ trong thí nghiệm cột giảm dần theo thời gian, ban đầu hấp phụ của Cu lên đến 60-90% (C_e/C_o = 0,4-0,1) với tổng thể tích dung dịch Cu chảy qua cột hấp phụ của hạt vật liệu OBYQ khoảng 20 lít sau khoảng thời gian là 7 ngày, sau đó giảm xuống khoảng 10% (C_e/C_o = 0,9) với tổng thể tích dung dịch Cu chảy qua hạt vật liệu khoảng 73 lít sau khoảng thời gian là 28 ngày, pH của các dung dịch biến đổi theo chiều giảm dần từ 9,2 xuống 6. Các nhóm chức hydroxyl (OH^-) một phần giảm đi do rửa trôi, phần khác do hấp phụ các Cu trên bề mặt hạt vật liệu [4, 5, 8] là nguyên nhân khiến pH giảm dần theo thời gian, đồng thời hấp phụ Cu giảm dần theo thời gian. Hấp phụ Cu trong thí nghiệm hấp phụ dạng cột của hạt vật liệu OBYQ chiếm dần các vị trí hấp phụ trên bề mặt hạt vật liệu OBYQ khiến khả năng hấp phụ của hạt vật liệu này giảm dần theo thời gian, tương ứng với tổng thể tích dung dịch Cu tăng dần. Sự chiếm giữ các vị trí trên bề mặt hạt vật liệu có nghĩa là tăng dần các cation Cu^{2+} trên bề mặt hạt vật liệu và đẩy cũng là nguyên nhân khiến pH giảm dần theo thời gian.

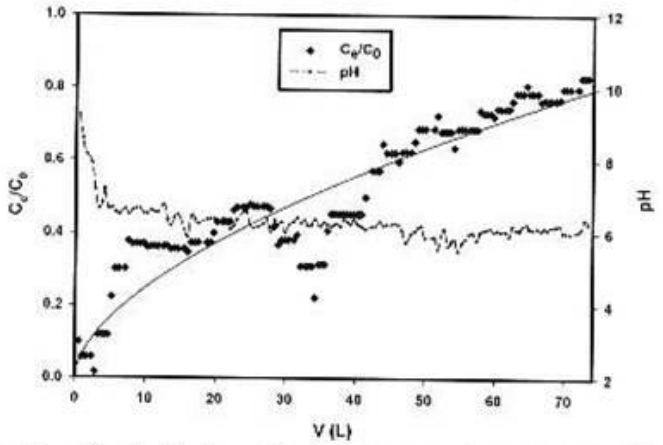
Các kết quả trên cũng cho thấy khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ là rất tốt với khả năng hấp phụ cao và duy trì trong nhiều ngày (28 ngày) với chỉ một lượng nhỏ hạt vật liệu 0,05 kg.

Nồng độ đầu ra C_e của Cu trong thí nghiệm hấp phụ dạng cột của hạt vật liệu OBYQ dao động 1,07-8,89 mg/l. Vì vậy, để xử lý ô nhiễm nước thải có nồng độ xấp xỉ 10 mg/l, khuyến nghị hệ thống xử lý nước thải nên lắp đặt 2 bậc cột hấp phụ hạt vật liệu OBYQ, với hệ thống 2 bậc cột này thì nước thải đầu ra sau xử lý sẽ đạt tiêu chuẩn cho phép là nhỏ hơn 2 mg/l (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước

thải công nghiệp QCVN 24:2009/BTNMT). Các kết quả ứng dụng thực tế của hạt vật liệu OBYQ dưới đây trong việc xử lý ô nhiễm kim loại nặng tại Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương cũng đã được kiểm chứng và cho thấy tính ứng dụng cao.



Hình 6. *Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa dung lượng hấp phụ Cu và nồng độ Cu ban đầu của dung dịch.*



Hình 7. *Kết quả thí nghiệm hấp phụ Cu dạng cột của hạt vật liệu OBYQ (V(l) là thể tích tại thời điểm t và có tổng thể tích $V_t = V_1 + V_2 + ... + V_{t-1}$).*

6. Kết quả đánh giá khả năng ứng dụng của vật liệu OBYQ trên hệ thống xử lý nước thải

Theo dõi chất lượng nước thải sau xử lý bằng vật liệu hấp phụ OBYQ trên dây chuyền công nghệ của hệ thống xử lý hiện có tại Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương - Bộ Y tế, nhóm nghiên cứu có một số nhận xét, đánh giá như sau:

Với các chế độ công nghệ của hệ thống thiết bị xử lý nước thải phòng thí nghiệm đang vận hành tại Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương việc thay thế than hoạt tính oxy hoá bằng vật liệu OBYQ cũng không làm ảnh hưởng đến kết quả chất lượng nước thải sau xử lý. Nồng độ các chỉ tiêu phân tích trong mẫu nước thải sau xử lý luôn đạt tiêu chuẩn thải loại B, theo QCVN 24:2009/BTNMT (Bảng 3).

Các kết quả này cho thấy vật liệu OBYQ xử lý ô nhiễm kim loại nặng không thua kém than hoạt tính và cũng rất phù hợp với các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.

Bảng 3. **Khả năng xử lý các ion kim loại trong nước thải của vật liệu hấp phụ OBYQ**

TT	Ngày, tháng, năm	Hiệu quả xử lý các kim loại Cu trên OBYQ (%)	ΣM_e (mg)
1	15/7/2010	97,77	541
2	01/8/2010	97,22	531
3	20/8/2010	96,71	512
4	06/9/2010	92	497
5	20/9/2010	90,62	479
6	04/10/2010	86,36	453
7	19/10/2010	84,61	417
8	01/11/2010	75	372

Độ bền cơ học, độ bền hoá học... của vật liệu OBYQ khá tốt, không làm ảnh hưởng đến các chế độ công nghệ của hệ thống xử lý hiện có.

Đối với nước thải phòng thí nghiệm do chứa nhiều các dung môi hữu cơ, nên quá trình phân hủy kị khí thường kèm theo sự tạo thành các hợp chất sunfua và mecaptan. Sự có mặt của ion S^{2-} trong nước thải thường gây ra các hợp chất sunfua có màu đen trên bề mặt vật liệu OBYQ, sau một thời gian hoạt động vật liệu OBYQ bị chuyển thành màu nâu xám đến đen. Các kết tủa dạng sunfua phần nào cũng gây ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ tiếp theo.

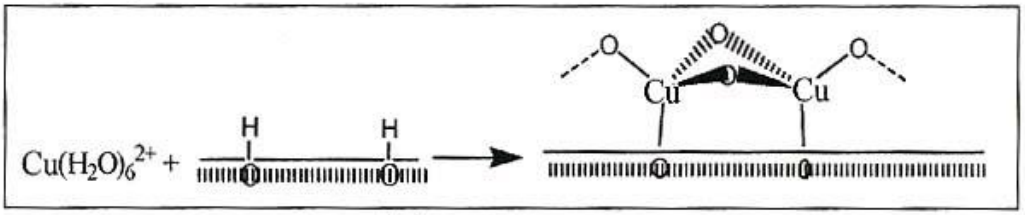
7. Lý giải cơ chế hấp phụ Cu của hạt OBYQ

James A. Davis and James O. Leckis (1978) [7] đã xác định được là ion Cu hấp phụ trên oxyt $Fe_2O_3 .H_2O$ tạo ra phức [SO^- - Cu^{2+}] và [SO^- - $CuOH^+$] tùy theo độ pH của dung dịch. Có thể đưa ra cơ chế phản ứng hấp phụ ion Cu^{2+} trên tâm hấp phụ Fe trong hạt OBYQ như sau:

Với Cu^{2+} $SOH + Cu^{2+} \Leftrightarrow [SO^- - Cu^{2+}] + H^+$

Với $CuOH^+$ $SOH + Cu^{2+} \Leftrightarrow [SO^- - CuOH^+] + 2H^+$

Trong đó SOH là tâm hấp phụ bề mặt không bị ion hóa trên Fe có trong hạt OBYQ.



Hình 8. *Mô hình cơ chế hấp phụ ion Cu trên khoáng sét trong hạt OBYQ.*

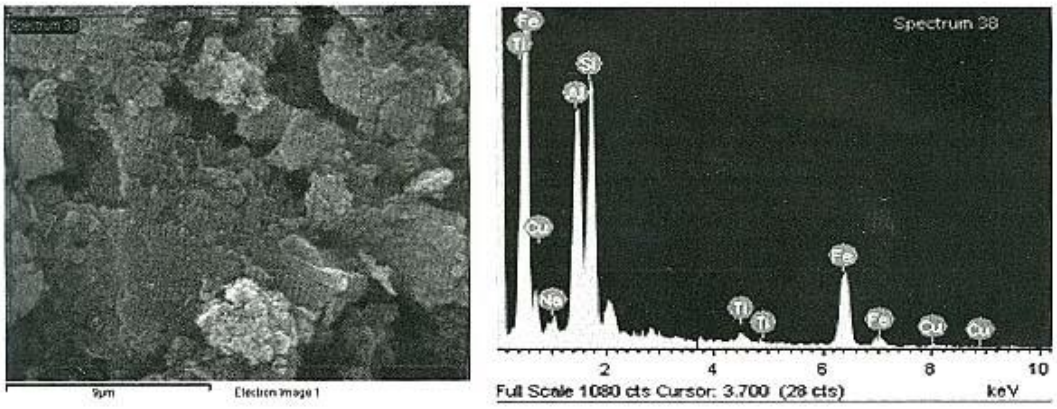
Theo bảng thành phần các chất trong hạt OBYQ là: 9-11% goethit, 6-8% montmorillonit, 15-17% kaolinit... Trong goethit có nguyên tử Fe là trung tâm hấp phụ, trong kaolinit nguyên tử Al là trung tâm hấp phụ, còn trong montmorillonit có các nhóm OH trên bề mặt.

8. Kết quả phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Tiến hành phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) tại Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương cho hạt vật liệu OBYQ sau khi tiến hành các thí nghiệm hấp phụ Cu với nồng độ ban đầu là 50 mM. Kết quả phân tích này dùng để kiểm chứng khả

năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ (Hình 9).

Kết quả phân tích phổ EDS-FeSEM cho thấy rõ các nguyên tử Fe (32%) và Al (19%) chiếm thành phần lớn trong vật liệu OBYQ sau khi tiến hành thí nghiệm hấp phụ (Bảng 4). Kết quả phân tích phổ EDS-FeSEM cũng cho thấy sự xuất hiện của nguyên tố Cu trong vật liệu OBYQ sau khi kết thúc thí nghiệm hấp phụ (Hình 9).



Hình 9. *Ảnh phổ EDS-FeSEM phân tích hạt OBYQ hấp phụ Cu.*

Bảng 4. **Tỉ phần các nguyên tố trong vật liệu OBYQ hấp phụ Cu**

Nguyên tố	% nguyên tử
Ti	19
Fe	32
Al	19
Si	25
Cu	3
Na	2
Tổng	100

V. KẾT LUẬN

Đá ong Bình Yên, Sơn Tây với các hàm lượng Al_2O_3 (23,63%), Fe_2O_3 (29,07%) cao, có chứa nhiều khoáng vật có ích cho việc hấp phụ các kim loại nặng. Mẫu đá ong Bình Yên có diện tích bề mặt riêng BET tương đối cao (154,64 m^2/g), vì vậy đá ong Bình Yên là vật liệu có khả năng hấp phụ các kim loại nặng.

Kết quả phổ XRD của hạt vật liệu hấp phụ OBYQ (sản phẩm chế tạo từ đá ong Bình Yên, Sơn Tây) cho thấy OBYQ với các khoáng vật chính bao gồm goethit (9-11%), hematit (12-14%), montmorilonit (6-8%), illit (9-11%), kaolinit (16-18%),... là các khoáng vật có ích cho việc hấp phụ kim loại nặng.

Thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ khảo sát sự phụ thuộc vào thời gian cho thấy dung lượng hấp phụ tăng theo thời gian và gần đạt đến trạng thái bão hòa sau 24h. Thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ khảo sát sự phụ thuộc khối lượng vật liệu chỉ ra được tỷ lệ khối lượng trên thể tích dung dịch tối ưu cho các thí nghiệm hấp phụ được chọn là 40 g/l. Thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Cu đến khả năng hấp phụ Cu cho thấy việc tăng hàm lượng Cu làm tăng dung lương hấp phụ và đạt đến trạng thái bão hòa khi tăng nồng độ hơn 400 ppm.

Vật liệu OBYQ có khả năng hấp phụ Cu cao (7692 mg/kg) và duy trì trong thời gian dài chỉ với một lượng nhỏ 0,05 kg hạt OBYQ. Điều này chứng tỏ khả năng ứng dụng tốt của hạt vật liệu OBYQ trong xử lý ô nhiễm kim loại nặng bằng phương pháp hấp phụ dạng cột. Các kết quả ứng dụng thực tế của hạt vật liệu OBYQ trong

việc xử lý ô nhiễm kim loại nặng tại Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương cũng đã được kiểm chứng và cho thấy tính ứng dụng cao.

Các kết quả phân tích EDS cũng chỉ ra được khả năng hấp phụ Cu của hạt vật liệu OBYQ là khá tốt.

VĂN LIỆU

1. Caroline L., Peacock and David M., Sherman, 2004. Copper (II) sorption onto goethite, hematite and lepidocrocite: A surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 12, pp. 2623-2637.*

2. Chen and Li., 2010. Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. *Journal of Colloid and Interface Science 347, 277-281.*

3. Doãn Đình Hùng, Nguyễn Trung Minh, 2011. Nghiên cứu hấp phụ Cu(II) dạng cột của hạt vật liệu OBYQ chế tạo từ đuôi thải quặng bauxit Bảo Lộc. *TC Các Khoa học về Trái đất, 33/3ĐB:591-598. Hà Nội.*

4. Donald L., Sparks., 2003. Environmental Soil Chemistry, Second Edition. *Academic Press.*

5. Donald Langmuir, 1997. Aqueous Environmental Geochemistry. *Prentice-Hall, Inc.*

6. Hulya Genc-Fuhrmana, Henrik Bregnhoj, David McConchie., 2005. Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research 39 2944-2954.*

7. James A., Davis And James O., Leckis., 1978. Surface Properties of Amorphous Iron Oxyhydroxide and Adsorption of Metal Ions. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. *67, No. 1, October 15, 1978.*

8. Michael E. Essington, 2004. Soil and water chemistry. *CRC Press.*

9. Nguyen Duc Chuy, Nguyen Trung Minh, 2008. the first result of study on Cu(II) adsorption on Phuoc Long basalt, Vietnam. *J. of Science of HNUE. Natural Sci., Vol.53, No5, pp. 73-80.*

10. Nguyen Duc Chuy, Nguyen Trung Minh, 2008. The first result of study on Zn (II) adsorption on Phuoc Long basalt, Vietnam. Journal of science of HNUE. Natural Sci., 2008, Vol.53, №5, pp. *73-80. ISSN 0868-3719.*

11. Nguyễn Trung Minh, 2011. Hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ bauxit bảo Lộc và định hướng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải. *TC Các Khoa học về Trái đất, T.33/2:231-237, 6/2011. ISSN 0886-7187. Hà Nội.*

12. Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Đức Chuy, 2008. Khả năng hấp phụ arsen (III và V) của laterit đá ong Hà Tây. *TC Các khoa học về Trái đất, 30/4:12-2008, tr. 363-368. Hà Nội.*

13. Nguyễn Trung Minh và nnk, 2009. Kết quả bước đầu xác định điểm điện tích không của bazan Phước Long, Tây Nguyên bằng phương pháp đo pH. *TC Địa chất, A/313:47-55. Hà Nội.*

14. Nguyễn Trung Minh, và nnk, 2010. Bùn đỏ bauxit Tây Nguyên: Vật liệu xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải. *TC Địa chất, A/320:227-235. Số đặc biệt kỷ niệm 65 năm ngày truyền thống ngành Địa chất Việt Nam. Hà Nội.*

15. Nguyen Trung Minh, và nnk. 2010. Uptake capacity of Zn^{2+} by natural Vietnamese basalt and their applycation

for wastewater treatment. Advances in Geosciences. Vol. 23: *Hydrological Science (2010). Pp. 323-340. ISSN: 1680-7340, ISSN: 1680-7359.*

16. Nguyễn Văn Phổ, 1990. Vàng biểu sinh trong laterit và các kiểu vỏ phong hoá khác ở Việt Nam. *Địa chất và Khoáng sản. Tập 3. Hà Nội.*

17. Péter Sipos, Tibor Németh, Viktória Kovács Kis, Ilona Mohai, 2008. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. 2008. *Chemosphere 73, 461-469.*

18. Phạm Văn An, 1995. Vỏ phong hóa nhiệt đới ẩm Việt Nam và đánh giá tiềm năng khoáng sản có liên quan. *Đề tài KT-01-08. Hà Nội.*

19. Shinwoo Lee, Paul R. Anderson, 2005. EXAFS study of Cu sorption mechanisms on hydrous ferric oxide over extended reaction time. *Journal of Colloid and Interface Science 286, 82-89.*

20. T. Ennil Kose, Nese Ozturk. 2008. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: *Column sorption - elution studies. Journal of Hazardous Materials 152, 744-749.*

SUMMARY

Studying of Cu adsorption of particulate material produced from Binh Yên laterite

Nguyễn Trung Minh, Doãn Đình Hùng

In this study, we present the results of sorption capacity of Cu on OBYQ (Bình Yên modified-granular laterite, Sơn Tây, Hà Nội). XRF result showed that Al_2O_3 and Fe_2O_3 are major components for Binh Yen laterite (OBY). Also, OBY has high BET surface area, suggest that OBY could be the effective sorbent for sorption heavy metal. XRD result indicated that OBYQ from OBY is composed of goethite, hematite, illite, kaolinite,... minerals, which are effective for heavy metal removal in environments. Batch sorption of Cu on the Bình Yên modified-granular laterite (OBYQ) show that the sorption capacity increases with incresing Cu concentration in solution, and the saturation sorption is reached when the Cu concentration in solution is higher than 400ppm; Sorption of Cu on OBYQ (0.05 kg) by column experiment showed that the sorption decrease with increasing time during the sorption experiment (as well as increasing volume of output solution), ratio of output solution concentration (Cc) per input solution concentration (C_o) is C_c/C_o = 0.1-0.9 (sorption from 10 to 90 %) with volume of output Cu solution is 73L, after 28 days. pH of output solution decrease with increasing sorption time from 9.2 to 5.35.