

## MỘT SỐ TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ BAZAN, ĐÁ ONG

Nguyễn Thị Kim Thường<sup>1</sup>, Nguyễn Trung Minh<sup>2,\*</sup>, Doãn Đình Hùng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

<sup>2</sup>Bảo tàng Thiên nhiên Việt Nam, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

<sup>3</sup>Viện Địa chất, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

\*Email: [nttminh@vast.ac.vn](mailto:nttminh@vast.ac.vn)

Đến Tòa soạn: 13/1/2012; Chấp nhận đăng: 15/8/2013

### TÓM TẮT

Với mục đích chế tạo hạt vật liệu từ bazan, đá ong và chất phụ gia để hấp phụ kim loại nặng và asen trong nước. Thành phần khoáng vật có mặt trong hạt vật liệu được phân tích bằng phương pháp XRD, cấu trúc của các khoáng vật được nghiên cứu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), sự phân bố của các nguyên tử có trong vật liệu được xác định bằng phương pháp EDS- FeSEM. Kết quả cho thấy trong hạt vật liệu có các nguyên tử Fe, Al là những tâm hấp phụ các kim loại và As. Các điều kiện tối ưu để hấp phụ As(III), As(V): pH = 6,0 đối với As(III) và pH = 5,0 đối với As(V), thời gian hấp phụ là 28 giờ đối với As(III) và 24 giờ đối với As(V), tỉ lệ giữa khối lượng vật liệu trên thể tích nước cần xử lí là 40 g/l, riêng đối với vật liệu BVNQ cho hấp phụ As(V) là 20/l, dung lượng hấp phụ cực đại của 3 vật liệu đối với As(III) trong khoảng 1200 ÷ 1330 g/kg, dung lượng hấp phụ của As(V) của BVNQ là 4090 g/kg, của OBYQ là 2270 g/kg và BOS là 1750 g/kg. Khả năng hấp phụ của As(V) cao hơn As(III) và vật liệu BVNQ có khả năng hấp phụ As tốt nhất. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ asen đối 3 vật liệu phù hợp với kết quả đo diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và ảnh chụp TEM, SEM. Với các đặc tính hóa lí về khả năng hấp phụ As của 3 vật liệu trên, có thể triển khai để xử lí nước thải ô nhiễm trong thực tế.

*Từ khóa:* xử lí nhiễm asen, hạt vật liệu hấp phụ chế tạo từ nguyên liệu khoáng tự nhiên như bazan, đá ong.

### 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, việc nghiên cứu chế tạo được những vật liệu hấp phụ có khả năng xử lí môi trường là cần thiết, có ý nghĩa khoa học. Tuy nhiên, vật liệu đó có ý nghĩa thực tế không? có triển khai áp dụng được không? Khả năng sản xuất vật liệu và phạm vi ứng dụng như thế nào là rất quan trọng. Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu được đối với các nguyên liệu khoáng tự nhiên như bazan, đá ong (Hà Tây, Thanh Hóa, Bình Yên) ở dạng bột thấy rằng chúng là những nguyên liệu có khả năng hấp phụ được các ion kim loại như Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Cr và As [1], hơn nữa nguồn nguyên liệu sẵn có ở Việt Nam đã được nghiên cứu chế tạo các vật liệu dạng hạt [6, 7].

Vật liệu dạng hạt có ưu điểm là tính ứng dụng cao, nước xử lý trong không có màu như ở dạng bột, vật liệu có thể hoạt hóa, trộn với các chất phụ gia để tăng khả năng hấp phụ và dễ thiết kế các hệ thống xử lý cho các đối tượng khác nhau. Chính vì vậy, chúng tôi đã nghiên cứu lựa chọn các điều kiện chế tạo ra các hạt vật liệu xử lý nước trên cơ sở các nguyên liệu khoáng bazan, đá ong kèm với các chất phụ gia khác và được kí hiệu là BVNQ, OBYQ, BOS. Các yếu tố vật lý, hóa lý ảnh hưởng đến khả năng tạo hạt và khả năng xử lý kim loại nặng và asen đã được khảo sát. Trong bài báo này, đề cập đến một số đặc tính hóa lý của vật liệu, khả năng xử lý asen và cơ chế của quá trình đó.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu

- Hạt vật liệu hấp phụ BVNQ được chế tạo từ bazan - bùn đỏ Bảo Lộc, Lâm Đồng với chất phụ gia là thủy tinh lỏng nung ở nhiệt độ 350 °C – 400 °C.

- Hạt vật liệu hấp phụ OBYQ được chế tạo từ mẫu đá ong Bình Yên và phụ gia là thủy tinh lỏng nung ở nhiệt độ 350 °C – 400 °C.

- Hạt vật liệu hấp phụ BOS được chế tạo từ hỗn hợp của 50 % bazan bùn đỏ Bảo Lộc, Lâm Đồng và 50 % đá ong Bình Yên với phụ gia là thủy tinh lỏng và nung ở nhiệt độ 350 °C - 400 °C.

### 2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng để phân tích các thành phần khoáng vật của hạt vật liệu, được tiến hành trên thiết bị XRD-SIEMENS D5005 của trường Đại học Khoa học tự nhiên.

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) [5] và EDS-FSEM được đo trên máy SEM S-4800 Hitachi của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Phương pháp kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được chụp trên máy EM 1010 - Jeol với hiệu điện thế 100 kV của Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương.

Phương pháp phân tích hấp thụ nguyên tử (AAS): Hàm lượng As(III), As(V) trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử trên máy PerkinElmer Analyze 800 của Trung tâm phân tích thí nghiệm Địa chất.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Thành phần khoáng vật và diện tích bề mặt riêng của các hạt vật liệu

Các vật liệu sau khi tạo hạt được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X để biết thành phần của các khoáng vật chính có khả năng hấp phụ các kim loại nặng và As. Kết quả phân tích các thành phần khoáng vật được trình bày trong bảng 1.

Từ kết quả phân tích thành phần khoáng vật cho thấy, BVNQ gồm các khoáng vật geothite (7 – 9 %), hematit (15 – 17 %), kaolinit (16 – 18 %) chiếm thành phần lớn trong vật liệu BVNQ và đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ. OBYQ gồm các khoáng vật gotit (9 - 11 %), hematite (12 – 14 %), montmorilonit (6 – 8 %), kaolinit (15 – 17 %) chiếm thành phần lớn trong các vật liệu OBYQ và đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ. BOS gồm gotit (11 – 16 %),

hematit (14 – 18 %), kaolinit (18 – 21 %) chiếm thành phần lớn trong các vật liệu BOS và đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ. Như vậy, sau khi tạo hạt thì các khoáng vật có khả năng hấp phụ vẫn chiếm ưu thế, là cơ sở để giải thích các quá trình hấp phụ có thể xảy ra.

Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần khoáng vật của hạt vật liệu.

Khoáng vật	Khoảng hàm lượng (%)		
	BVNQ	OBYQ	BOS
Gotit	7-9	9-11	11-16
Hematit	15-17	12-14	14-18
Maghetit	4-6	-	ít
Montmorilonit	4-6	6-8	3-5
Illit	9-11	10-12	9-11
Kaolinit	16-18	15-17	18-21
Clorit	5-7	5-7	5-7
Thạch anh	3-5	4-6	3-5
Felspat	5-7	ít	5-7
Khoáng vật khác	Pyrophyllit, amphibol, gibbsite, vô định hình	Amphibol, gibbsit, vô định hình	Boehmit, ilmenit, gibbsite, vô định hình

Diện tích bề mặt của các hạt vật liệu OBYQ, BVNQ, BOS được thực hiện tại Phòng thí nghiệm trọng điểm- Viện Hóa công nghiệp Việt Nam. Kết quả được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Kết quả đo diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng của hạt vật liệu.

KHM	Diện tích bề mặt m <sup>2</sup> /g (BET)	Thể tích lỗ rỗng cm <sup>3</sup> /g (BET)	Kích thước lỗ rỗng trung bình (A <sup>0</sup> )
OBYQ	35,70	0,000274	203,69
BVNQ	105,35	0,361100	137,11
BOS	59,01	0,005448	203,54

Dựa vào kết quả đo diện tích bề mặt đối với 3 vật liệu thấy rằng, BVNQ có diện tích bề mặt và thể tích lỗ rỗng lớn hơn OBYQ và BOS nên khả năng hấp phụ sẽ cao hơn. Kết quả cụ thể về khả năng hấp phụ của 3 vật liệu sẽ được nghiên cứu trong phần sau.

### 3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ As của BVNQ, OBYQ và BOS

Khả năng hấp phụ As của hạt vật liệu phụ thuộc vào môi trường, thời gian hấp phụ, lượng vật liệu và hàm lượng As có mặt trong dung dịch đó. Sau khi khảo sát các yếu tố đó ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ As(III), As(V) của 3 vật liệu chế tạo, các kết quả tối ưu được trình bày tóm tắt trong bảng 3.

Bảng 3. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ As của vật liệu BVNQ.

Nguyên tố bị hấp phụ	pH	Tỉ lệ vật liệu/Vdd (g/L)	Thời gian hấp phụ (giờ)	$q_{\max}$ (mg/kg)	Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ tương ứng
As(III)	6	40	28	1200	Freundlich và Langmuir
As(V)	5	20	24	4090	Freundlich

Bảng 4. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ As của vật liệu BOS

Nguyên tố bị hấp phụ	pH	Tỉ lệ vật liệu/Vdd (g/L)	Thời gian hấp phụ (giờ)	$q_{\max}$ (mg/kg)	Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ tương ứng
As(III)	5	40	28	1390	Freundlich và Langmuir
As(V)	5	40	28	2270	Freundlich

Bảng 5. Các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ As của vật liệu OBYQ.

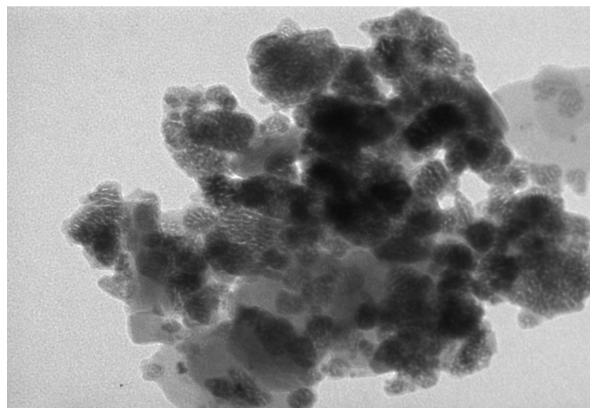
Nguyên tố bị hấp phụ	pH	Tỉ lệ vật liệu/Vdd (g/L)	Thời gian hấp phụ (giờ)	$q_{\max}$ (mg/kg)	Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ tương ứng
As(III)	6	40	28	1330	Freundlich và Langmuir
As(V)	5	40	24	1750	Freundlich

Dựa vào kết quả bảng 3, bảng 4, bảng 5 cho thấy: pH thích hợp để hấp phụ As(III) là 6,0; hấp phụ As(V) là 5,0; thời gian hấp phụ để hiệu suất hấp phụ đạt cực đại đối với As(III) là 28 giờ, đối với As(V) là 24 giờ. Vật liệu BVNQ hấp phụ As tốt nhất, dung lượng hấp phụ As(V) là 4090 mgAs(V)/kg, cao gấp 2 lần so với OBYQ và BOS và lượng vật liệu cần để xử lí 20g/l, trong khi đó OBYQ và BOS là 40g/l, khả năng hấp phụ As(III) của 3 vật liệu là tương đương nhau, thấp hơn nhiều so với As(V). Kết quả này phù hợp với kết quả đo diện tích bề mặt riêng của vật liệu (BET). Với các kết quả thu được như vậy, trong thực tế thì việc thêm các chất oxy hóa vào mẫu để oxy hóa As(III) lên As(V) là cần thiết để tăng khả năng hấp phụ, tiết kiệm thời gian và lượng vật liệu cho vào. Phương trình hấp phụ theo kiểu Freundlich và Langmuir, dung lượng hấp phụ As(V) cao hơn so với các vật liệu bauxite và goethite đã được công bố [2, 4].

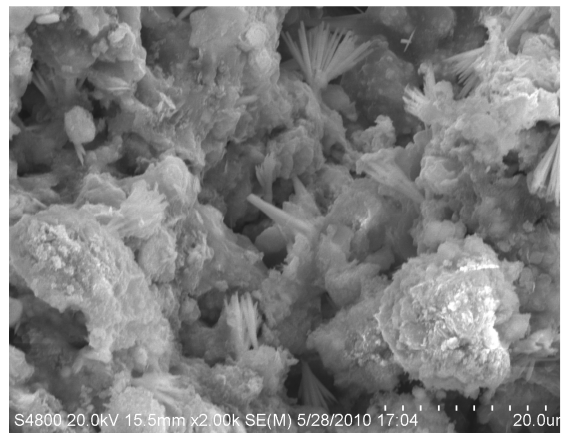
### 3.3. Xác định cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Để hiểu được rõ hơn về đặc tính của vật liệu, hình ảnh của các khoáng vật có mặt trong vật liệu như thế nào, đâu là tâm hấp phụ của các hạt vật liệu, chúng tôi đã tiến hành chụp ảnh TEM,

SEM và EDS - FeSEM cho 3 vật liệu chế tạo được. Đối với hạt vật liệu BVNQ, kết quả được trình bày trên hình 1, hình 2, hình 3.



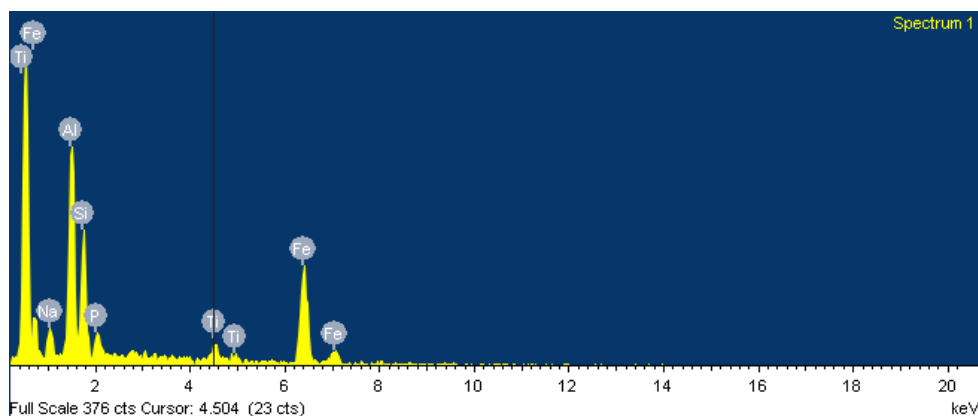
BVNQ\_007  
Print Mag: 104000x @ 51 mm  
3:13:52 p 05/25/10  
TEM Mode: Imaging  
100 nm  
HV=80.0kV  
Direct Mag: 50000x  
EMLab-NIHE



S4800 20.0kV 15.5mm x2.00k SE(M) 5/28/2010 17:04 20.0um  
Hình 2. Ảnh SEM của vật liệu BVNQ.

Hình 1. Ảnh TEM của vật liệu BVNQ.

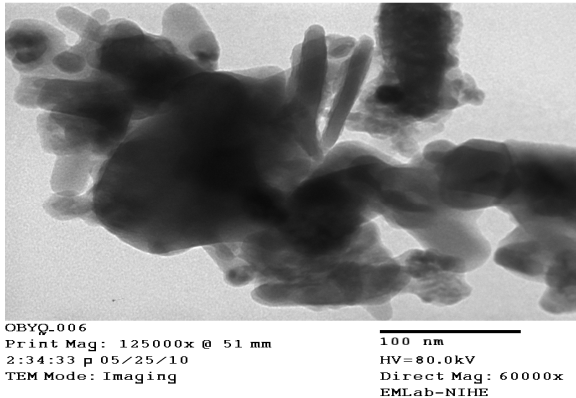
Kết quả phân tích TEM và SEM cho thấy khoáng vật hematit có dạng hình hạt và gotit có hình que, rêu quạt trong vật liệu BVNQ. Điều này dựa trên sự so sánh với các kết quả nghiên cứu của 2 tác giả Chen và Li [3].



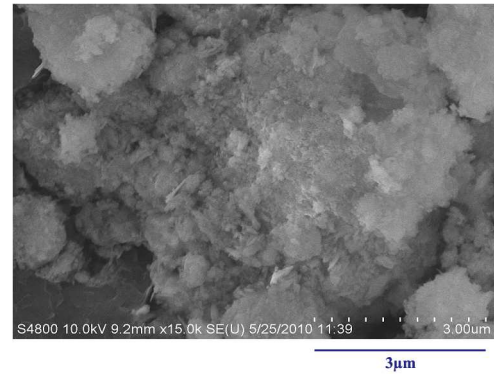
Hình 3. Ảnh phổ EDS-FeSEM phân tích của hạt BVNQ.

Kết quả phân tích phổ EDS-FeSEM (hình 3) cho thấy Fe, Al chiếm thành phần chủ yếu trong vật liệu, hai nguyên tử đó là thành phần chính của khoáng vật gotit, hematit, kaolinit và đó cũng chính là hai tâm hấp phụ của vật liệu (kết quả này phù hợp với kết quả phân tích XRD cho mẫu BVNQ trước khi tiến hành thí nghiệm hấp phụ).

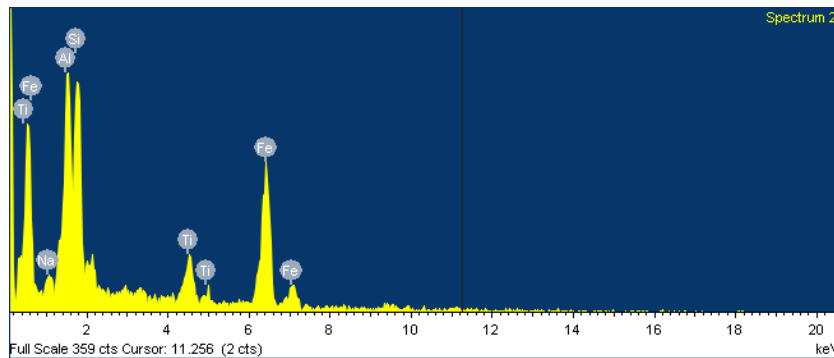
Đối với hạt vật liệu OBYQ, ảnh chụp TEM, SEM và EDS được trình bày hình 4, hình 5 và hình 6.



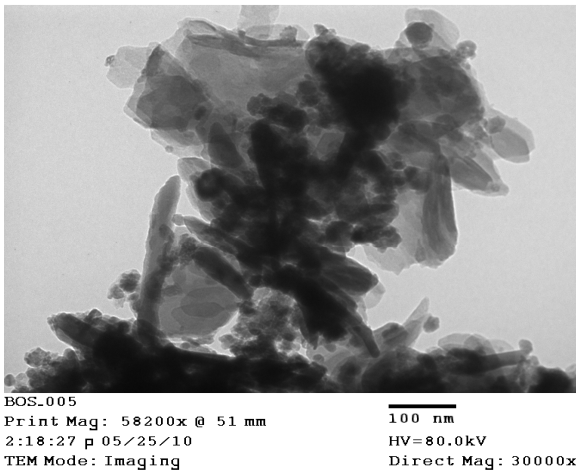
Hình 4. Ảnh TEM của hạt OBVQ.



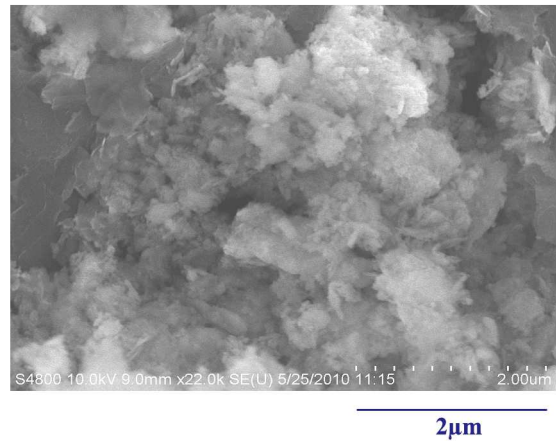
Hình 5. Ảnh chụp SEM của hạt OBVQ.



Hình 6. Ảnh phổ EDS-FeSEM phân tích của hạt OBVQ.



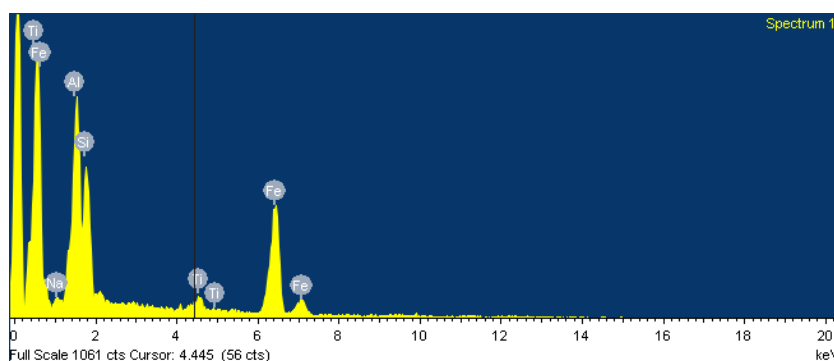
Hình 7. Ảnh chụp TEM cho hạt BOS.



Hình 8. Ảnh chụp SEM cho hạt BOS.

Như đã biết, trong gotit, hematit 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 là tâm hấp phụ. Ảnh phổ EDS-FeSEM phân tích của hạt OBVQ (hình 6) cho thấy, có các nguyên tố Fe, Al, Na, Si, Ti tồn tại trong hạt vật liệu. Điều đó chứng tỏ trong hạt OBVQ ngoài các nguyên tử Fe và Al là tâm hấp phụ còn có nguyên tử Ti cũng là tâm hấp phụ.

Đối với hạt vật liệu BOS, ảnh chụp TEM, SEM và EDS được trình bày hình 7, hình 8 và hình 9.



Hình 9. Ảnh phổ EDS-FeSEM phân tích của hạt BOS.

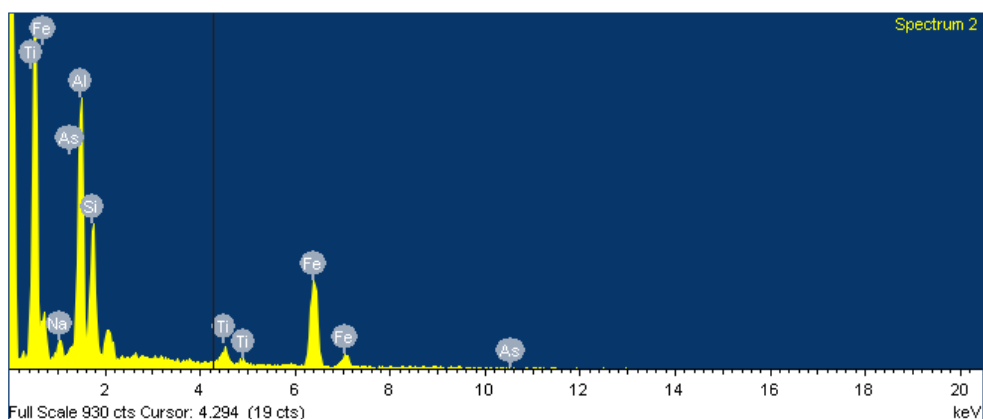
Kết quả phân tích phổ EDS-FeSEM của hạt vật liệu BOS cho thấy rõ các nguyên tử Fe và Al chiếm thành phần chủ yếu trong vật liệu BOS (hình 9). Điều đó chỉ ra goetit, hematit với thành phần chủ yếu là các nguyên tử Fe và kaolinit với thành phần chủ yếu là các nguyên tử Al là tâm hấp phụ.

Như vậy, cả 3 vật liệu chế tạo thì nguyên tử chiếm thành phần chính và là tâm hấp phụ của vật liệu là Fe và Al, các nguyên tử đó có mặt trong các khoáng vật goetit, hematit và kaolinit. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của các vật liệu còn phụ thuộc vào cấu trúc, độ xốp, độ rỗng và diện tích bề mặt của vật liệu. Các đặc tính này được thể hiện qua ảnh chụp TEM, SEM.

So sánh ảnh chụp TEM, SEM của 3 vật liệu BVNQ, OBYQ và BOS thấy rằng:

Vật liệu BVNQ (hình 1): kích thước của các hạt khá đồng đều, dạng hình hạt là khoáng vật hematit, các hạt khá xốp nên khả năng hấp phụ sẽ tốt. Quan sát hình 2, ảnh SEM thấy có các hình que và hình hạt xen kẽ nhau, đó chính là goethite và hematit. Điều này lí giải vì sao BVNQ có khả năng hấp phụ As là cao nhất.

Quan sát hình 4, hình 5, hình 7, hình 8 thấy kích thước của các khoáng vật không đồng đều, chặt xít hơn, không xốp như hạt BVNQ nên khả năng loại As của hai vật liệu này thấp hơn BVNQ. Kết quả này trùng khớp với kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của ba vật liệu đối với As(III), As(V).



Hình 10. Ảnh phổ EDS-FeSEM phân tích của hạt BVNQ hấp phụ As(III).

Các kết quả chụp phổ EDS sau khi hấp phụ kim loại nặng như Pb, Cd, Cu, Zn, As(III) đều thấy xuất hiện vạch các kim loại đó trên phổ, các kim loại đó chiếm 2 – 3 % tổng hàm lượng các nguyên tố xuất hiện vạch. Kết quả đó chứng minh các kim loại đã bị hấp phụ và giữ trên vật liệu hấp phụ. Hình 10 là một ví dụ về ảnh phổ EDS-FeSEM của hạt BVNQ hấp phụ As(III).

Dựa vào phổ EDS - FeSEM tính được hàm lượng As(III) dạng nguyên tử chiếm 2% tổng hàm lượng nguyên tử xuất hiện vạch. Kết quả đã khẳng định As(III) bị hấp phụ trên vật liệu BVNQ.

#### 4. KẾT LUẬN

Các hạt vật liệu BVNQ, OBYQ, BOS chế tạo đã được nghiên cứu một cách khá chi tiết về các thành phần khoáng vật, các đặc tính hóa lí và khả năng hấp phụ As. Kết quả nghiên cứu thấy rằng, vật liệu BVNQ có diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ rỗng lớn hơn OBYQ, BOS, kích thước của các khoáng vật hematit, goetit khá đồng đều và xốp, khả năng hấp phụ As(V) của BVNQ là cao hơn so với OBYQ, BOS.

Như vậy, hạt vật liệu được chế tạo từ bazan- bùn đỏ với chất phụ gia là thủy tinh lỏng nung ở nhiệt độ 350 °C – 400 °C có khả năng hấp phụ As cao. Kết quả nghiên cứu này có ý nghĩa quan trọng, đáng khích lệ vì bùn đỏ đang là bài toán khó, cần được giải quyết để khắc phục vấn đề môi trường trong khu vực khai thác bauxit ở Tây Nguyên.

*Lời cảm ơn.* Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Chương trình Khoa học công nghệ trọng điểm nhà nước.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Đức Chuy - Khả năng hấp phụ arsen (III và V) của laterit đá ong Hà Tây, Tạp chí Các khoa học về Trái đất **30** (4) (2008) 363-368.
2. Bhakat P. B., Gupta A. K., Ayoob S., Kundu S. - Investigations on As(V) kemoval by modified calcined bauxite, Colloids and Surfaces A: Physicochem **281** (2006) 237-245.
3. Chen Y. H, Li F. A. - Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nano-photocatalysts, Journal of Colloid and Interface Science **347** (2010) 277–281.
4. Lakshminathiraj P., Narasimhan B. R. V., Prabhakar S., Raju G. B. - Adsorption of arsenate on synthetic goethite from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials **136** (2006) 281-287.
5. Goldstein J., Newbury D. E., Joy D. C., Lyman C. E., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L., Michael J. R. - Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, Springer; 3rd edition, 2003.
6. Nguyễn Văn Hoàng - Preliminary evaluation of water supply capacity and environmental problems in Tay Nguyen 1996-2000 socio-economic development, Proceedings of the 2005 Geoengineering Conference, Hanoi, 2005.
7. Nguyễn Văn Hoà, Nguyễn Quang Bách, Trần Quang Vinh, Đỗ Mạnh Hùng, Vũ Anh Tuấn - Nghiên cứu lựa chọn vật liệu và công nghệ tạo hạt chất hấp phụ nhằm loại bỏ asen trong nước sinh hoạt, Báo cáo khoa học - Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần 4, 2007.



## ABSTRACT

### SOME CHARACTERISTICS OF THE ADSORPTION MATERIALS MANUFACTURED FROM NATURAL BASALT AND LATERITE

Nguyen Thi Kim Thuong<sup>1</sup>, Nguyen Trung Minh<sup>2,\*</sup>, Doan Dinh Hung<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Faculty of Chemistry - University of Science, Vietnam National University, Hanoi*

<sup>2</sup>*Vietnam National Museum of Nature, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

<sup>3</sup>*Institute of Geological Sciences, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi*

\*Email: [nttminh@vast.ac.vn](mailto:nttminh@vast.ac.vn)

For the purpose of manufacturing adsorptive material particles (BVNQ, OBYQ and BOS) from natural sources such as basalt, laterite to adsorb heavy metals and arsenic in water was studied. The composition of mineral particles was analyzed by XRD method, the structure of the minerals studied by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), the distribution of atoms in the material are determined by EDS-FeSEM. Results show that adsorptive material particles containing Fe, Al are the arsenic adsorption center.

The optimal conditions for arsenic adsorption: pH = 6 for As (III) and pH = 5 for As (V), adsorption time is 28 hours for As (III) and 24 hours for As (V), the ratio between the material particles: treatment water is 40 g/l, particularly for BVNQ materials for adsorption As (V) is 20 g/l, maximum arsenite adsorption capacity is from 1200 to 1330 mg As(III)/kg, maximum arsenate adsorption capacity of BVNQ is 4090 mg/kg, OBYQ is 2270mg/kg and BOS is 1750mg/kg. Adsorption ability of As(V) is higher As(III) and BVNQ material adsorption arsenic is the best. Research results of arsenic adsorption capability for 3 material in accordance with the results of measuring surface area, pore volume and TEM, SEM. With physical chemistry properties of adsorption materials above, it can be used for waste water treatment.

*Keywords:* arsenic treatment, adsorption materials manufactured from natural basalt and laterite.