

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP SÉT CHỐNG NHÔM VÀ KHẢO SÁT SỰ HẤP PHỤ ION Cd^{2+} CỦA CHÚNG TRONG NƯỚC

Trương Đình Đức^{1*}, Nguyễn Văn Bằng¹

¹Trường Đại học Kinh tế Quốc dân

²Khoa Hóa học, Trường DHSP Hà Nội 2

Đền Tòa soạn 16-9-2010

Abstract

Di Linh clay was used for pillaring in the present study after refining. Aluminum pillared clay (Al-PILC) was prepared by contacting of aluminum pillaring agent and Na-montmorillonite (MONT-Na) aqueous suspension with different ratios. The obtained materials were characterized by XRD, IR, DTA-TGA, SEM, BET and ²⁷Al-MAS-NMR methods. The increase in d_{001} of basal spacing was as expected since the pillaring causes an expansion in the interlayer distance. SEM method is used to probe the change in morphological features of MONT-Na and Al-PILC. The surface morphology of MONT-Na is different from that of Al-PILC. The MONT-Na appears as corn flake like crystals, revealing its extremely fine platy structure. After pillaring, clay has become more porous. This porous appearance probably occurs due to the pillars formed between the interfaces of clay sheets as a result of pillaring and the reduction in certain amorphous phase originally associated with the MONT-Na. Removal of Cd^{2+} from aqueous solution by adsorption using Al-PILCs was investigated at different pH values. The experiment results showed that 7.5 Al-PILC is the best choice for removal of Cd^{2+} from water before re-use.

Keywords: Adsorption, heavy metallic ions, contaminant.

1. MỞ ĐẦU

Kim loại nặng có thể được tích tụ trong cơ thể con người và động thực vật qua chuỗi thức ăn và khác với các chất độc hữu cơ, chúng không có khả năng bị loại bỏ bằng con đường phân hủy sinh học. Cd^{2+} là ion kim loại nặng gây nên ô nhiễm môi trường nước. Các nguồn nước thải chủ yếu chứa Cd^{2+} bao gồm nước thải của các quá trình khai khoáng, các nhà máy mạ và luyện kim... Kim loại này có độc tính cao, sự có mặt của chúng trong nguồn nước sẽ dẫn đến sự tích tụ trong các sinh vật sống gây tác hại xấu đến sức khỏe của con người cũng như các loài động, thực vật khác. Do đó, nước thải có chứa các ion Cd^{2+} cần phải được xử lý để làm giảm thiểu nồng độ các ion kim loại trước khi thải trở lại môi trường. Các phương pháp truyền thống để loại bỏ hoặc thu hồi các kim loại nặng từ nước thải công nghiệp bao gồm các quá trình kết tủa, trao đổi ion, điện phân, hấp phụ trên cacbon hoạt tính... [1 - 4]. Mặc dù thực tế có rất nhiều kỹ thuật đã được sử dụng, mỗi kỹ thuật lại có những hạn chế riêng. Đối với phương pháp kết tủa và phương pháp oxi hóa khử, kim loại nặng không những rất khó được thu hồi trên diện rộng mà còn phát sinh quá trình ô nhiễm thứ cấp, trong khi đó giá thành cao là vấn đề chính của phương pháp như trao đổi ion, phương

pháp tách bằng màng và phương pháp hấp phụ bằng cacbon hoạt tính.

Do đó, sự hấp phụ các ion kim loại nặng trên các vật liệu hấp phụ rẻ tiền như khoáng sét là một sự lựa chọn rất hấp dẫn về mặt kinh tế. Khoáng sét rất phổ biến, giá thành rẻ, có bề mặt mang điện tích âm trong khi diện tích bề mặt tương đối lớn rất phù hợp làm vật liệu hấp phụ các cation kim loại. Ở Việt Nam, có rất nhiều loại khoáng sét phân bố ở các vùng miền khác nhau: Cao lanh (Lào Cai, Yên Bái, Phú Thọ, Quảng Ninh, Lâm Đồng...), bentonit (Bình Thuận, Thanh Hóa, Lâm Đồng)... Chúng tôi đã sử dụng bentonit Di Linh (Lâm Đồng) trong các thí nghiệm của nghiên cứu này.

2. THỰC NGHIỆM

Khoáng bentonite Di Linh được tinh chế theo quy trình đã được công bố của cùng nhóm tác giả [5-7]. Bentonite sau khi được tinh chế có thành phần chủ yếu là Na-Montmorillonit (MONT-Na). Dung dịch ion Keggin được chế tạo như ở công trình [5 - 7]. Sau đó, cho dung dịch huyền phù MONT-Na vào dung dịch ion Keggin theo các tỷ lệ được tính trước để thu được các vật liệu sét chống nhôm (Alumium Pillared Clay – Al-PICL) có hàm lượng nhôm khác nhau. Sau khi lọc, sấy và nung ở 300°C trong 4 giờ,

chúng tôi đã thu được các vật liệu xAl-PICL (với x = 2,5; 5,0; 7,5 và 10,0 mmol Al/gam sét).

Các vật liệu thu được được đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp vật lý. Phương pháp pháp nhiễu xạ tia X được thực hiện trên thiết bị D501 BRUKER SIEMENS Đức ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$). Phân tích nhiệt vi sai trên thiết bị SETARAM TG-DTA 92 (tốc độ gia nhiệt $5^\circ/\text{phút}$, chén đựng mẫu Pt, khí quyển không khí). Phân tích phổ hồng ngoại được ghi trên thiết bị Nicolet Magna IR 760. Phương pháp hiển vi điện tử quét được thực hiện trên thiết bị JEOS JSM - 5410 LV. Tính chất xốp của các vật liệu thu được được xác định bằng phương pháp hấp phụ và giải hấp nitơ ở nhiệt độ thấp (-196°C) tại Trung tâm Hoá dầu và vật liệu xúc tác, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội. Dung dịch ion Keggin và 5,0Al-PICL được xác định sự có mặt của Al^{td} (Al tứ diện) và Al^{bd} (Al bát diện) bằng phương pháp cộng

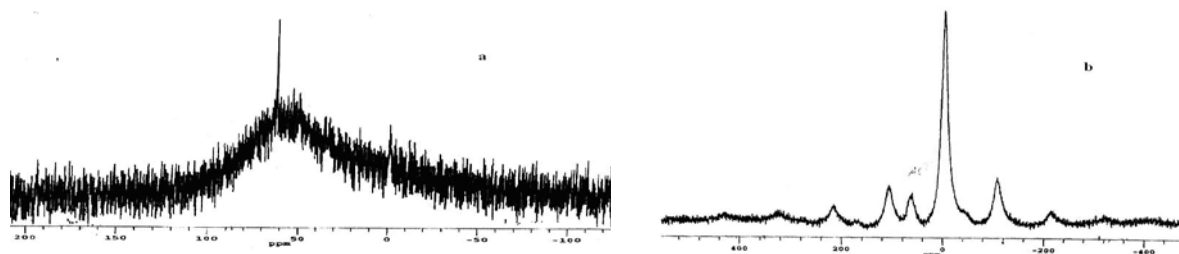
hưởng từ hạt nhân ($^{27}\text{Al-MAS-NMR}$) trên thiết bị CMX 360 (Thụy Điển).

Sau khi tổng hợp các vật liệu, chúng tôi đã tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} của các vật liệu điều chế được tại pH khác nhau. Trong mỗi trường hợp, chúng tôi đã dùng 1,0 gam sét cho 100 ml dung dịch Cd^{2+} nồng độ 300 ppm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các phương pháp phân tích vật lý

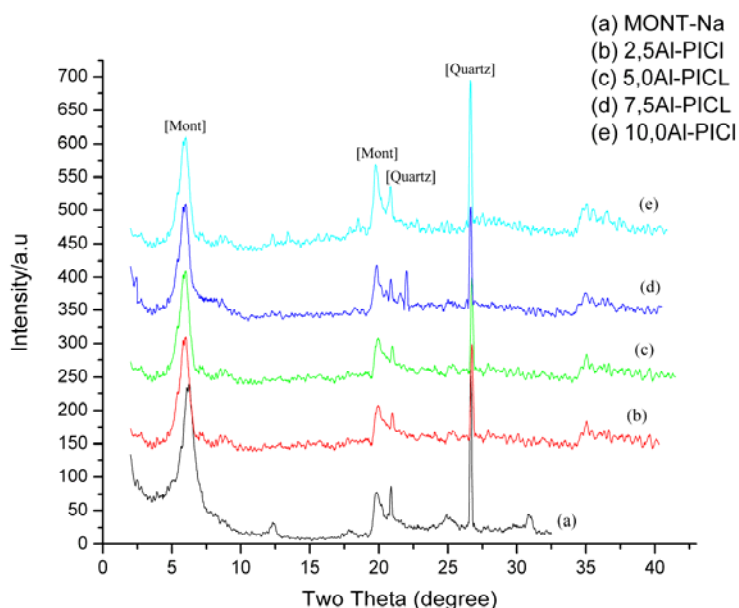
Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của ion Keggin và mẫu 5,0Al-PICL được trình bày trên hình 1. Hai đỉnh pic được quan sát thấy trên hình 1. Đỉnh thứ nhất tại 0ppm được cho là của Al^{bd} [8, 9] và đỉnh thứ hai tại 66,14 ppm đóng góp bởi Al^{td} [8].



Hình 1: Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của ion Keggin (a) và mẫu 5,0Al-PICL (b)

Giản đồ nhiễu xạ tia X của các sét đã được xử lý (hình 2) cho thấy rằng thành phần chính của Bentonite là montmorillonite. Các tạp khoáng Fe_2O_3 đã bị loại gần hết không thấy xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ. Một phần quartz xuất hiện trên giản đồ nhiễu xạ với tỷ lệ rất nhỏ. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X,

d_{001} của MONT-Na là 1,295 nm. Khi xen kẽ các ion Keggin vào, khoảng không gian cơ sở giữa các lớp sét tăng lên rõ rệt (bảng 1). Như vậy, từ kết quả của giản đồ nhiễu xạ tia X, có thể kết luận rằng khoảng cách giữa các lớp sét tăng mạnh sau khi thực hiện quá trình chổng.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu MONT-Na và xAl-PICL (với x = 2,5; 5,0; 7,5 và 10,0)

Chúng tôi đã ghi phổ hồng ngoại của các vật liệu thu được: MONT-Na và xAl-PICL. Kết quả được tóm tắt trong bảng 1. Từ bảng 1 cho thấy các vật liệu MONT-Na, xAl-PICL có khả năng hấp thụ nước tốt. Dải hấp thụ tại 3427 - 3469 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm OH trong nước bị hấp thụ. Tất cả các vật liệu đều chứa nhóm OH cấu trúc và liên kết Si-O của lớp

sét với băng hấp thụ ở vùng từ 1634 - 1659 cm^{-1} . Dải hấp thụ tại 1032 - 1035 cm^{-1} tương ứng được xem là dao động bất đối xứng của liên kết Si-O-Si của Bentonite. Dải hấp phụ từ 720 đến 839 cm^{-1} đặc trưng nhất cho quartz và dải hấp phụ 423 - 528 cm^{-1} được xem là dao động của liên kết O-Si-O.

Bảng 1: Các vùng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại, d_{001} và diện tích BET của các vật liệu MONT-Na, Al-PICLs

Vật liệu	Nhóm cấu trúc							Diện tích BET, m^2/g	d_{001} , nm
	H-OH	OH (cấu trúc)	Si-O	Si-O-Al ^{bd}	Si-O-Mg ^{bd}	Al ^{bd} -OH	Mg ^{bd} -OH		
MONT-Na	3427	1639	1032	-	-	913,8	792,6	40,09	1,295
2,5Al-PICL	3444,2	1650	1034	525,5	469,6	910,8	792,3	118,71	1,825
5,0 Al-PICL	3421	1639	1034	527,5	468,6	918,5	792,6	184,32	1,854
7,5 Al-PICL	3443,8	1649,6	1035,1	525,4	469,4	919,0	796,4	203,3	1,912
10,0Al-PICL	3469	1640,1	1035,1	528,2	469,1	910,8	755,5	167,57	1,873

Diện tích BET của các vật liệu tăng lên trong quá trình chống (bảng 1). Diện tích BET tăng lên khi tăng giá trị của x và đạt giá trị lớn nhất khi x = 7,5 sau đó diện tích giảm khi x = 10,0.

3.2. Quá trình hấp thụ ion Cd^{2+}

Hấp phụ là quá trình các nguyên tử, phân tử hay ion riêng biệt khuếch tán từ trong thể tích đến và tích tụ trên bề mặt của vật liệu hấp phụ. Hấp phụ trên bề mặt có nguyên nhân chính là do lực liên kết giữa các nguyên tử, phân tử hay ion riêng biệt với bề mặt. Các lực này phần lớn có nguồn gốc là do lực tương tác tĩnh điện. Các ion kim loại này (M^{2+}) có thể được hấp phụ trên các vị trí trống trên bề mặt, được ký hiệu là $\equiv\text{SOH}$, ở đây S có thể là các nguyên tử Si hay Al trong thành phần sét. Đối với quá trình này, các vị trí cầu nối trên bề mặt có thể tương tác với các cation trong dung dịch như được trình bày ở các phương trình sau:



Đối với các bề mặt có điện tích âm ($\equiv\text{SO}^-$), quá trình hấp phụ ở đây chính là quá trình trao đổi với cation:



Đối với các ion kim loại nặng, pH của dung dịch

là một thông số rất quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Trong báo cáo này, quá trình hấp phụ của ion Cd^{2+} lên các vật liệu tổng hợp được nghiên cứu trong dải pH từ 2,5 đến 5,0 với lượng chất hấp phụ là 1 g sét/100 ml dung dịch Cd^{2+} nồng độ 300 ppm tại nhiệt độ phòng. Sự hấp phụ của mỗi mẫu đều tăng khi pH của dung dịch tăng đến 5,0. Những thí nghiệm hấp phụ ở các pH lớn hơn 5,0 không được thực hiện vì ở pH lớn hơn 5,0 có thể các ion Cd^{2+} sẽ bị thủy phân.

Hàm lượng ion kim loại Cd^{2+} bị hấp phụ tăng khi pH của dung dịch tăng mà không có vết kết tủa của $\text{Cd}(\text{OH})_2$ (hình 3). Điều này được khẳng định thông qua mẫu trắng đối chứng không có chất hấp phụ. Khi pH nhỏ hơn 6,0, hàm lượng hấp phụ của Cd^{2+} là thấp và tăng chậm với sự tăng dần độ pH. Điều này có thể được giải thích là do ở các pH đó, nồng độ của ion H^+ cao hơn gấp nhiều lần so với nồng độ của ion Cd^{2+} , ion Cd^{2+} rất khó để có thể tạo liên kết trên bề mặt sét do sự cạnh tranh với các ion H^+ .

Sự hấp thụ của ion Cd^{2+} xảy ra rất nhanh trong 30 phút đầu tiên và sau đó tăng chậm đến 36 giờ thời điểm đạt đến cân bằng hấp phụ. Điều này có thể được giải thích là do tại thời điểm ban đầu các trung tâm hoạt động nằm trên bề mặt của các vật liệu hấp phụ còn trống, sau thời gian số lượng các trung tâm hoạt động giảm và tốc độ hấp phụ phụ thuộc nhiều hơn vào tốc độ chuyển dịch của các ion Cd^{2+} từ pha thể tích đến các trung tâm hoạt động còn lại.

4. KẾT LUẬN

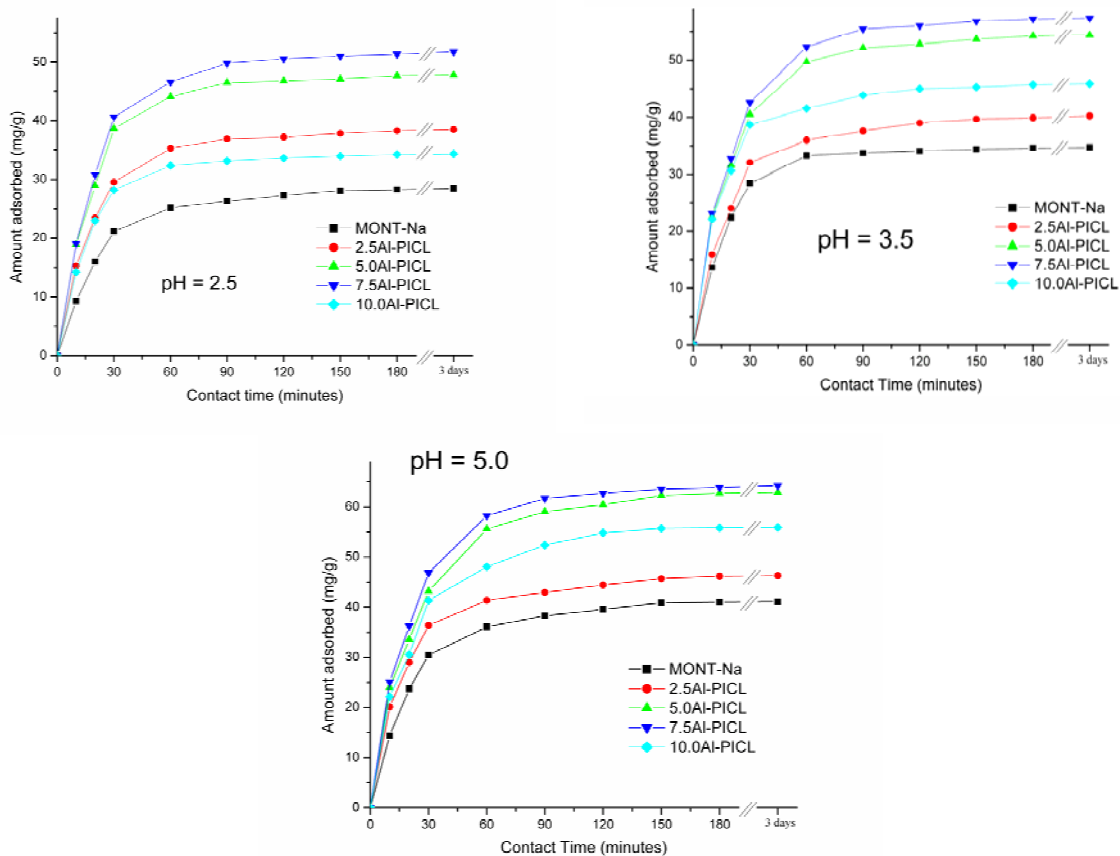
- Đã chống các lớp sét MONT-Na bằng polyoxocation nhôm (ion Keggin) với các tỷ lệ mol

khác nhau và thu được xAl-PICL (với x = 2,5; 5,0; 7,5 và 10,0).

- Đã đặc trưng cấu trúc của vật liệu thu được bằng các phương pháp vật lý: ^{27}Al -MAS-NMR, XRD, SEM, IR, DTA-TGA, BET... Kết quả của phương pháp ^{27}Al -MAS-NMR đã chứng minh quá trình điều chế thành công ion Keggin. Kết quả của các phương pháp vật lý còn lại đã chứng minh quá trình tổng hợp thành công sét chống nhôm, sét chống nhôm thu được có diện tích bề mặt cao hơn rất nhiều

so với vật liệu mont-Na ban đầu.

- Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ của các vật liệu thu được (MONT-Na và xAl-PICL) với ion kim loại Cd^{2+} ở các pH khác nhau. Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy vật liệu 7,5Al-PICL có khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} tốt nhất tại pH = 5,0. Kết quả nghiên cứu này cho thấy rằng có thể sử dụng các nguồn nguyên liệu bentonit rẻ tiền, phổ biến ở Việt Nam biến tính dùng để xử lý nước thải có chứa các ion kim loại nặng trước khi thải ra môi trường.



Hình 3: Sự thay đổi hàm lượng hấp phụ của Cd^{2+} hấp phụ trên 1 đơn vị vật liệu theo thời gian tại các pH khác nhau

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. M. M. Matlock, B. S. Howerton, K. R. Henke, D. A. Atwood. *J. Hazard. Mater.*, 82, 55 - 63 (2001).
2. I. H. Lee, Y. C. Kuan, J. M. Chern. *J. Hazard. Mater.*, 138, 549 - 559 (2006).
3. H. J. Fan, P. R. Anderson. *Sep. Purif. Technol.*, 45, 61 - 67 (2005).
4. D. L. Guerra, V. P. Lemosb, R. S. Angélica, C. Airoidi. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 322, 79 - 86 (2008).
5. Le Thanh Sơn, Trương Đình Đức, Nguyễn Văn Bằng, Đào Duy Tung, Hoa Hữu Thu. *Proceedings of IWAMN-2009 (Hanoi-Vietnam)*, p. 22 (2009).
6. Hoa Hữu Thu, Trương Đình Đức, Phạm Thị Mai Phương, Nguyễn Thị Thu Hương, Nguyễn Văn Bằng, Bùi Đức Mạnh. *Proceedings Hội nghị xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần V-Hải Phòng*, Nxb. Đại học Sư phạm, 835 - 843 (2009).
7. Trương Đình Đức, Nguyễn Văn Bằng, Lục Quang Tấn, Hoa Hữu Thu. *Tạp chí Khoa học - Trường ĐHSP Hà Nội II, Hà Nội*, số 06, 87 - 94 (2009).
8. A. Schutz, W. E. E. Stone, G. Pongélet, J. J. Fripiat. *Clay Clay Minerals*, 35, 251 (1987).
9. T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. L. Landau, R. H. Raythatha. *J. Mol. Catal.*, 27, 195 (1984).

Liên hệ: **Trương Đình Đức**

Trường Đại học Kinh tế Quốc dân
207, đường Giải Phóng – Hai Bà Trưng – Hà Nội