

## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION CU(II), ZN(II), PB(II) CỦA THAN Bùn HOẠT HÓA BẰNG DUNG DỊCH HCl

*Trần Mạnh Lục, Lê Thị Hồng Dương\**

### TÓM TẮT

Mẫu than bùn lấy từ vùng Liên Chiểu - Đà Nẵng được hoạt hóa bằng dung dịch HCl. Mẫu than bùn sau hoạt hóa với kích thước hạt  $\leq 0.5\text{mm}$  được sử dụng làm vật liệu hấp phụ các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  trong dung dịch nước ở nhiệt độ phòng. Trong điều kiện hấp phụ bề có khuấy thì thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với  $\text{Cu}^{2+}$  là 90 phút,  $\text{Pb}^{2+}$  là 70 phút,  $\text{Zn}^{2+}$  là 60 phút; pH = 5 đối với cả 3 ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ . Tải trọng hấp phụ cực đại của  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  và giá trị lần lượt là:  $q_{\max}(\text{Pb}^{2+}) = 12,84$  (mg/g);  $q_{\max}(\text{Cu}^{2+}) = 7,12$  (mg/g).  $q_{\max}(\text{Zn}^{2+}) = 5,46$  (mg/g). Ái lực hấp phụ của  $\text{Cu}^{2+} = 0,066$ ; của  $\text{Pb}^{2+} = 0,075$ ; của  $\text{Zn}^{2+} = 0,048$ . Do ái lực với ion  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  nên khả năng hấp phụ ion kim loại giảm dần theo thứ tự:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Các kết quả thu được cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ của  $\text{M}^{2+}$  lên than bùn hoạt hóa, đồng thời chỉ ra khả năng thuận lợi để sử dụng than bùn vào mục đích tách các ion kim loại nặng khỏi môi trường nước.

**Từ khoá:** than bùn, hấp phụ, môi trường, vật liệu, Langmuir.

### 1. Đặt vấn đề

Khả năng hấp phụ, trao đổi cation của các chất mùn trong than bùn được phát hiện bởi Beczelius. Nhờ đặc tính quý báu này đã giải thích được nhiều hiện tượng không bình thường trong tự nhiên, cũng như làm cho than bùn ngày càng được nghiên cứu, ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp và nông nghiệp [1,2].

Các nghiên cứu của A.Szalay về khả năng hấp phụ  $\text{UO}_2^{2+}$  trong dung dịch loãng của than bùn cho thấy tính qui luật trong những thí nghiệm - đó là phù hợp tốt với lý thuyết của Langmuir về sự hấp phụ. Đường đẳng nhiệt có độ dốc rất lớn phát triển từ nồng độ uran thấp, nhưng sau đó nhanh chóng đạt đến mức độ bão hòa. Quá trình hấp phụ là thuận nghịch [3].

Khi nghiên cứu sử dụng than bùn trong mục đích bảo vệ môi trường, các nhà khoa học ở Mincơ đã cho thấy: ở qui mô công nghiệp, than bùn có thể được sử dụng có hiệu quả để tái sinh nước thải khỏi các ion  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  và các chất phóng xạ. Họ cũng chỉ ra rằng than bùn sau khi xử lý không những là chất hấp phụ tốt với nước thải mà còn là chất hấp thụ chọn lọc các sản phẩm dầu mỏ [4].

### 2. Phương pháp tiến hành

Mẫu than bùn lấy từ vùng Liên Chiểu- Đà Nẵng được hoạt hóa bằng dung dịch axit HCl nồng độ 4M, thời gian 1 giờ; tỉ lệ than bùn/dung dịch HCl = 1(g)/3(ml). Mẫu than bùn sau hoạt hóa có độ ẩm: 19,31%, hàm lượng hữu cơ: 66,02%, hàm lượng tro: 16,56%, diện tích bề mặt:  $0.9331 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.0376 \text{ m}^2/\text{g}$  [5].

Khả năng hấp phụ các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  (kí hiệu chung là  $\text{M}^{2+}$ ) trong dung dịch nước của than bùn hoạt hóa được tiến hành ở điều kiện hấp phụ bề với các yếu tố

ảnh hưởng là thời gian hấp phụ, nồng độ các ion và pH của dung dịch.

Tải trọng hấp phụ cực đại ( $q_{\max}$ ) và ái lực hấp phụ ( $b$ ) của than bùn hoạt hóa đối với các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  được xác định qua việc sử dụng dạng tuyến tính của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_f + \frac{1}{b \cdot q_{\max}}$$

$C_f$ : nồng độ lúc cân bằng

$q$ : tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng.

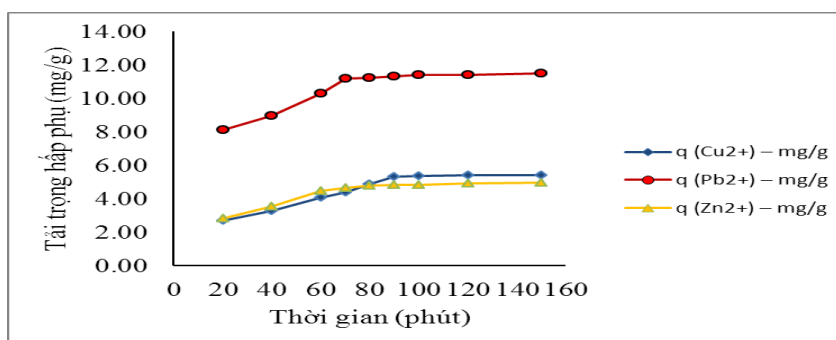
$q_{\max}$ : tải trọng hấp phụ cực đại.

$b$ : ái lực hấp phụ.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

*Điều kiện tiến hành:* than bùn hoạt hóa: 0,5 gam, 50ml dung dịch  $\text{M}^{2+}$  có các nồng độ tương ứng là: 131,20 (mg/l) đối với  $\text{Cu}^{2+}$ , 137,40 (mg/l) đối với  $\text{Pb}^{2+}$  và 117,81 (mg/l) đối với  $\text{Zn}^{2+}$ , pH = 5, thời gian thay đổi từ 20 - 150 phút. Các kết quả được trình bày trên hình 3.1.



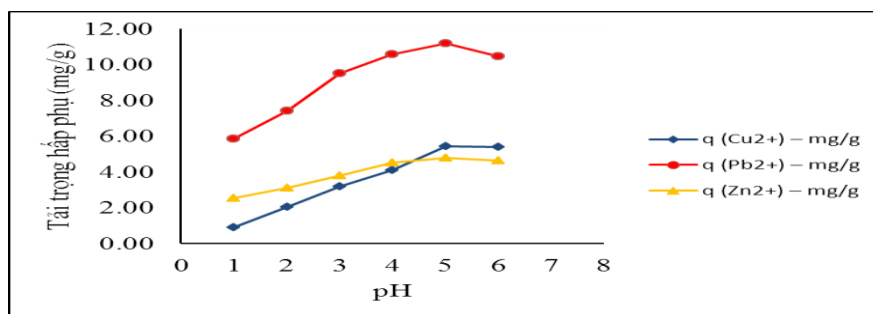
**Hình 3.1.** Tải trọng hấp phụ của ion  $\text{M}^{2+}$  theo thời gian

*Nhận xét:* Từ kết quả chúng tôi thấy tải trọng hấp phụ ion  $\text{M}^{2+}$  tăng theo thời gian. Trong khoảng thời gian đầu thì tải trọng hấp phụ tăng đều. Sau đó trở đi thì tải trọng hấp phụ tăng ít và gần như không đổi. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với  $\text{Cu}^{2+}$  là 90 phút,  $\text{Pb}^{2+}$  là 70 phút,  $\text{Zn}^{2+}$  là 60 phút.

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của các ion khác nhau có thể được giải thích là do khả năng liên kết của các ion loại với các axit có trong than bùn. Khả năng liên kết này bị ảnh hưởng bởi cấu trúc của than bùn sau hoạt hóa và kích thước của các ion kim loại.

#### 3.2. Ảnh hưởng của pH

*Điều kiện tiến hành:* than bùn hoạt hóa: 0,5 gam, 50ml dung dịch  $\text{M}^{2+}$  có các nồng độ tương ứng là: 131,20 (mg/l) đối với  $\text{Cu}^{2+}$ , 137,40 (mg/l) đối với  $\text{Pb}^{2+}$  và 117,81 (mg/l) đối với  $\text{Zn}^{2+}$ , thời gian lần lượt là: 90 phút đối với  $\text{Cu}^{2+}$ , 70 phút đối với  $\text{Pb}^{2+}$ , 60 phút đối với  $\text{Zn}^{2+}$ , pH thay đổi từ 2 - 6. Các kết quả được biểu diễn trên hình 3.2.



**Hình 3.2.** Ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ ion  $M^{2+}$

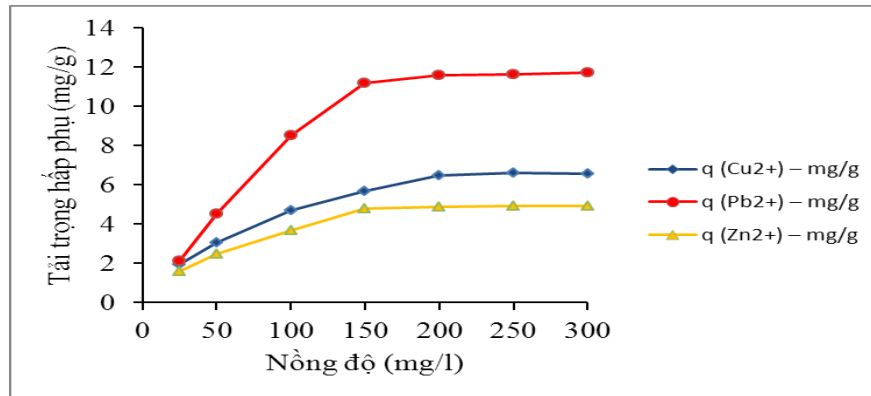
Qua kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ của các ion kim loại có thể thấy: Khả năng hấp phụ ion  $M^{2+}$  của than bùn hoạt hóa phụ thuộc rất lớn vào pH của dung dịch hấp phụ, phù hợp với qui luật chung của quá trình tạo phức giữa các ion kim loại với phối tử thuộc nhóm các axit yếu  $H_nL$ .

+ Ở pH thấp, khả năng hấp phụ của than bùn hoạt hóa không đáng kể, và khả năng đó tăng khi pH của dung dịch hấp phụ tăng từ 3 - 5. Nguyên nhân là do sự kém ổn định của phức chelat tạo thành giữa ion kim loại với các phối tử là các axit humic, axit fulvic (có trong than bùn) ở vùng pH thấp. Mặt khác, các phối tử liên kết chặt chẽ với ion  $H^+$  nên không có hoặc kém có khả năng tương tác phối trí với các ion kim loại. Lúc này phản ứng phối trí giữa ion kim loại với đôi điện tử tự do ở nguyên tử N hay O cạnh tranh với phản ứng proton hóa nhóm amino -  $NH_2$  thành -  $NH_3^+$ . Vì vậy, nồng độ ion  $M^{2+}$  còn lại sau khi hấp phụ càng cao khi pH của dung dịch hấp phụ càng thấp.

+ Tại pH = 5, khả năng hấp phụ của than bùn hoạt hóa là lớn nhất. Khi pH > 5, khả năng hấp phụ giảm. Nguyên nhân là ở pH cao, nhóm amino không bị proton hóa và ion kim loại dễ dàng liên kết với nhóm amino. Mặt khác, ở pH > 5 có sự thủy phân của  $M^{2+}$  trong dung dịch tạo thành các sản phẩm  $M(OH)^+$  và  $M(OH)_2$ .

### 3.3. Ảnh hưởng nồng độ đầu của ion $M^{2+}$

*Điều kiện tiến hành:* than bùn hoạt hóa: 0,5 gam, thể tích dung dịch  $M^{2+}$ : 50ml, thời gian lần lượt là: 90 phút đối với  $Cu^{2+}$ , 70 phút đối với  $Pb^{2+}$ , 60 phút đối với  $Zn^{2+}$ , pH = 5, nồng độ  $M^{2+}$  thay đổi 25mg/l đến 300 (mg/l). Các kết quả được trình bày trên hình 3.3.



**Hình 3.3.** Ảnh hưởng của nồng độ đầu ion  $M^{2+}$  đến tải trọng hấp phụ

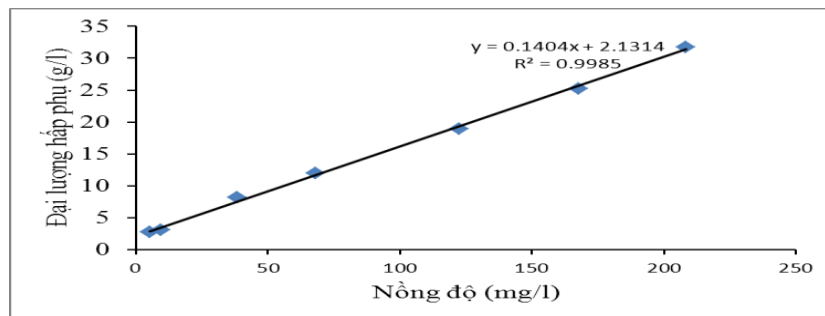
*Nhận xét:* Các kết quả trên hình 3.3 cho thấy tải trọng hấp phụ ion  $M^{2+}$  lên than bùn sau hoạt hóa tăng dần theo chiều tăng của nồng độ đầu của ion kim loại. Ở nồng độ thấp tải trọng hấp phụ tăng tương đối tuyến tính, khi nồng độ tăng lên thì tải trọng hấp phụ tăng chậm và sau đó gần như không đổi vì đã đạt bão hòa.

### 3.4. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại

Từ các đường hấp phụ đẳng nhiệt thu được trên hình 3.1, 3.2, 3.3 cho phép dự đoán có thể dùng phương trình đẳng nhiệt Langmuir để đánh giá quá trình hấp phụ các ion  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  lên than bùn hoạt hóa.

#### 3.4.1. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với $Cu^{2+}$

Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với  $Cu^{2+}$  thể hiện trên hình 3.4.



**Hình 3.4.** Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với  $Cu^{2+}$

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir đối với  $Cu^{2+}$ :  $y = 0,1404x + 2,1314$  (1)

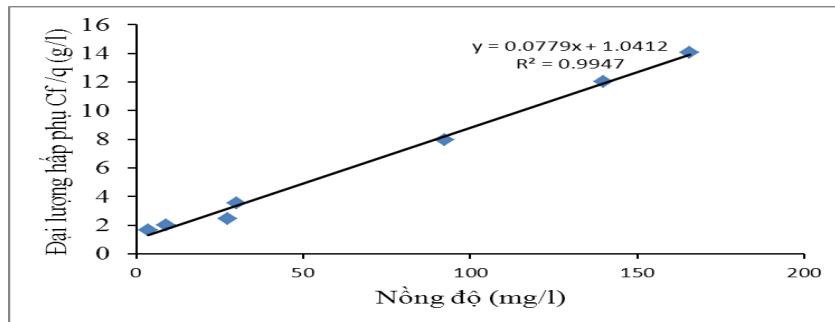
Từ phương trình (1) ta tính được:

$$+ \text{Tải trọng hấp phụ cực đại: } q_{\max(Cu^{2+})} = \frac{1}{0,1404} = 7,12 \text{ (mg/g);}$$

$$+ \text{Ái lực hấp phụ: } b_{(Cu^{2+})} = \frac{1}{7,12 \cdot 2,1314} = 0,066.$$

#### 3.4.2. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với $Pb^{2+}$

Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với  $Pb^{2+}$  thể hiện trên hình 3.5



**Hình 3.5.** Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với  $Pb^{2+}$

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir đối với  $Pb^{2+}$ :  $y = 0,0779x + 1,0412$  (2)

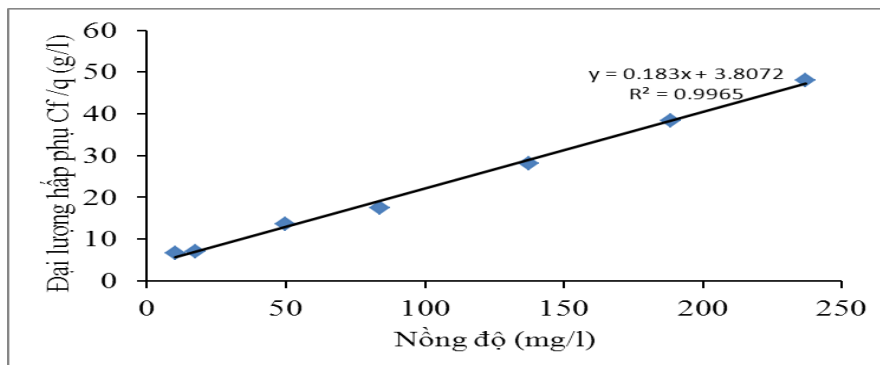
Từ phương trình (2) ta tính được:

$$+ \text{Tải trọng hấp phụ cực đại: } q_{\max (Pb^{2+})} = \frac{1}{0,0779} = 12,84 \text{ (mg/g).}$$

$$+ \text{Ái lực hấp phụ: } b_{(Pb^{2+})} = \frac{1}{12,84 \cdot 1,0412} = 0,075$$

### 3.4.3. Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với $Zn^{2+}$

Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với  $Zn^{2+}$  thể hiện trên hình 3.4.



**Hình 3.6.** Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir đối với  $Zn^{2+}$

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir đối với  $Zn^{2+}$ :  $y = 0,183x + 3,8072$ . (3)

Từ phương trình (3) ta tính được:

$$+ \text{Tải trọng hấp phụ cực đại: } q_{\max (Zn^{2+})} = \frac{1}{0,183} = 5,46 \text{ (mg/g)}$$

$$+ \text{Ái lực hấp phụ: } b_{(Zn^{2+})} = \frac{1}{5,46 \cdot 3,8072} = 0,048$$

**Nhận xét:** tải trọng hấp phụ cực đại của than bùn hoạt hoá đối với  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$  và giá trị lần lượt là:  $q_{\max}(Pb^{2+}) = 12,84$  (mg/g);  $q_{\max}(Cu^{2+}) = 7,12$  (mg/g);  $q_{\max}(Zn^{2+}) = 5,46$  (mg/g)

Giá trị ái lực hấp phụ của  $Cu^{2+} = 0,066$ ; của  $Pb^{2+} = 0,075$ ; của  $Zn^{2+} = 0,048$ . Do ái lực với ion  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$  nên khả năng hấp phụ ion kim loại giảm dần theo thứ tự:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

Có thể giải thích về khả năng hấp phụ các ion kim loại của than bùn hoạt hóa như sau: khả năng hấp phụ phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại. Đối với ion cùng hóa trị như  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  thì ion nào có bán kính lớn hơn sẽ có lớp vỏ hydrat hoá mỏng hơn và như thế sẽ bị hấp phụ mạnh hơn. Ngoài ra, ion  $Pb^{2+}$  rất dễ bị thủy phân, do vậy trong quá trình hấp phụ có một lượng lớn hydroxit chì đã bám trên bề mặt vật liệu hấp phụ.

Từ hệ số tương quan  $R^2$  của phương trình hồi qui đối với  $Cu^{2+} = 0,9985$ , đối với  $Pb^{2+} = 0,9947$  và đối với  $Zn^{2+} = 0,9965$  có thể thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ của  $M^{2+}$  lên than bùn sau hoạt hóa.

#### 4. Kết luận

Việc nghiên cứu sử dụng than bùn hoạt hóa bằng dung dịch HCl làm vật liệu hấp phụ các ion  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  từ dung dịch ở nhiệt độ phòng, trong điều kiện hấp phụ bề, có khuấy trộn thu được các kết quả sau:

1. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với  $Cu^{2+}$  là 90 phút,  $Pb^{2+}$  là 70 phút,  $Zn^{2+}$  là 60 phút.

2. pH thích hợp = 5 đối với cả 3 ion  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .

3. Tải trọng hấp phụ cực đại của than bùn hoạt hóa của  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$  và giá trị cụ thể lần lượt là:  $q_{\max}(Pb^{2+}) = 12,84$  (mg/g);  $q_{\max}(Cu^{2+}) = 7,12$  (mg/g).  $q_{\max}(Zn^{2+}) = 5,46$  (mg/g)

4. Giá trị ái lực hấp phụ của  $Cu^{2+} = 0,066$ ; của  $Pb^{2+} = 0,075$ ; của  $Zn^{2+} = 0,048$ . Do ái lực với ion  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$  nên khả năng hấp phụ ion kim loại giảm dần theo thứ tự:  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ .

Các kết quả thu được thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả khá chính xác sự hấp phụ của  $M^{2+}$  lên than bùn hoạt hóa, đồng thời chỉ ra khả năng thuận lợi để sử dụng than bùn vào mục đích tách các ion kim loại nặng khỏi môi trường nước.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Mười, Trần Nguyên Chính, Đỗ Nguyên Hải, Hoàng Văn Mùa, Phạm Thanh Nga, Đào Châu Thu, (2005), *Giáo trình thổ nhưỡng học*, Nxb Nông Nghiệp, Hà Nội.

- [2] Thân Văn Liên, Đoàn Thị Mơ, Lê Quang Thái, Nguyễn Đình Văn, Ngô Văn Tuyền, Hoàng Bích Ngọc, Đỗ Quý Sơn, Thái Bá Cầu (1997), *Trao đổi ion trong bùn*. Tạp chí Hoá học, T.35(3/1997), Tr.71
- [3] A. Szalay (1974), *Sự tích tụ Uran và các kim loại hiếm khác trong than đá, các phiến thực vật và vai trò của axit humic trong sự làm giàu địa hoá đó*, Stôc khôm.
- [4] PL.Belkevich, AR.Givtova (1979), *Than bùn và những vấn đề bảo vệ môi trường*, NXB Minxơ.
- [5] Trần Mạnh Lục, Lê Thị Hồng Dương (2012), “*Nghiên cứu hoạt hóa than bùn Liên Chiểu - Đà Nẵng bằng dung dịch HCl*”, Tạp chí Khoa học & Giáo dục, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng, số 3, Tr. 30-37.

A STUDY ON THE ACTIVATED PEAT 'S ABSORPTION OF CU(II), ZN(II), PB(II)  
IONS BY HCL SOLUTION

***Tran Manh Luc, Le Thi Hong Duong***

*The University of Da Nang - University of Science and Education*

**ABSTRACT**

The sample taken from the peat source in Lien Chieu - Da Nang was activated by HCl solution. The activated peat sample with the size of the particles  $\leq 0.5\text{mm}$  was used as an absorption material of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ions in water solution at room temperature. In the absorption condition that the tank was stirred and mixed, time to achieve absorption balance was 90 minutes for  $\text{Cu}^{2+}$ , 70 minutes for  $\text{Pb}^{2+}$ , 60 minutes for  $\text{Zn}^{2+}$  and pH was 5 for the 3 ions. Maximum absorption quantity of  $\text{Pb}^{2+} >$  that of  $\text{Cu}^{2+} >$  that of  $\text{Zn}^{2+}$  and the values were:  $q_{\max}(\text{Pb}^{2+}) = 12,84 \text{ (mg/g)}$ ;  $q_{\max}(\text{Cu}^{2+}) = 7,12 \text{ (mg/g)}$ .  $q_{\max}(\text{Zn}^{2+}) = 5,46 \text{ (mg/g)}$ . The absorption affinity of  $\text{Cu}^{2+}$  was 0,066; of  $\text{Pb}^{2+} = 0,075$ ; of  $\text{Zn}^{2+} = 0,048$ . Because the affinity of  $\text{Pb}^{2+}$  ion  $>$  that of  $\text{Cu}^{2+} >$  that of  $\text{Zn}^{2+}$ , the metal's absorption of ions decreases in order :  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . The results that we obtained showed that the Langmuir model described quite accurately the absorption of  $\text{M}^{2+}$  in activated peat. At the same time, it showed the possibility of using activated peat for the purpose of separating heavy metal ions from the water environment.

**Keywords:** peat, absorption, environment, material, Langmuir.

\*Trần Mạnh Lục, email: tranmanhluc1956@gmail.com, Lê Thị Hồng Dương, Khoa hoá , Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng.