

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ ION Cd^{2+} , Pb^{2+} BẰNG SÉT TỔNG HỢP TƯƠNG TỰ HYDROTALCITE

Nguyễn Văn Sức

TÓM TẮT

Hợp chất hydrat của nhôm và magiê (STH) tương tự sét hydrotalcite trong tự nhiên đã được điều chế trong điều kiện phòng thí nghiệm. Phương pháp thí nghiệm gián đoạn đối với STH được nung (từ 100 – 500°C) để hấp phụ Pb và Cd. Các kết quả thu được cho thấy ở pH từ 5 đến 8, thời gian cân bằng hấp phụ đạt được khoảng 40 phút và dung lượng hấp phụ lớn hơn 98 % đối với cả hai nguyên tố Pb và Cd. Khi nhiệt độ nung bắt đầu từ 300°C trở lên, STH hấp phụ rất mạnh hai cation của Pb và Cd. Bằng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich để dự đoán dung lượng hấp phụ. Kết quả cho thấy một gam STH được nung từ 300°C đến 500°C hấp phụ 250 mg Cd và 150mg Pb.

ABSTRACT

The compound of magnesium aluminum hydroxide hydrate (STH) like hydrotalcite in nature was prepare in our laboratory. The adsorption bath experiments of calcined STH (from 100 – 500 °C) to adsorb Cd and Pb were carried out and the results obtained shown that the adsorption capacity of calcined STH more than 98% at pH from 5 - 8 with contact time is about 40 min for both elements. The effect of calcined temperature on sorption ability of STH was observed. When calcined temperature From 300°C, calcined HTS strongly adsorbs cations of Cd and Pb. By using Freundlich isotherm to predict adsorption capacity of calcined STH for Cd and Pb founded that one gram of HTS adsorb about 250 mg and 150 mg per gram STH of Cd and Pb respectively.

I. MỞ ĐẦU

Hydrotalcite là một loại khoáng sét có công thức $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}.4H_2O$ với cấu trúc lớp. Các lớp trong mạng lưới tinh thể chồng xít lên nhau mang điện tích dương của cation Mg^{2+} và Al^{3+} . Xen giữa các lớp là anion CO_3^{2-} và các phân tử nước. Do có khả năng hấp phụ rất mạnh các anion, và có khả năng tái tạo lại cấu trúc tinh thể sau khi phân hủy nhiệt [1,2,3], hydrotalcite rất được quan tâm nghiên cứu điều chế để làm vật liệu hấp phụ các hợp chất hữu cơ và vô cơ.[4,5,6,7, 8].

Cadimi (Cd) và chì (Pb) là những nguyên tố có độc tính rất cao. Khi thâm nhập vào cơ thể, Pb làm tổn thương các cơ quan bài tiết, Cd gây ra bệnh giòn xương (9, 10, 11). Nguồn ô nhiễm Pb và Cd chủ yếu từ nước thải chế biến quặng kẽm (Zn), từ nước thải của các nhà máy chế tạo pin, ắc quy, từ khói thải các nhà máy nhiệt điện đốt nhiên liệu hóa thạch... Hàm lượng cho phép của Cd và Pb trong các nguồn nước dùng cho sinh hoạt và nuôi trồng thủy sản của Việt nam: Cd: 0,01ppm; Pb: 0,1ppm đối với nước sinh hoạt; Cd: 0,005 ppm; Pb: 0,1 ppm đối với nước nuôi trồng thủy sản [12]. Với hàm lượng rất nhỏ như vậy cần phải kiểm soát chặt chẽ lượng Cd và Pb trong các nguồn nước đặc biệt là những nguồn nước được sử dụng để xử lý cho mục đích sinh hoạt.

Nhiều phương pháp làm sạch lượng vết Pb và Cd trong môi trường nước đã được công bố [13, 14, 15]. Các phương pháp này có thể loại bỏ được Cd và Pb đến cấp hàm lượng cho phép. Tuy nhiên, giá thành xử lý vẫn còn đắt và tương đối phức tạp về thiết bị công nghệ. Để nâng cao tính hiệu quả về mặt kinh tế và dễ sử dụng, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu điều chế sét tổng hợp (STH) có thành phần tương tự hydrotalcite và nghiên cứu các điều kiện hấp phụ ion Cd^{2+} và Pb^{2+} để làm sạch các ion này trong các nguồn nước bị ô nhiễm.

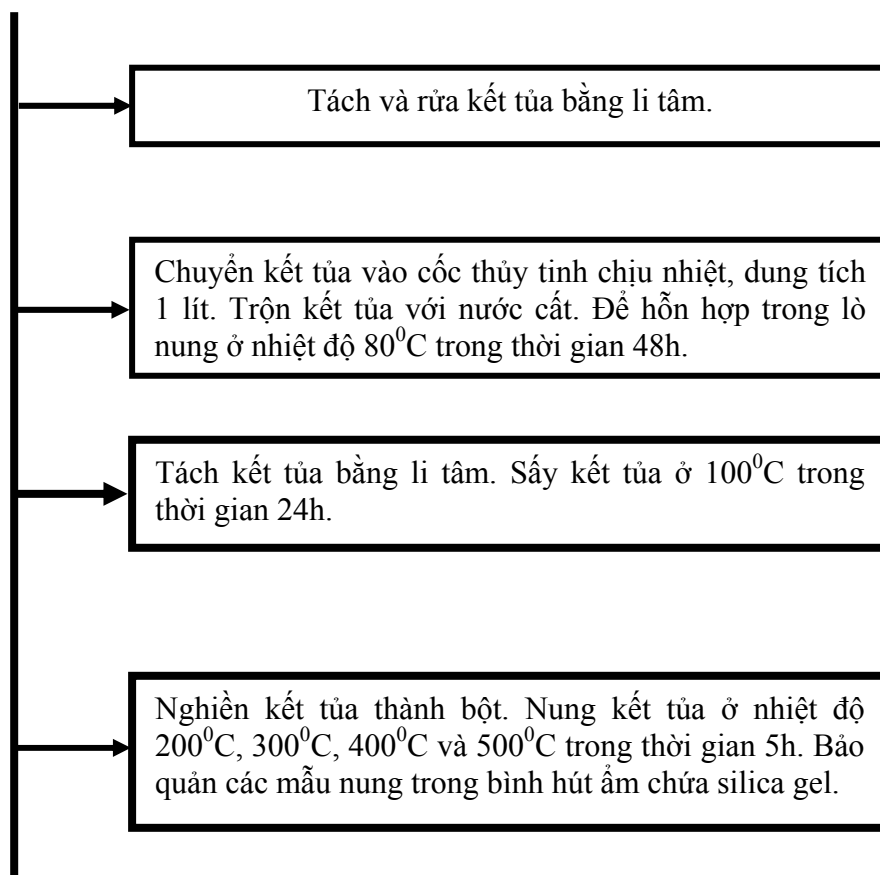
II. THỰC NGHIỆM

1. Điều chế vật liệu hấp phụ

Dựa vào phương pháp điều chế của các tác giả trong công trình [8], quá trình điều chế STH được tiến hành như sau:

Hòa tan 29,02 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ và 14,48 g $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ trong 200 ml nước cất (dung dịch 1). Cân 64 g NaOH và 11,44 g Na_2CO_3 cho vào chậu thủy tinh dung tích 10 l. Hòa tan hỗn hợp bằng 4 lít nước cất (dung dịch 2).

Từ buret cho từng giọt dung dịch 1 vào dung dịch 2 trong điều kiện khuấy trộn và ở nhiệt độ phòng. Trong quá trình kết tủa cần phải duy trì pH của hỗn hợp từ 9 – 10. Các quá trình tiếp theo được tiến hành theo sơ đồ trong hình 1. Phân tích thành phần Al và Mg trong STH thu được bằng phương pháp chuẩn với dung dịch chuẩn EDTA 0,05N với chỉ thị ETO đối với Mg và bằng phương pháp so màu để xác định Al. Đo cường độ phức màu của ion Al^{3+} với Aluminon ở pH = 5 – 6 bằng máy quang phổ UV-VIS Biochrom Libra ở bước sóng 550nm [16]. Phổ nhiễu xạ tia X của tinh thể STH với bức xạ $CuK\alpha$ được ghi trên thiết bị BRUKER AXS model D8 ADVANCE của Viện Vật liệu – Viện Hóa học.



Hình 1. Sơ đồ điều chế kết tủa STH

2. Nghiên cứu điều kiện ảnh hưởng đến sự hấp phụ Cd^{2+} và Pb^{2+}

Để khảo sát các ảnh hưởng đến sự hấp phụ ion Cd^{2+} và Pb^{2+} của STH, bao gồm ảnh hưởng của pH, nhiệt độ nung, thời gian tiếp xúc và đánh giá dung lượng hấp phụ của STH.

Hàm lượng Cd và Pb trong tất cả các mẻ thí nghiệm được lấy bằng micropipet từ dung dịch chuẩn Cd và Pb có nồng độ 1mg/ml. Sau khi cân bằng hấp phụ, dung dịch mẫu được ly tâm để tách pha rắn. Xác định nồng độ Cd và Pb trong pha lỏng bằng phương pháp vol ampe hòa tan sử dụng thiết bị Metrohm 797 VA Computrace với điện cực thủy ngân treo (HMD) trong dung dịch điện ly có pH = 4,2 của NH₃ – CH₃COOH và KCl 3M. Các kết quả thu được trong tất cả các thí nghiệm là kết quả trung bình của ít nhất ba lần thí nghiệm trong cùng điều kiện đã chọn.

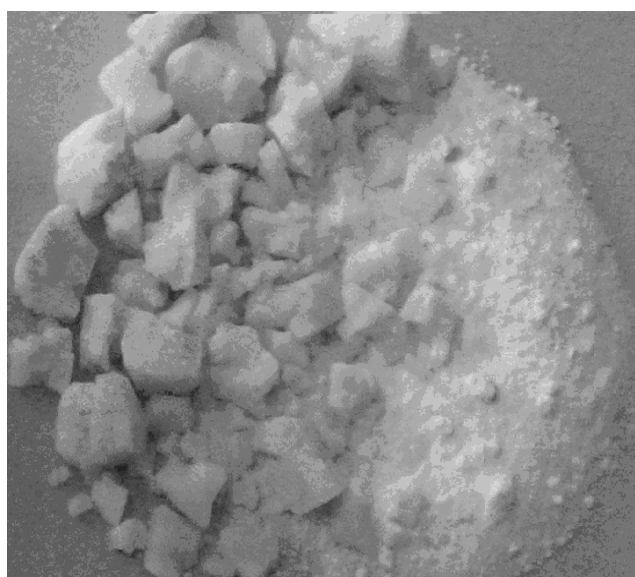
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc trưng của sản phẩm tổng hợp(STH)

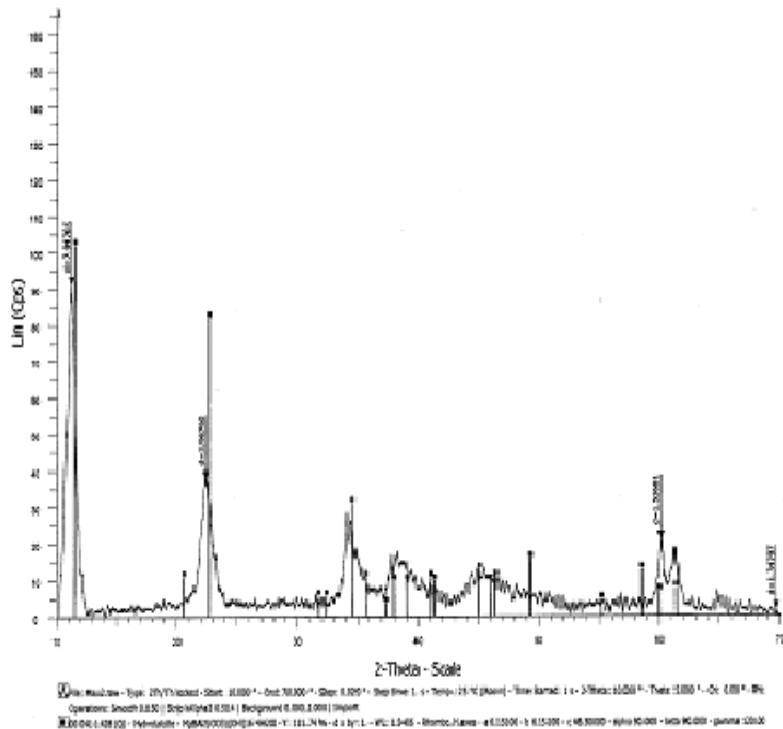
Sản phẩm sét STH điều chế được ở dạng kết tinh thể, màu trắng (Hình 2). Thành phần Mg và Al tính theo MgO và Al₂O₃ trong các mẫu kết tủa thu được đưa ra trong bảng 1. Thành phần Mg và Al trong các lần kết tủa tương đối ổn định. Sét tổng hợp không bền trong dung dịch có pH thấp. Khi dung dịch có pH < 4 sản phẩm bắt đầu hòa tan và tan hoàn toàn khi pH của dung dịch ≤ 1, trong vùng pH > 4, xuất hiện dạng keo – một đặc trưng của các loại sét khi ngâm trong dung dịch nước. Phổ nhiễu xạ tia X của tinh thể STH đưa ra trong hình 2 và của hydrotalcite tinh khiết trong hình 3 [4]. Có thể thấy trong tinh thể STH có đỉnh đặc trưng của ion CO₃²⁻ tại d = 7,62 Å⁰ có cường độ lớn hơn nhiều so với hydrotalcite tinh khiết.

Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần Mg và Al trong STH

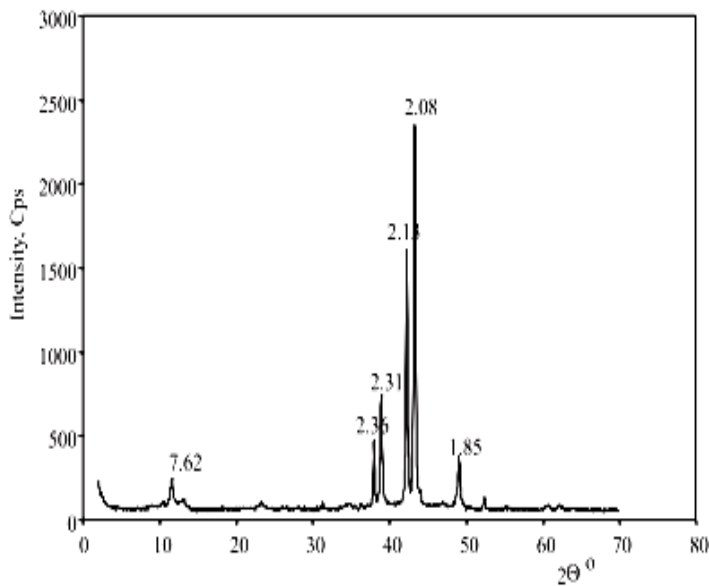
Mẫu	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)
STH-1	39,08 ± 1,03	15,70 ± 0,98
STH-2	40,00 ± 0,67	16,40 ± 0,45
STH-3	38,97 ± 1,78	15,34 ± 1,77



Hình 2. Sản phẩm STH



Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của tinh thể STH



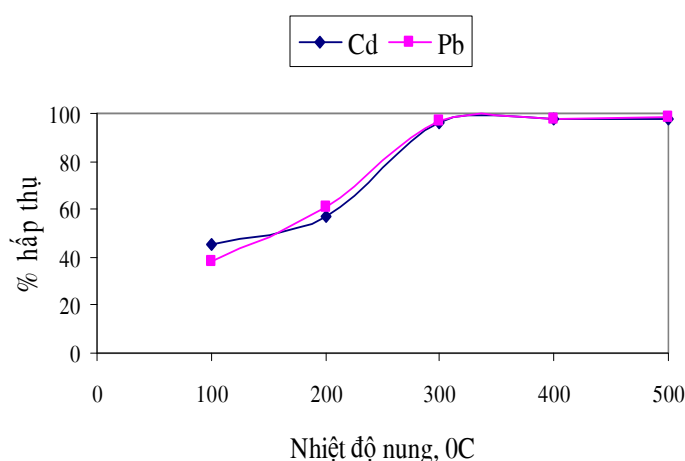
Hình 4. Phổ nhiễu xạ tia X của hydrotalcite tinh khiết [4]

2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} và Pb^{2+}

2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Các khảo sát về khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} và Pb^{2+} của STH sau khi nung sản phẩm ở nhiệt độ $100^{\circ}C$, $200^{\circ}C$, $300^{\circ}C$, $400^{\circ}C$ và $500^{\circ}C$ cho thấy bắt đầu từ $300^{\circ}C$, STH hấp phụ rất mạnh hai ion của Cd và Pb với hiệu suất hấp phụ đạt 98% đối với Cd và 96,7% đối với Pb (hình 4). Khả năng hấp phụ mạnh Pb và Cd ở nhiệt độ cao của STH là do quá trình mất nước

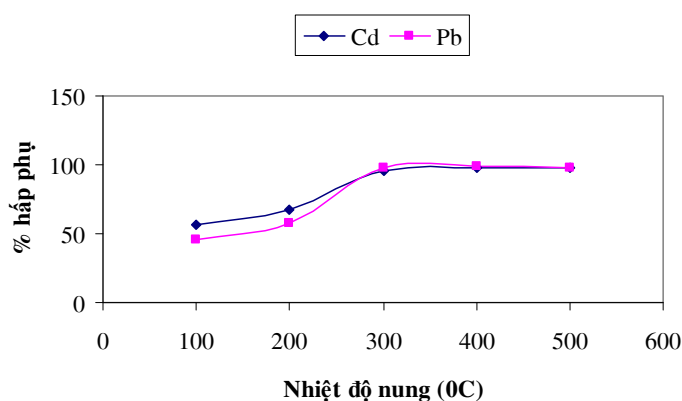
và phân hủy nhóm CO_3^{2-} thành CO_2 thoát ra khỏi mạng lưới tinh thể và ở giữa các lớp xuất hiện anion O^{2-} dễ dàng tạo liên kết hydro với các hydrat của ion kim loại. Ngoài ra, trên bề mặt tinh thể STH khi nung ở nhiệt độ cao, các lỗ xốp tăng lên nhiều hơn so với STH được nung ở nhiệt độ thấp [8].



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ ion Pb^{2+} và Cd^{2+} của STH

2.2. Ảnh hưởng của pH

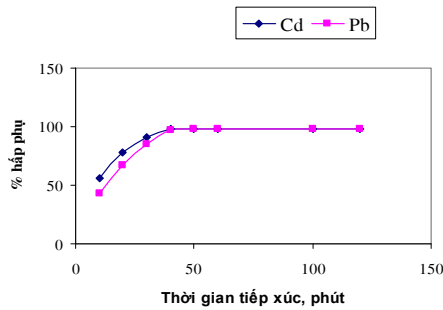
Khả năng hấp phụ ion Cd và Pb tăng dần theo chiều tăng pH và đạt đến cực đại từ $\text{pH} > 7$ (Hình 6). Sự hấp phụ Cd và Pb tăng theo chiều tăng pH. Khi ở pH thấp, trên bề mặt của STH tập trung ion H^+ và tạo thành một lớp điện tích dương ngăn cản sự khuếch tán của Cd^{2+} và Pb^{2+} lên bề mặt của tinh thể STH. Khi pH tăng cao, điện tích âm tăng lên (do ion OH^- chiếm đa số) làm tăng lực hút với các cation tới bề mặt tinh thể STH. Do đó, sẽ làm tăng khả năng hấp phụ các ion Cd^{2+} và Pb^{2+} .



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Cd^{2+} và Pb^{2+} của STH

2.3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Từ các kết quả chúng tôi thu được khi khảo sát thời gian tiếp xúc của STH với các dung dịch chứa ion Cd^{2+} và Pb^{2+} trong điều kiện khuấy trộn (Hình 7) có thể thấy tốc độ hấp phụ hai ion này xảy ra khá nhanh. Sau thời gian 40 phút đã đạt được cân bằng hấp phụ.



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ của STH với Cd^{2+} và Pb^{2+}

2.4. Xác định dung lượng hấp phụ Cd và Pb của STH

Để dự đoán dung lượng hấp phụ Cd và Pb của STH, chúng tôi sử dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich :

$$Q_i = k_f C_i^{1/n} \quad (3.1)$$

Trong đó: Q_i = là lượng Cd hoặc Pb hấp phụ trong pha rắn (STH), mg/g,

$$Q_i = (C_0 - C_i)/m$$

C_0 = nồng độ Cd hoặc Pb ban đầu, mg/l

m = lượng cân của HTS, g

k_f = hệ số Freundlich

C_i = nồng độ Cd hoặc Pb còn lại trong dung dịch lúc cân bằng, mg/l

$1/n$ = hệ số phụ thu được từ thực nghiệm

Các kết quả nghiên cứu sự hấp phụ theo đẳng nhiệt Freundlich của Cd và Pb đưa ra trong bảng 1 và 2. Để thu được các giá trị k_f và $1/n$, lấy logarit phương trình (3.1):

$$\log Q_i = \log k_f + 1/n \log C_i \quad (3.2)$$

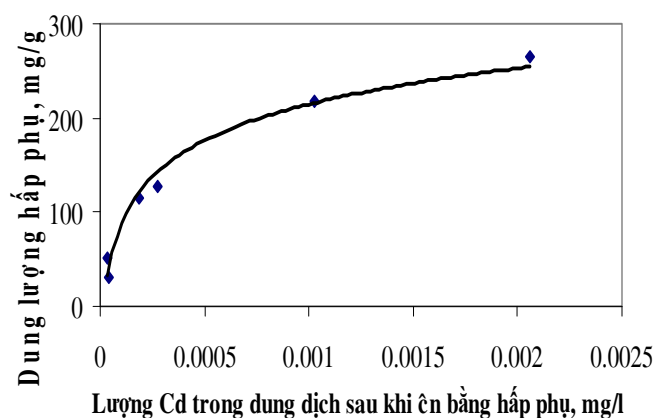
Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa $\log Q_i$ theo $\log C_i$ trong phương trình (3.2) là một đường thẳng, k_f là khoảng cách từ gốc đồ thị tới điểm giao nhau của đường kéo dài ngoại suy của đồ thị với trục tung và $1/n$ là hệ số góc của đồ thị. Giá trị R^2 , k_f và $1/n$ của Cd và của Pb thu được đưa ra trong bảng 2. Các kết quả thí nghiệm và đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của STH đối với Cd và Pb đưa ra trong bảng 4 và 5, hình 7 và 8.

Bảng 2. Các giá trị thu được bằng thực nghiệm theo phương pháp đồ thị của phương trình đẳng nhiệt Freundlich

Nguyên tố	R^2	k_f	$1/n$
Cd	0,927	0,004	0,70
Pb	0,971	0,028	2,40

Bảng 3. Các kết quả thí nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của ion Cd^{2+}

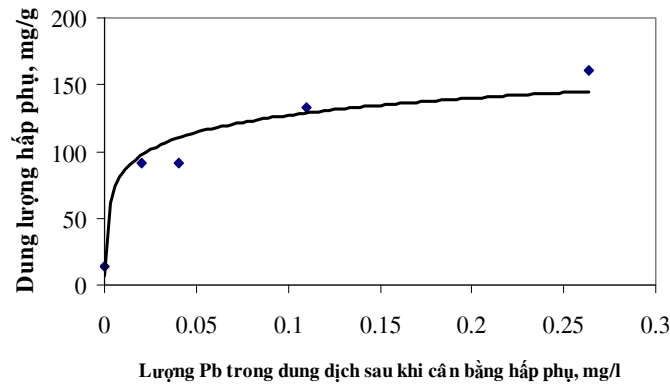
Nồng độ ban đầu, C_0 (mg/l)	Lượng cân STH (g)	Nồng độ Cd còn lại trong dung dịch khi cân bằng C_e (mg/l)	Nồng độ Cd hấp phụ trên STH (mg/l)	Thể tích hấp phụ (ml)
10	0,326	0,037	9,962	10
50	0,979	0,033	49,96	10
100	0,871	0,338	99,66	10
150	1,172	0,581	149,4	10
200	0,718	10,40	189,6	10
250	1,130	3,848	246,1	10



Hình 7. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của Cd

Bảng 4. Kết quả nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của Pb^{2+}

Nồng độ Pb ban đầu, C_0 (mg/l)	Lượng cân STH (g)	Nồng độ Pb còn lại trong dung dịch khi cân bằng C_e (mg/l)	Nồng độ Pb hấp phụ trên STH (mg/l)	Thể tích hấp phụ (ml)
10	0,735	0,128	9,872	10
50	0,518	2,698	47,30	10
100	1,077	1,741	98,25	10
150	0,877	9,565	140,4	10
200	1,468	5,247	194,7	10
250	1,451	9,696	240,3	10



Hình 8. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich của Pb

Dung lượng hấp phụ xác định được theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich đạt đến 250 mg/g STH đối với Cd và 150 mg/g HTS đối với Pb.

IV. KẾT LUẬN

Sét tổng hợp có cấu trúc tương tự sét hydrotalcite được chúng tôi điều chế và có khả năng hấp phụ rất cao đối với các cation của Cd và Pb với dung lượng hấp phụ 125 mg Pb /g STH và 230mg Cd /g STH. pH hấp phụ thích hợp cho hai ion Cd^{2+} và Pb^{2+} trong vùng pH rất rộng (từ 5 đến 8). Thời gian tiếp xúc để đạt cân bằng hấp phụ chỉ sau 40 phút trong điều kiện khuấy trộn. Đây là những kết quả bước đầu. Sản phẩm điều chế được sẽ được tiếp tục nghiên cứu để làm vật liệu xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm Cd và Pb.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. L.Hickey; low temperature synthesis and characterisation of hydrotalcite mineral; Queensland University of Technology, briabane (2000).
- [2]. F.Cavani, Trifiro. F., and A.vaccari; Hydrotalcite – Type anionic clays: preparation, properties, and Application, Catalysis today, 11, 179 -291,(1991).
- [3]. D.Li, A.A.Scala, and Y.H.Ma, Adsorption and characteristics of base treated pillared clay, Adsorption, 2, 227 – 235, (1996).
- [4]. Sadet Yapar, Hydrotalcite as a potentia sorbent for the removal of 2,4 - dichlorophenol Turkish J. Eng. Env.Sci. 28, 41-48 (2004).
- [5]. NI. Zhe Ming NI, Wei Hua YU, Shao Fen ZHAO, Zhong Hua GE., The adsorption of NOx on Magnesium aluminium hydrotalcite, Chinese Chemical letter Vol.15 No.8, pp 989 – 992, (2004).
- [6]. Kazumichi Kuzawa, Yong-Jun, Yoshiaki Kiso, Toshiro Yamada, Masahiro Nagai, Tae-Gwan Lee, Phospate removal and recovery with a synthetic hydrotalcite as adsorbent, Chemosphere, Vol. 62, 45-52 (2006).
- [7]. Odair Pastor Ferreira, Sandra Gomes de Moraes, Nelson Durán, Lorena Cornejo, Oswaldo Luiz Alves; Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds. Chemosphere. Jan;62(1):80-8(2006).

- [8]. František Kovanda*, Eva Kováčsová and David Koloušek; Removal Of Anions From Solution By Calcined Hydrotalcite And Regeneration Of Used Sorbent In Repeated Calcination-Rehydration-Anion Exchange Processes, *Czech. Chem. Commun.* 64, 1517-1528 (1999).
- [9]. World Health Organization, Evaluation of certain food additives and the contaminants, mercury, lead and cadmium, tech. Rep. Ser. No. 505, WHO, Geneva, Switzerland, (1972).
- [10]. F.C. Wright, R.L. Younger, J.C. Riner, C.A. Mcberth and M. haufler, Residues of lead and associated clinical observation in cattle given daily oral subtoxic doses of a wet lead – based paint. *Bull. Envir. Contam. And toxicol.* 16-156 (1976).
- [11]. F.C. Wright, J.S. Palmer, J.C Riner, M. Haufler, J.A Miller and C.A. Mberth, Effects of dietary feeding of organic cadmium to cattle and sheep. *J. Agr. Food Chem.* 25: 293, (1977).
- [12]. Drinking water - Vietnamese Standard - TCVN 5502(2003).
- [13]. Pedersen, Anne Juul, Evaluation assisting agents for electro-dialytic removal of Cd, Pb, Zn, Cu and Cr from MSWI fly as, *Applied Clay Science*, Vol. 37, 167 – 174 (2007).
- [14]. D.Ito, K. Miura, T. Ichimura, I. Ihara, T. Watanabe, Removal of As, Cd, Hg and Pb ions from solution by adsorption with bacterially-produced magnetic iron sulfide particles using high gradient magnetic separation, *Applied Superconductivity*, Vol. 14, Issue 2, 1551 – 1553 (2004).
- [15]. Malgorzata Ulewicz, Maria Bochenska, urszula lesin'ska, Wladyslaw Walkowiak, Studies on removal of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions in polymer inclusion membrane transport with calix[4]-crown-6derivative, *Physicochemical Problem of mineral processing*, 39,107-116 (2005).
- [16]. Page.A.L. and Bingham F.T; Determination of Al(III) in plant material and soil extraction; *Soil. Sci.Soc.Am. J.* 26,351 – 355 (1962).