KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP THU CÁC ION Cu^{2+} VÀ Pb^{2+} CỦA THAN BÙN U MINH

Bùi Trung[(1)], Dương Phước Đạt[(1)], Lê Thị Bạch[(2)], Nguyễn Đức Quý[(1)]
[(1)]Viện Công nghệ hóa học, [(2)] Đại học Cần Thơ

GIỚI THIỆU

Từ hơn hai thập niên qua, than bùn đã được nghiên cứu và ứng dụng như là tác nhân hấp thụ các chất ô nhiễm trong nước, chẳng hạn: làm sạch các vệt dầu tràn, loại bỏ các ion kim loại nặng từ nước thải, hấp thụ thuốc trừ sâu và thuốc nhuộm,[1-5]…

Đặc tính hấp thụ có được là do than bùn chứa các hợp chất mang các nhóm chức phân cực như alcohol, aldehyde, ketone và phenolic, có khả năng tạo liên kết với các cấu tử bị hấp thụ. Thành phần các hợp chất này trong than bùn phụ thuộc rất nhiều vào nguồn gốc và điều kiện tạo thành (độ tuổi, bản chất nguồn thực vật ban đầu, khí hậu, …)[5,6]

Ở nước ta, than bùn có ở nhiều nơi, được sử dụng chủ yếu làm chất đốt, phân hữu cơ hoặc chất kích thích tăng trưởng cho cây. Gần đây, khả năng ứng dụng chúng cho lĩnh vực xử lý môi trường đã được quan tâm[7,8].

Đề tài này được thực hiện với mục tiêu đánh giá các đặc tính hóa lý và khả năng hấp thụ các ion kim loại nặng của than bùn vùng U Minh, một vùng mỏ quan trọng nhất nước, từ đó có thể định hướng sử dụng chúng hợp lý trong việc bảo vệ môi trường.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Chuẩn bị mẫu:

Để đánh giá khả năng hấp thu các ion kim loại nặng của than bùn U Minh, 02 loại mẫu của hai vùng mỏ U Minh thượng (Kiên Giang) và U Minh hạ (Cà Mau) sau đây được sử dụng:

- Mẫu nguyên khai: Đầu tiên, than bùn nguyên khai trên được sấy khô tại 50^{o}C. Sau đó, chúng được nghiền và rây để tạo ra các mẫu KGNK và CMNK, tương ứng với nguồn gốc U Minh thượng và U Minh hạ, có kích thước hạt nhỏ hơn 0,5mm.
- Mẫu axit hóa: Các mẫu KGAH và CMAH được tạo ra tương ứng từ hai mẫu KGNK và CMNK theo các bước sau:

Đầu tiên, loại bỏ đất, cát trong các mẫu nguyên khai bằng phương pháp tuyển trong nước tại nhiệt độ phòng và tỷ lệ rắn/lỏng = 1/10.

Sau đó, tiếp tục loại các tạp chất vô cơ bên trong các lỗ xốp bằng cách xử lý với dung dịch HCl 5%, tại 90^{o}C, trong 24 giờ. Cuối cùng, chúng được lọc, rửa đến khi dung dịch nước rửa có pH khoảng 7,0 và sấy khô.

2. Xác định các đặc tính hóa lý của các mẫu:

Một số đặc tính tiêu biểu, liên quan đến khả năng hấp thụ của các mẫu than bùn, như độ ẩm, hàm lượng tro, hàm lượng axit humic, pH tại điểm đẳng điện (pH_{ZCP}), diện tích bề mặt, thể tích và sự phân bố lỗ xốp được xác định theo các phương pháp quy ước[9-11]

3. Khảo sát khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+}:

Đầu tiên, sự ảnh hưởng của pH dung dịch và thời gian đến khả năng hấp thu các ion kim loại nặng (IKN) trên được khảo sát.

Sau đó, các đđường cong hấp thu đđẳng nhiệt thực nghiệm của các mẫu than bùn được xây dựng từ những điều kiện đã xác định.

Các thí nghiệm hấp thu ion Cu^{2+} hoặc Pb^{2+} được thực hiện trong một becher, đặt trong bể điều nhiệt. Cho mỗi thí nghiệm, 1,0 gam than bùn được trộn đều với 100 ml dung dịch Cu^{2+} hoặc Pb^{2+} (tạo ra từ các hóa chất tinh khiết $CuSO_4.5H_2O$ hoặc $PbCl_2$ và nước trao

đổi ion), tại 30°C, tốc độ khuấy khoảng 200 vòng/thút và các điều kiện khác như nồng độ IKN, pH dung dịch xác định. Sau thời gian tiếp xúc cần thiết, huyền phù được ly tâm loại bỏ phần rắn bằng thiết bị Rotina 35 (Nhật) và lọc qua phễu thủy tinh xốp G4. Hàm lượng các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} được xác định bằng thiết bị hấp thu nguyên tử Polarized Zeeman Atomic Adsorption Spectrophotometer Z-5000 (Hitachi) tại λ_{max} thích hợp.

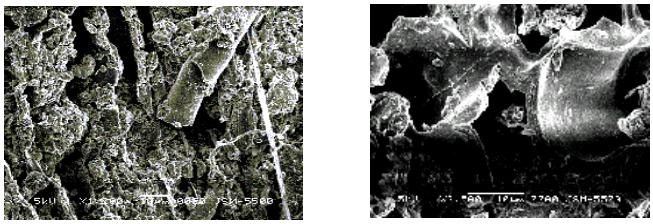
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc tính hóa lý của các mẫu than bùn:

Kết quả xác định các thông số liên quan đến đặc tính hóa lý của các mẫu được ghi nhận trên *bảng1*.

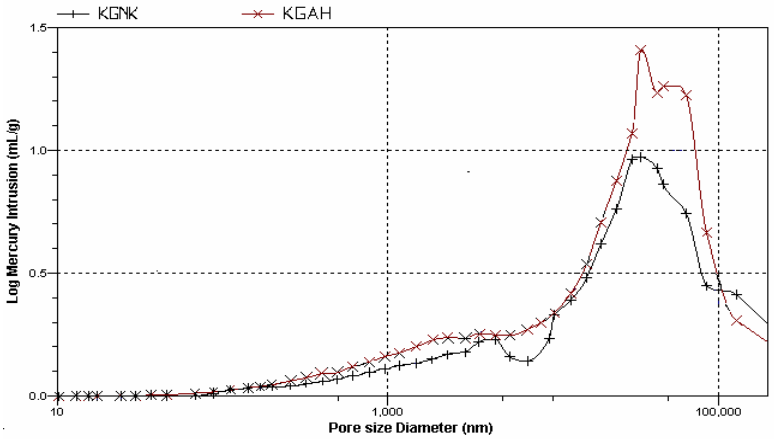
Bảng 1. Một vài đặc tính hóa lý tiêu biểu của các mẫu than bùn

Đặc tính	Mẫu			
	KGNK	KGAH	CMNK	CMAH
- Độ ẩm (% kl)	17,35	8,75	12,43	7,01
- Hàm lượng axit humic (% kl)	28,52	32,58	28,07	31,16
- Độ tro (% kl)	11,35	13,5	13,56	12,83
- pH_{ZCP}	4,21	2,61	4,08	2,76
- Diện tích bề mặt riêng S_{BET} (m^2/g)	9,26	11,84	9,23	10,84
- $\Sigma V_{macropore\ và\ mesopore}$ (ml/g)	0,941	1,265	1,032	1,304



a. KGNK b. KGAH

Hình 1. Hình dạng bề mặt SEM của các mẫu than bùn U Minh Thượng trước và sau xử lí



Hình 2. Sự phân bố kích thước lỗ xốp trong các mẫu than bùn U Minh thượng trước và sau xử lý

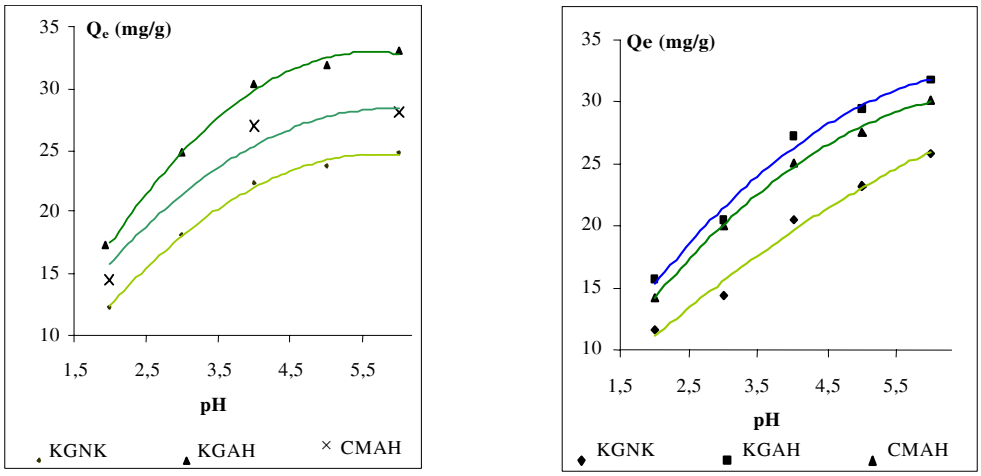
Nhận thấy than bùn U Minh thượng và U Minh hạ có các đặc tính hóa lý tương tự nhau và có chất lượng khá[9] với hàm lượng axit humic khoảng 28%, độ tro thấp (11,35% trong macro (D > 50nm) thấp. Các thông số này được cải thiện hơn trong các mẫu sau khi xử lý. Quan sát hình ảnh bề mặt của các mẫu than bùn Kiên Giang dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) ta thấy được sự phát triển lỗ xốp trong mẫu được axit hóa (KGAH) so với mẫu nguyên khai (KGNK). Kết quả này cũng được thể hiện trên các đường cong biểu diễn sự thay đổi độ hấp thu thủy ngân theo đường mẫu KGNK và 13,56% đối với mẫu CMNK). Tuy nhiên, chúng có độ xốp kém, thể hiện qua diện tích bề mặt riêng S_{BET} và tổng thể tích các lỗ xốp meso (D = 2 - 50nm) và kính lỗ xốp trong các mẫu (*hình 2)*. Theo

đó, hàm lượng các lỗ xốp có D = 50.000 ÷ 100.000 nm tăng lên đáng kể sau khi mẫu được xử lý.

Một kết quả quan trọng khác được ghi nhận (*bảng 1*) là việc xử lý mẫu như trên đã làm giảm đáng kể pH_{ZCP} của các mẫu (thấp hơn 2,8 cho cả hai mẫu KGAH và CMAH) và tăng hàm lượng axit humic, nghĩa là tăng hàm lượng các nhóm chức -OH, -COOH, … Điều này có ảnh hưởng tích cực đến quá trình hấp thu các IKN.

2. Khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+}:

2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch: Sự ảnh hưởng này trong quá trình hấp thu Cu^{2+} và Pb^{2+} trên các mẫu than bùn U Minh đã được khảo sát với pH dung dịch ban đầu từ 2,0 đến 6,0. Kết quả được biểu diễn trên h*ình 3*.



a. Hấp phụ ion Cu^{2+} b. Hấp phụ ion Pb^{2+}

Hình 3. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của các mẫu than bùn tại các điều kiện: C^o_{IKN}= 500 mg/l, nhiệt độ phòng, t= 120 phút

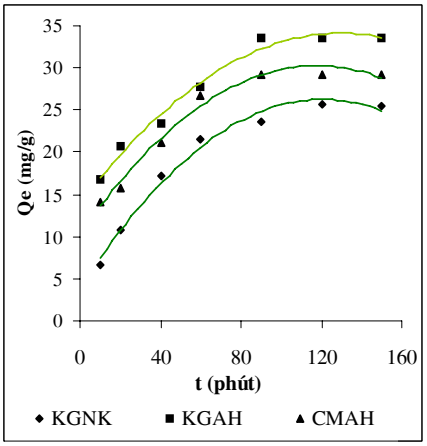
Nhận thấy, sự thay đổi pH dung dịch IKN ban đầu có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp thu của các mẫu. Cho cả hai trường hợp Cu^{2+} và Pb^{2+}, lượng ion bị hấp thu tăng khi pH tăng. Tuy nhiên, theo [12] hiện tượng thủy phân của các IKN này xảy ra khi pH dung dịch cao (6,0 - 7,0 đối với Cu^{2+} và 7,0 - 8,0 đối với Pb^{2+}), vì thế không thể khảo sát sự hấp thụ chúng tại pH > 6,0.

2.2. Thời gian đạt đến sự cân bằng :

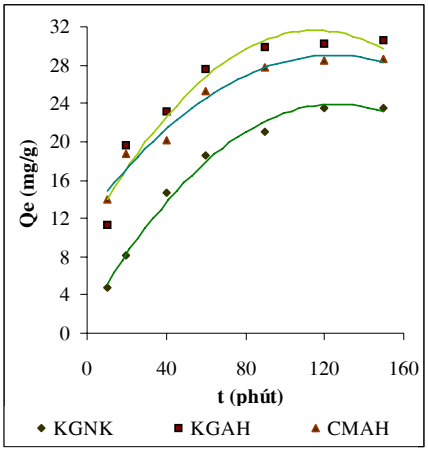
Sự hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} trên các mẫu KGNK, KGAH và CMAH theo thời gian tiếp xúc đã được khảo sát để tìm ra thời điểm mà tại đó sự hấp thu đạt đến điểm cân bằng. Các thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ phòng, $pH_{dung\ dịch}$ = 5,5 và C^o_{IKN} = 500mg/l. Kết quả khảo sát được biểu diễn trên *hình 4*.

Từ hình 4 có thể thấy lượng IKN bị hấp thu tăng theo thời gian. Tùy thuộc vào bản chất mẫu than bùn và IKN, mà thời gian để sự hấp thu đạt đến điểm cân bằng nhanh hay chậm. Chẳng hạn, với mẫu KGAH có phẩm chất tốt hơn (độ xốp và hàm lượng axit humic cao hơn, pH_{ZCP} thấp hơn) so với hai mẫu còn lại thì sự hấp thu diễn ra nhanh hơn và đạt điểm cân bằng sớm hơn.

Nhưng, nhìn chung, trong mọi trường hợp khảo sát, khả năng hấp thu của mẫu than bùn đạt đến mức cân bằng sau 120 phút tiếp xúc với dung dịch IKN.



a. Hấp phụ ion Cu^{2+}

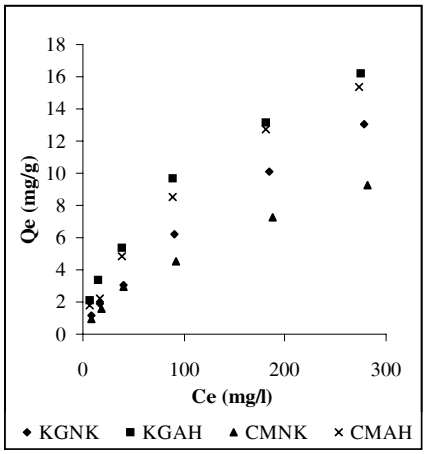


b. Hấp phụ ion Pb^{2+}

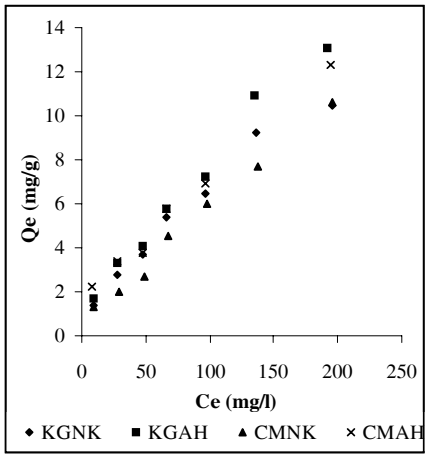
Hình 4. Khả năng hấp thu các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của các mẫu than bùn theo thời gian, tại các điều kiện: C^o_{IKN}= 500mg/l, pH = 5,5, nhiệt độ phòng

2.3. Xây dựng các đường hấp thu đẳng nhiệt:

Các thí nghiệm xây dựng các đường hấp thu đẳng nhiệt Cu^{2+} và Pb^{2+} trên các mẫu than bùn U Minh được khảo sát tại 30°C, pH dung dịch ban đầu là 5,5 với thời gian tiếp xúc 120 phút. Kết quả được biểu diễn trên *hình 5*.



a. Hấp phụ ion Cu^{2+}



b. Hấp phụ ion Pb^{2+}

Hình 5. Các đường hấp thu đẳng nhiệt (thực nghiệm) các ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của các mẫu than bùn tại các điều kiện: pH = 5,5, t= 120 phút, 30°C

Từ các hình trên, có thể nhận thấy tất cả các mẫu than bùn U Minh được khảo sát đều có khả năng hấp thu Cu^{2+} và Pb^{2+}. Tuy nhiên, nồng độ cân bằng của các ion này còn lại trong dung dịch sau hấp thu khá cao, nghĩa là hiệu suất hấp thu của các mẫu tương đối thấp.

Các đường hấp thu đẳng nhiệt còn cho thấy hiệu quả của việc xử lý các mẫu than bùn theo phương pháp nêu trên. Trong trường hợp Cu^{2+}, các mẫu sau xử lý (KGAH, CMAH) có dung lượng hấp thu cao hơn từ 1,2 - 2,0 lần so với các mẫu nguyên khai tương ứng (KGNK, CMNK). Với trường hợp in Pb^{2+}, sự chênh lệch này là 1,2 - 1,6 lần. Nhìn chung,

tại các điều kiện như nhau, khả năng hấp thụ của các mẫu tăng theo trật tự sau: CMNK < KGNK < KGAH < CMAH. Các kết quả này được quy cho hàm lượng các nhóm chức -OH, -COOH, … trong các mẫu sau cao hơn, trong khi pH_{ZCP} của chúng thấp hơn so với các mẫu đầu. Thật vậy, vì độ xốp của các mẫu rất thấp nên các IKN bị hấp thu chủ yếu theo cơ chế hấp thu hóa học. Nhờ các nhóm chức -OH, -COOH, … có trong than bùn nên khi pH dung dịch IKN cao hơn pH_{ZCP} của chúng, sẽ có sự hình thành các tâm mang điện tích âm trên bề mặt vật liệu theo các phản ứng sau:

$$\mathbf{S}\text{-OH} + H_2O \longrightarrow S\text{-}O^- + H_3O^+$$
$$\mathbf{S}\text{-COOH} + H_2O \longrightarrow S\text{-}COO^- + H_3O^+$$
$$\cdots\cdots\cdots$$

(**S** : bề mặt)

Các tâm mang điện tích âm dễ dàng hấp thu các cation Cu^{2+} hoặc Pb^{2+}. Hiệu số giữa pH_{ZCP} và $pH_{\text{dung dịch}}$ càng lớn thì khả năng tạo các tâm này càng thuận lợi, làm tăng khả năng hấp thu các IKN của vật liệu.

Điều đáng quan tâm khác là với cùng một mẫu than bùn và các điều kiện khác như nhau, lượng ion Pb^{2+} bị hấp thu thấp hơn so với ion Cu^{2+}. Kết quả này cũng đã được ghi nhận bởi K. Kadirvelu và các cộng sự (2000)[12], khi các ông khảo sát sự hấp thu các ion Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} từ dung dịch nước trên vải cacbon hoạt tính. Sự khác nhau này được giải thích là do mật độ điện tích dương trên ion Pb^{2+} thấp hơn Cu^{2+} (bán kính ion Pb^{2+} ($1{,}12A^o$) lớn hơn so với Cu^{2+} ($0{,}70A^o$)) nên có hiện tượng chèn lấn của nhiều ion Pb^{2+} trên cùng một tâm hấp thu.

KẾT LUẬN

Các đặc tính hóa lý và khả năng hấp thu ion Cu^{2+} và Pb^{2+} của than bùn vùng U Minh đã được khảo sát.

Than bùn U Minh có độ xốp kém, nhưng nhờ có hàm lượng axit humic tương đối cao, pH_{ZCP} và độ tro thấp nên chúng có khả năng hấp thu được các cation kim loại trên. Việc xử lý than bùn nguyên khai bằng cách tuyển trong nước và axit hóa với dung dịch HCl 5% đã làm tăng đáng kể khả năng hấp thu này. Tuy nhiên, nhìn chung, hiệu suất hấp thu thấp, cần phải tiếp tục nghiên cứu tìm các điều kiện xử lý tối ưu để thu được những mẫu có dung lượng hấp thu cao hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Tania H. Ribeiro, Jorge Rubio and Ross W. Smith, Spill Science & Technology Bulletin **8** (2003) 483-489
[2] P.A. Brown, S.A. Gill and S.J.Allen, Water Research **34** (2000) 3907-3916
[3] Y.S. Ho, G. McKay, Chemical Engineering Journal **70** (1998) 115-124
[4] Irena Twardowska et. al., Journal of Geochemical Exploration **66** (1999) 387-405
[5] Recep Gundogan et. al., Journal of Colloid and Interface Science **269** (2004) 303-309
[6] Zacaria Reddad, Claire Gérente, et. Al., Carbohydrate Polymers **49** (2002) 23 – 31
[7] Võ Văn Tân, Phan Thị Kim Nga, Tạp chí hóa học và công nghiệp hóa chất **2** (2001) 6-9
[8] Nguyễn Hùng Phong, Tạp chí kinh tế địa chất và nguyên liệu khoáng **2** (2000) 30-33
[9] Võ Đình Ngộ, Nguyễn Siêu Nhân, Trần Mạnh Trí, Than bùn ở Việt Nam và sử dụng than bùn trong nông nghiệp, Nhà xuất bản Nông nghiệp, Tp. HCM (1997)
[10] G.W. Thomas, Methods of Soil Analysis, Part 3, Soil Science Society Book Series, Vol. 5, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996, 475-490
[11] M.E. Sumner, W.P. Miller, Methods of Soil Analysis, Part 3, Soil Science Society Book Series, Vol. 5, American Society of Agronomy, Madison, WI, 1996, 1201-1230
[12] K. Kadirvelu, C. Faur-Brasquet, P. Le Cloirec, Langmuir **16** (2000) 8404 – 8409

INVESTIGATION OF Cu^{2+} AND Pb^{2+} IONS ON U MINH PEATS

SUMMARY

From native peats collected from U Minh peatlands, modified peat samples were prepared by treatment in 5% HCl solution. Their physico-chemical properties and the abilities of Cu^{2+} and Pb^{2+} ions adsorption were investigated. The results show that U Minh peats have high humic acid content, low ash content, pH_{ZCP} and porosity. The Cu^{2+} and Pb^{2+} adsorption capacities of modified peat samples are higher than that of native ones.