



Nghiên cứu khả năng xử lý  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  trong nước thải mỏ chì, kẽm - Chợ Đồn, Bắc Kạn bằng khoáng sét halloysit

Removal Behavior of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  from wastewater of lead, zinc mining – Cho Don, Bac Kan by halloysite clay

Lê Thị Duyên<sup>1,2,\*</sup>, Trịnh Thế Lực<sup>2</sup>, Bùi Hoàng Bắc<sup>2,3</sup>, Công Tiến Dũng<sup>1</sup>, Lê Thị Phương Thảo<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

<sup>2</sup>Nhóm nghiên cứu mạnh HiTech-CEAE, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

<sup>3</sup>Bộ môn Địa chất – Khoáng sản, Khoa Khoa học và Kỹ thuật Địa chất, Trường Đại học Mở - Địa chất, 18 phố Viên, Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội

Email: lethiduyen@hmg.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/10/2022

Accepted: 25/12/2022

Published: 30/6/2023

Keywords:

halloysite, adsorption, removal of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ions

ABSTRACT

Halloysite from Thach Khoan, Phu Tho province showed nanotube structure with a chemical formula  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  when fully hydrated and  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  when dehydrated, specific surface areas are 15.7434 and 22.0211  $m^2/g$ . Halloysite was used to study on adsorption behaviour of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ( $M^{2+}$ ) ions. The effect of factors on the  $M^{2+}$  adsorption efficiency was investigated. The adsorption efficiency of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  obtained 90.75; 73.75 and 67.09 % respectively under the suitable condition: halloysite mass of 0.7 g/50 mL solution, initial concentration of 40 mg/L  $M^{2+}$ , pH for  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  = 5.31; 6.2; 5.6 respectively, contact time of 80 minutes (for  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) and 100 minutes (for  $Zn^{2+}$ ) at room temperature (30 °C). Adsorption isotherm curves were studied based on Langmuir and Freundlich models. The kinetic of the adsorption process was investigated following the first-order-pseudo and second-order-pseudo models. Removal efficiency of  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  from the wastewater of lead, zinc mining – Cho Don, Bac Kan was 99,59 %; 92,08 % và 99,46 %, respectively.

Gợi thiệu chung

Ngày nay, thế giới không chỉ đối mặt với cuộc khủng hoảng thiếu nước mà vấn đề chất lượng nước cũng nhận được sự quan tâm lớn từ người dân và các nhà khoa học. Sự gia tăng dân số, sự tăng trưởng mở rộng của các khu đô thị và công nghiệp, cộng thêm sự tăng cường của các hoạt động nông nghiệp là

các tác nhân chính làm gia tăng tình trạng ô nhiễm nước, gây ảnh hưởng đến chất lượng nước và sức khỏe con người.

Các ion kim loại nặng được thải ra do các ngành công nghiệp như khai thác khoáng sản, mạ điện, thuộc da, dệt nhuộm, chế biến thép, luyện kim, hóa chất, sơn, ... khi xả thải vào môi trường làm ô nhiễm

nguồn nước. Các chất thải này gây ảnh hưởng rất lớn ngay cả khi chúng có nồng độ thấp do độc tính cao và khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể sống.

Kẽm là nguyên tố vi lượng cần thiết trong cơ thể, nhưng khi nồng độ quá giới hạn cho phép thì sẽ gây ra các triệu chứng: nôn mửa, mất nước, buồn ngủ, hôn mê, mất cân bằng điện giải, đau bụng, thiếu máu, thiếu sự phối hợp giữa các cơ bắp và suy thận. Kẽm có khả năng gây ung thư đột biến, gây ngộ độc hệ thần kinh và thậm chí ảnh hưởng đến việc sinh sản, quái thai. Chì và Cadimi là kim loại nặng có độc tính cao, chì gây độc cả cơ quan thần kinh trung ương lẫn thần kinh ngoại biên, gây ra các bệnh về thận, tim mạch. Đặc biệt, chì gây tác động mãn tính tới phát triển trí tuệ. Ngộ độc chì còn gây ra biến chứng viêm não ở trẻ em. Tùy theo mức độ nhiễm độc có thể gây ra những tai biến, nếu nặng có thể gây tử vong. Cadimi xâm nhập vào cơ thể được tích tụ ở thận và xương, gây nhiễu hoạt động của một số enzym, gây tăng huyết áp, ung thư phổi, thủng vách ngăn mũi, làm rối loạn chức năng thận, phá hủy tủy xương, gây ảnh hưởng đến nội tiết, máu, tim mạch [1].

Đã có nhiều nghiên cứu đưa ra các phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước như: phương pháp kết tủa hóa học, phương pháp kết tủa điện hóa, phương pháp tách bằng màng, phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học v.v.. [2]. Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ cho hiệu quả xử lý cao được nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Đặc biệt, trong một số năm gần đây những vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên như laterit, bazan, đất bùn đỏ, zeolit, bentonit, kaolin, apatit, halosyt ... [3-8], các polymer tự nhiên: chitin, chitosan, tinh bột, ... và các vật liệu tái chế từ phụ phẩm nông nghiệp [9-14], không những được các nhà khoa học Việt Nam mà trên thế giới hết sức quan tâm do có ưu điểm: chi phí thấp, hiệu quả hấp phụ cao, thân thiện với môi trường.

Halosyt là loại một loại khoáng sét tự nhiên thuộc nhóm kaolin. Công thức hóa học của halosyt khi ngâm nước là  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  và khi ở dạng khử nước là  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (viết tắt là HAL). HAL có thể tồn tại dưới nhiều dạng hình thái khác nhau như dạng ống, dạng cầu và dạng lớp. Trong những năm gần đây, do có những đặc tính ưu việt như cấu trúc siêu nhỏ dạng ống, không độc, độ bền cơ học cao, ... và có giá thành rẻ hơn so với nano carbon dạng ống nên HAL được các nhà khoa học quan tâm và áp dụng nhiều trong các lĩnh vực ứng dụng khác

nau như trong dược phẩm, y học, thực phẩm, vật liệu cao cấp, nông nghiệp và môi trường.

Trong công bố trước, chúng tôi đã công bố đặc trưng hóa lý của vật liệu halosyt [3]. Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu khả năng xử lý đồng thời các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  trong nước thải mỏ chì, kẽm tại khu vực huyện Chợ Đồn – Bắc Kạn của halosyt.

## Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Lấy mẫu và gia công mẫu halosyt

Mẫu halosyt nghiên cứu được lấy sau công đoạn tuyển của mỏ kaolin Láng Đồng, Thạch Khoán, Phú Thọ. Các mẫu sau đó được trộn đều và được tách lọc sử dụng phương pháp sàng rây ướt có kích cỡ mắt lưới 32  $\mu m$ . Mẫu dưới mắt sàng được gạn lọc và được đem đi sấy khô ở nhiệt độ 60 °C. Mẫu sau khi khô được sử dụng để thí nghiệm và phân tích trong các bước tiếp theo [3].

### Xác định $pH_{PZC}$ của halosyt

Giá trị pH tại đó bề mặt của trung hòa điện tích ( $pH_{PZC}$ ) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này, 0,5 g được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu ( $pH_0$ ) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc KOH 0,01 M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ trong 30 phút ở tốc độ 800 vòng/phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH ( $pH_s$ ) của nước lọc. Từ số liệu thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của  $\Delta pH = pH_0 - pH_s$  theo  $pH_0$ .

### Hấp phụ $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ bằng halosyt

Khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng của halosyt được nghiên cứu bằng cách cho một lượng vật liệu halosyt vào bình chứa 50 ml dung dịch  $M^{2+}$  (M: Pb, Cd, Zn) ở các điều kiện cần nghiên cứu và thay đổi một trong các yếu tố ảnh hưởng như: thời gian hấp phụ (5 ÷ 50 phút), pH của dung dịch (3,6 ÷ 6,7), khối lượng (0,3 ÷ 1,0 g), nồng độ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  ban đầu (20 ÷ 80 mg/L) và khuấy dung dịch với tốc độ 400 vòng/phút. Sau đó, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion  $M^{2+}$  còn lại bằng phương pháp khối phổ plasma cao tần cảm ứng ICP-MS (Thermo Scientific (Đức) ICAP Q ICP-MS tại Trường Đại học Mở - Địa chất). Dung lượng hấp phụ

và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2.1) và (2.2) [15].

$$Q = (C_0 - C).V/m \quad (2.1)$$

$$H = (C_0 - C).100/C_0 \quad (2.2)$$

Trong đó:

+ Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ.

+ C<sub>0</sub> (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ các ion M<sup>2+</sup> ban đầu và còn lại sau hấp phụ.

+ V là thể tích dung dịch hấp phụ (L)

+ m là khối lượng (g).

Khả năng hấp phụ M<sup>2+</sup> của HAL được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [15].

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (2.3)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.4)$$

với C<sub>e</sub> (mg/L) là nồng độ ion M<sup>2+</sup> ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q<sub>m</sub> (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K<sub>L</sub> là hằng số Langmuir, K<sub>f</sub> và n là các hằng số Freundlich.

Động học của quá trình hấp phụ được nghiên cứu theo hai mô hình động học: mô hình giả bậc 1 (2.5) và mô hình giả bậc 2 (2.6) [15].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2.5)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \quad (2.6)$$

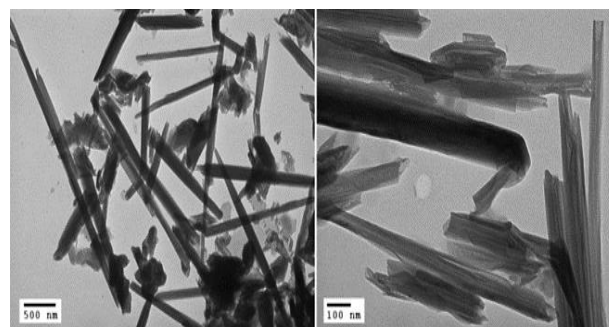
Trong đó, Q<sub>e</sub> là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), Q<sub>t</sub> là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), k<sub>1</sub> và k<sub>2</sub> lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (min<sup>-1</sup>) và bậc 2 (g/mg/min).

## Kết quả và thảo luận

### Hình thái, cấu trúc và pH<sub>PZC</sub> của halloysit

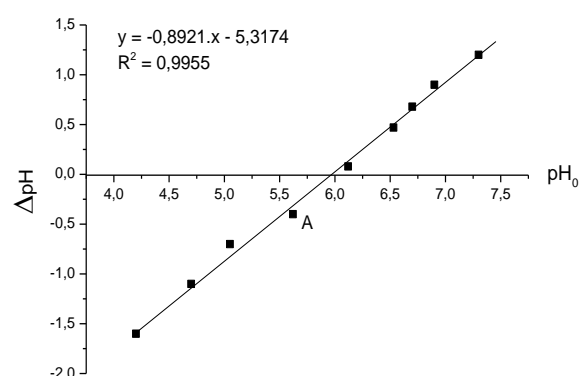
#### Hình thái, cấu trúc của halloysit

Kết quả đo TEM (hình 1) đã chỉ ra rằng, halloysit có cấu trúc dạng ống và kết quả đo BET đã cho thấy halloysit có diện tích bề mặt riêng 15,7434 và 22,0211 m<sup>2</sup>/g.



Hình 1: Hình ảnh TEM của halloysit ở tỉ lệ 500 nm (trái) và 100 nm (phải)

#### Xác định pH<sub>PZC</sub> của halloysit

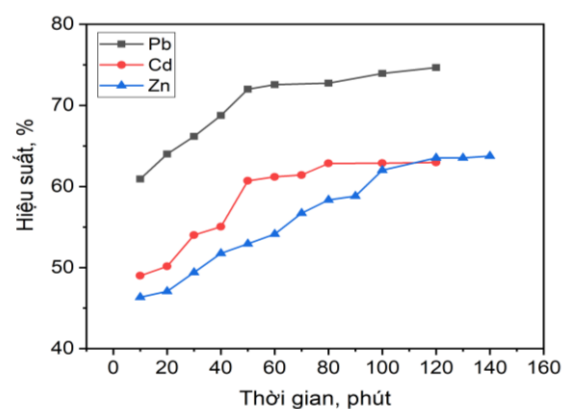


Hình 2: Sự biến đổi ΔpH theo pH<sub>0</sub>

Sự biến đổi của ΔpH theo pH<sub>0</sub> được giới thiệu trên hình 2. Từ đồ thị, xác định được ΔpH = 0 tại giá trị pH<sub>0</sub> bằng 5,99. Điều này có nghĩa là pH<sub>PZC</sub> của HAL bằng 5,99.

### Ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ M<sup>2+</sup> bằng vật liệu HAL

#### Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc



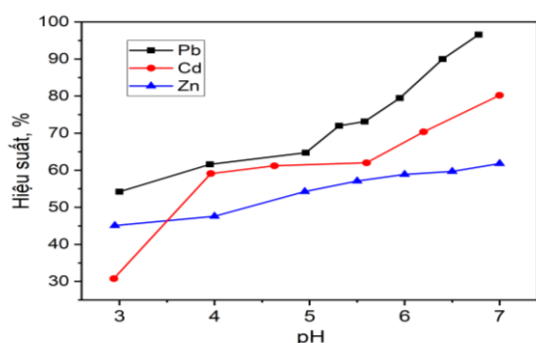
Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất hấp phụ

m<sub>HAL</sub> = 0,6 g; C<sub>0</sub> (M<sup>2+</sup>) = 50 mg/L; pH<sub>0</sub> (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) = 5,31; 6,2; 5,6; T = 30 °C

Sự biến đổi hiệu suất hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  của HAL theo thời gian được giới thiệu trên hình 3. Trong khoảng thời gian khảo sát, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh trong 50 phút đầu (đối với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) và 100 phút đầu (đối với  $Zn^{2+}$ ), sau đó tăng chậm. Từ 80 phút trở đi (đối với hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) và 100 phút trở đi (đối với  $Zn^{2+}$ ) hiệu suất hấp phụ ổn định do sự hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Từ kết quả cũng cho thấy, khả năng hấp phụ giảm dần theo thứ tự  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ . Để thu được hiệu suất hấp phụ cao và không tốn nhiều thời gian thì thời gian hấp phụ tiến hành trong 80 phút (đối với hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) và 100 phút (đối với  $Zn^{2+}$ ) được sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

#### Ảnh hưởng của pH dung dịch

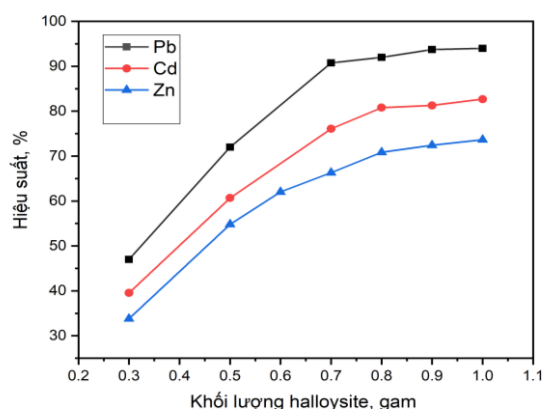
Việc loại bỏ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Từ giá trị  $pH_{PZC} = 5,99$ , tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 5,99, nhưng để tránh hiện tượng tạo các kết tủa  $M(OH)_2$ , ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện  $pH \leq 7$ . Kết quả theo dõi biến thiên hiệu suất hấp phụ của HAL được giới thiệu trên hình 4. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, HAL bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion  $H^+$  và ion  $M^{2+}$  do đó làm giảm khả năng hấp phụ của HAL. Khi pH tăng, mật độ điện tích dương của bề mặt giảm dần, khả năng hấp phụ  $M^{2+}$  sẽ tăng dần cho đến khi  $pH > pH_{PZC}$  thì bề mặt của hạt tích điện âm sẽ thuận lợi cho sự hấp phụ  $M^{2+}$ . Tuy nhiên, để có thể xử lý lượng lớn mà không phải điều chỉnh pH, giá trị pH ban đầu của dung dịch  $Pb^{2+}$  (5,31);  $Cd^{2+}$  (6,2);  $Zn^{2+}$  (5,6) gần bằng hoặc lớn hơn so với  $pH_{PZC}$  được lựa chọn cho quá trình hấp phụ các ion  $M^{2+}$  ở những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 4: Biểu đồ hiệu suất hấp phụ  $M^{2+}$  biến đổi theo pH  $m_{HAL} = 0,6$  g;  $C_0 (M^{2+}) = 50$  mg/L;  $t = 80$  phút ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) và 100 phút ( $Zn^{2+}$ );  $T = 30$  °C

#### Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ

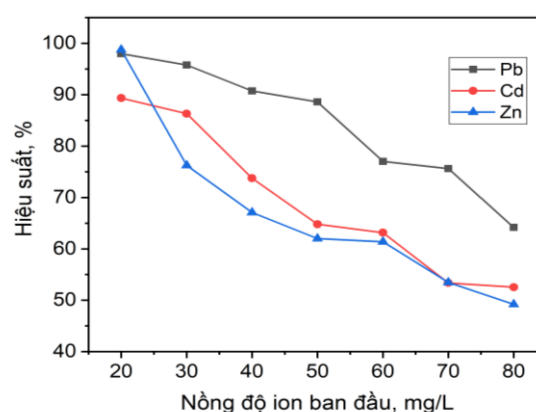
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của khối lượng vật liệu HAL đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại nặng  $M^{2+}$  thể hiện trên hình 5. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,3 đến 0,7 g, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh sau đó tăng chậm dần do quá trình hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Tại khối lượng 1,0 g HAL, hiệu suất hấp phụ đạt tới 94 % (đối với  $Pb^{2+}$ ), 82,68 % (đối với  $Cd^{2+}$ ) và 73,66 % (đối với  $Zn^{2+}$ ). Để đạt được hiệu suất hấp phụ tương đối cao nhưng không sử dụng lượng vật liệu nhiều, khối lượng 0,7 g HAL được chọn để nghiên cứu xử lý các ion kim loại nặng  $M^{2+}$ .



Hình 5: Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu HAL đến hiệu suất hấp phụ

$C_0 (M^{2+}) = 50$  mg/L;  $pH_0 (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) = 5,31; 6,2; 5,6$ ;  $t = 80$  phút ( $Pb^{2+}, Cd^{2+}$ ) và 100 phút ( $Zn^{2+}$ );  $T = 30$  °C

#### Ảnh hưởng của nồng độ $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ban đầu



Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ ion  $M^{2+}$  ban đầu đến hiệu suất hấp phụ  $m_{HAL} = 0,7$  g;  $pH_0 (Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) = 5,31; 6,2; 5,6$ ;  $t = 80$  phút ( $Pb^{2+}, Cd^{2+}$ ) và 100 phút ( $Zn^{2+}$ );  $T = 30$  °C

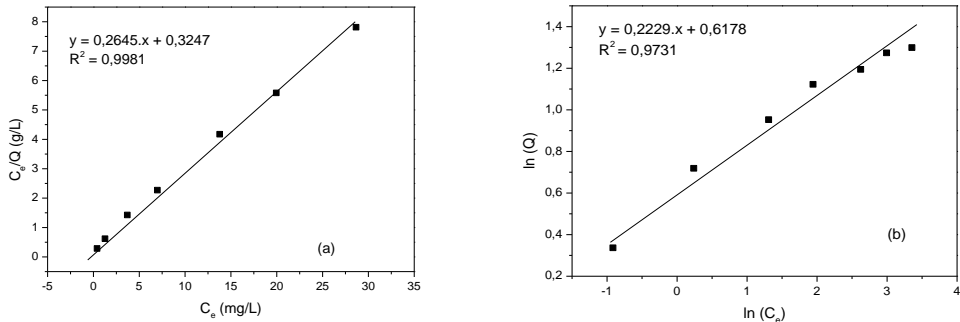
Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi nồng độ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  tăng từ 20 ÷ 80 mg/L, hiệu suất hấp phụ

giảm dần (Hình 6). Để đạt được hiệu suất hấp phụ trong khoảng 20 ÷ 40 mg/L. Kết quả cũng chỉ ra rằng, khả năng hấp phụ của HAL đối với các ion kim loại nặng theo thứ tự sau:  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ . Tại nồng độ 40 mg/L, hiệu suất hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  đạt 90,75; 73,75 và 67,09 %.

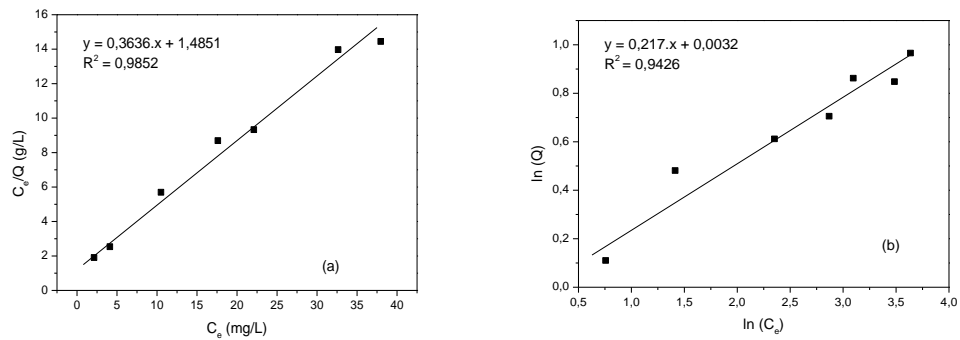
**Đường đẳng nhiệt hấp phụ**

Tiến hành hấp phụ các ion  $M^{2+}$  ở điều kiện thích hợp

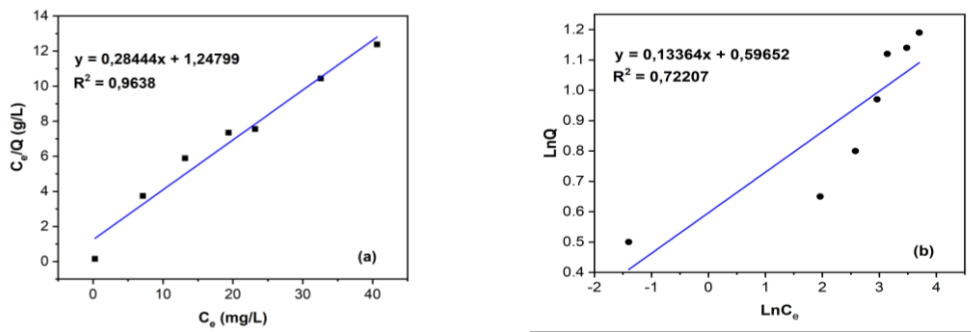
tương đối cao, nồng độ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  có thể sử dụng đã nghiên cứu: 0,7 g HAL với thời gian hấp phụ 80 phút (đối với  $Pb^{2+}$  và  $Cd^{2+}$ ), 100 phút (đối với  $Zn^{2+}$ ) ở pH tự nhiên (pH ban đầu), nhiệt độ phòng (30 °C) và nồng độ  $M^{2+}$  ban đầu thay đổi. Sau đó, xác định nồng độ  $M^{2+}$  còn lại ở trạng thái cân bằng ( $C_e$ ), từ đó có thể tính được các giá trị  $\ln C_e$ ,  $\ln Q$ , tỉ số  $C_e/Q$  và xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (Hình 7a, 8a, 9a) và Freundlich (Hình 7b, 8b, 9b).



Hình 7: Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $Pb^{2+}$  tại 30 °C theo Langmuir (a) và Freundlich (b)



Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $Cd^{2+}$  tại 30°C theo Langmuir (a) và Freundlich (b)



Hình 9: Đường đẳng nhiệt hấp phụ  $Zn^{2+}$  tại 30 °C theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Bảng 1: Các hằng số thực nghiệm  $Q_m$ ,  $K_L$ ,  $K_F$ ,  $n$  trong phương trình Langmuir và Freundlich

Hấp phụ $M^{2+}$	Langmuir			Freundlich		
	$Q_m$	$K_L$	$R^2$	$n$	$K_F$	$R^2$
$Pb^{2+}$	3,79	0,75	0,9981	4,49	1,85	0,9426
$Cd^{2+}$	2,75	0,24	0,9852	3,82	1,00	0,9426
$Zn^{2+}$	3,51	0,23	0,9638	7,48	1,82	0,7221

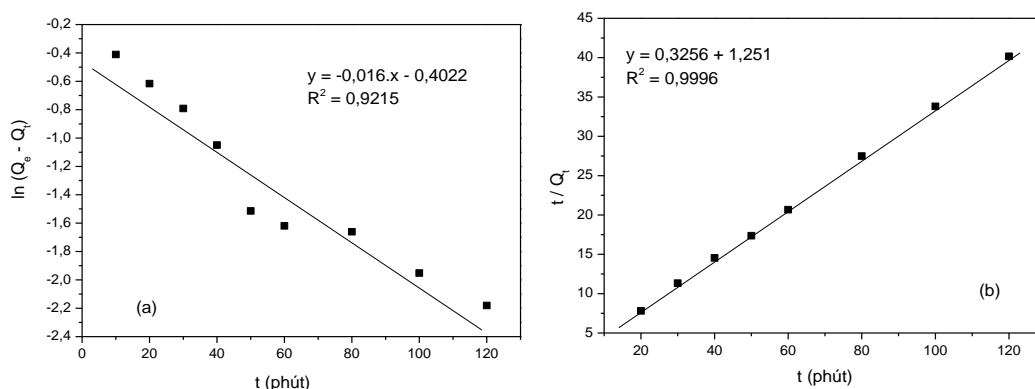
Dựa vào đồ thị của các đường hấp phụ đẳng nhiệt, xác định được các hằng số thực nghiệm: dung lượng hấp phụ lớn nhất tính theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $Q_m$ ), hằng số thực nghiệm Langmuir ( $K_L$ ) và các hằng số thực nghiệm Freundlich ( $K_F$ ,  $n$ ). Kết quả tính toán được đưa ra ở bảng 1. Kết quả thu được cho thấy, sự hấp phụ các ion  $M^{2+}$  trên halosyt tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir trong điều kiện nghiên cứu. Dung lượng hấp phụ cực đại của halosyt đối với các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  lần lượt là: 3, hấp phụ  $M^{2+}$  trong điều kiện: 50 mL 79; 2,75 và 3,51.

### Động học của quá trình hấp phụ

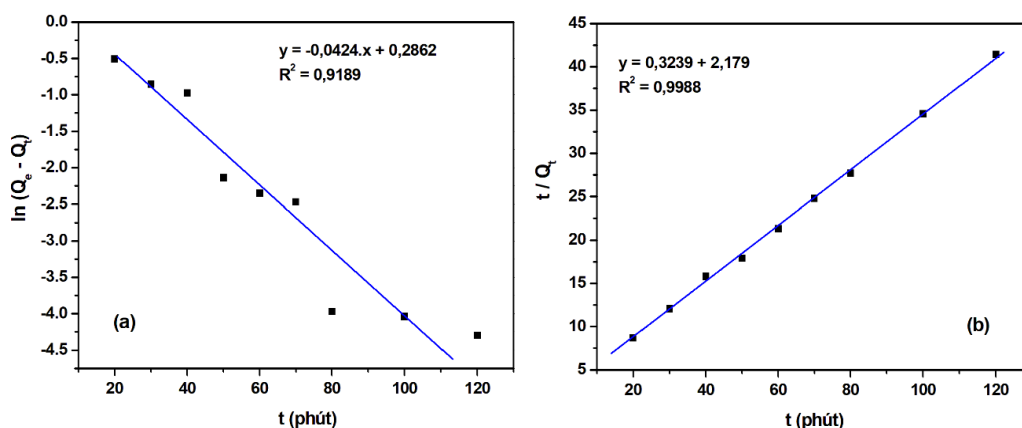
Nghiên cứu sự dung dịch  $M^{2+}$  40 mg/L, khối lượng HAL 0,7 g,  $pH_0 = 6,3$  biến đổi theo thời gian ở 30 °C. Từ đây đã xây dựng được đồ thị của phương trình động học giả bậc 1 (Hình 10a, 11a, 12a) và giả bậc 2 (Hình 10b, 11b, 12b). Từ các đồ thị trên Hình 10, 11, 12

có thể tính được các hằng số tốc độ hấp phụ ( $k$ ) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng ( $Q_e$ ). Kết quả tính toán được giới thiệu trong bảng 2. Từ bảng 2 cho thấy, giá trị  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 của  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  lần lượt là 0,98; 1,33; 2,21 mg/g, khác xa giá trị  $Q_e$  xác định từ thực nghiệm (3,10; 2,91; 2,71 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9251; 0,9189; 0,8220$  khác nhiều so với 1. Trong khi đó  $Q_e$  tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (3,07; 3,09; 2,89 mg/g) không khác nhiều so với  $Q_e$  từ thực nghiệm (3,10; 2,91; 2,71 mg/g), đồng thời hệ số hồi quy  $R^2 = 0,9996; 0,9988; 0,9942$  lần lượt với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  rất gần 1.

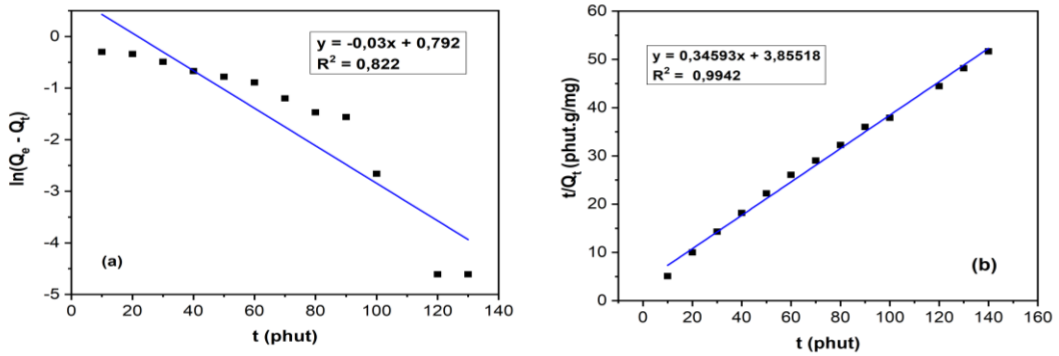
Kết quả này chứng tỏ trong điều kiện nghiên cứu, quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  bằng HAL không tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 mà tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được lần lượt bằng 0,085; 0,048; 0,031 g/mg/phút.



Hình 10: Mô tả số liệu thực nghiệm hấp phụ  $Pb^{2+}$  bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)



Hình 11: Mô tả số liệu thực nghiệm hấp phụ  $Cd^{2+}$  bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)



Hình 12: Mô tả số liệu thực nghiệm hấp phụ Zn<sup>2+</sup> bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Bảng 2: Các giá trị k và Q<sub>e</sub> tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

Hấp phụ M <sup>2+</sup>	Phương trình động học giả bậc một			Phương trình động học giả bậc hai			Q <sub>e</sub> thực nghiệm (mg/g)
	Q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (phút <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Q <sub>e</sub> (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mg/phút)	R <sup>2</sup>	
Pb <sup>2+</sup>	0,98	0,016	0,9251	3,07	0,085	0,9996	3,10
Cd <sup>2+</sup>	1,33	0,042	0,9189	3,09	0,048	0,9988	2,91
Zn <sup>2+</sup>	2,21	0,030	0,822	2,89	0,031	0,9942	2,71

**Xử lý một số ion kim loại nặng Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> trong nước thải mỏ chì, kẽm – Chợ Đồn, Bắc Kạn**

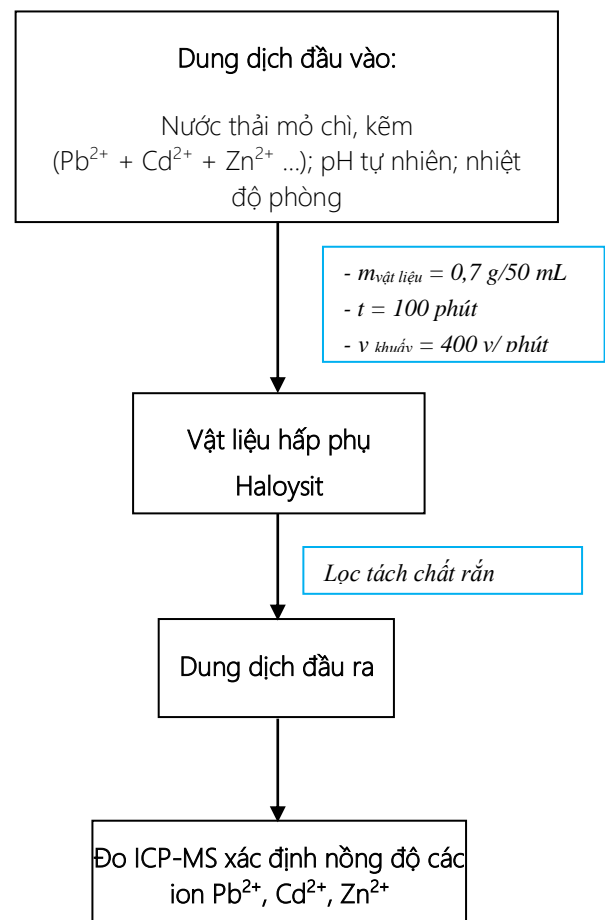
Trên cơ sở điều kiện thích hợp để xử lý từng ion kim loại nặng Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, có thể đưa ra quy trình xử lý đồng thời 3 ion kim loại nặng Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> trong nước thải bằng vật liệu HAL (quy mô phòng thí nghiệm) (Hình 13).

Ứng dụng quy trình để xử lý mẫu nước thải được lấy tại hồ thải của mỏ chì, kẽm Lũng Váng tại huyện Chợ Đồn - tỉnh Bắc Kạn. Kết quả xử lý các ion kim loại nặng Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> được thể hiện trong bảng 3.

Bảng 3: Kết quả xử lý mẫu nước thải mỏ chì, kẽm Lũng Váng

Chỉ tiêu	Nồng độ đầu vào (trước xử lý) (ppm)	Nồng độ đầu ra (sau xử lý) (ppm)	Hiệu suất xử lý (%)
Pb <sup>2+</sup>	1,1840	0,0049	99,59
Cd <sup>2+</sup>	0,1137	0,0090	92,08
Zn <sup>2+</sup>	2,1652	0,0118	99,46

Kết quả thu được cho thấy, hiệu suất xử lý các ion kim loại nặng trong nước thải dùng vật liệu halloysit đạt hiệu quả cao: 99,59 % (với Pb<sup>2+</sup>), 92,08 % (Cd<sup>2+</sup>) và 99,46 % (Zn<sup>2+</sup>)



Hình 13: Quy trình xử lý đồng thời 03 ion kim loại nặng Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> trong mẫu nước thải



## Kết luận

Khoáng sét halosit đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ  $M^{2+}$  ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc. Từ đó, lựa chọn được điều kiện thích hợp để xử lý các ion kim loại nặng  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  trong môi trường nước: khối lượng halosit 0,7 g/50 mL dung dịch, nồng độ  $M^{2+}$  ban đầu trong khoảng 20 ÷ 40 mg/L, thời gian tiếp xúc 80 phút (đối với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) và 100 phút (đối với  $Zn^{2+}$ ), pH 5,31; 6,2; 5,6 lần lượt đối với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  tại nhiệt độ phòng (30 °C). Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  bằng 3,79; 2,75; 3,51 mg/g. Tại nồng độ  $M^{2+}$  40 mg/L ở điều kiện hấp phụ thích hợp đã nghiên cứu, hiệu suất hấp phụ đạt 90,75; 73,75 và 67,09 % lần lượt với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ . Ứng dụng quy trình xử lý đồng thời 03 ion kim loại nặng trong mẫu nước thải mỏ chì, kẽm Lũng Váng tại huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn cho thấy hiệu suất xử lý cao: 99,59 %; 92,08 % và 99,46 % lần lượt đối với  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  và  $Zn^{2+}$ . Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng dụng khoáng sét halosit tự nhiên loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước bị ô nhiễm với quy mô lớn.

## Lời cảm ơn

Cảm ơn đề tài cấp cơ sở mã số T22-51 đã giúp hoàn thiện nghiên cứu.

## Tài liệu tham khảo

1. Phạm Luận, Vai trò của muối khoáng và nguyên tố vi lượng đối với sự sống của con người, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 1998.
2. Fu F., Wang Q., J. Environ. Manage. 92(3) (2011) 407–418.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>.
3. Bùi Hoàng Bắc, Nguyễn Tiến Dũng, Lê Thị Duyên, Võ Thị Hạnh, Hội nghị toàn quốc Khoa học trái đất và tài nguyên với phát triển bền vững (ERSD), Hà Nội 12/2018.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077c>.
4. Doãn Đình Hùng, Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Thị Thu, Cù Sỹ Thắng, Lê Thị Phương Dung, Tạp chí Địa chất, loạt A, số 340 (2014) 79 - 90.
5. Ioannis Anastopoulos, Alok Mittal, Muhammad Usman, Jyoti Mittal, Guanghui Yu, Avelino Núñez-Delgado, Michael Kornaros, Journal of Molecular Liquids 269 (2018) 855–868.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.104>.
6. Nguyễn Thị Hải, Đặng Ngọc Thăng, Nguyễn Thị Hoàng Hà, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường, Tập 32, Số 2S (2016) 198-205.
7. Nazarii Danyliuk, Jolanta Tomaszewska, Tetiana Tatarchuk, Journal of Molecular Liquids 309 (2020) 113077.  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113077>.
8. Nguyễn Trung Minh, Nguyễn Đức Chuy, Cù Sỹ Thắng, Nguyễn Thị Thu, Nguyễn Kim Thường, Nguyễn Trung Kiên, Trần Thị Thu Phương, Nguyễn Kim Thùy, Nguyễn Văn Thành, Huỳnh Minh Trí, Seong-Taek Yun, Tạp chí Địa chất, loạt A, Số 320 (2010) 227 - 235.
9. Lê Thị Duyên, Võ Thị Hạnh, Công Tiến Dũng, Đinh Thị Mai Thanh, Vietnam Journal of catalysis and Adsorption, Vol.10(2) (2021) 36-42.  
<https://doi.org/10.51316/jca.2021.025>.
10. Nguyễn Thị Đông, Nguyễn Tiến An, Đỗ Trường Thiện, Đào Văn Bày, Tạp chí Hóa học, Tập 50, Số 4B (2012) 95 - 98.
11. Lê Thị Duyên, Lê Thị Phương Thảo, Phạm Tiến Dũng, Phạm Thị Năm, Nguyễn Thị Thơm, Cao Thị Hồng, Đinh Thị Mai Thanh, Tạp chí Hóa học, T55(3E12) (2017) 167-171.
12. Neha G., Atul K., Chattopadhyaya M.C., Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 43(1) (2012) 125-131.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.07.009>.
13. Muniyappan R.G., Kousalya G.N., Meenakshi S., International Journal of Biological Macromolecules 48 (2011) 119-124.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.10.009>.
14. Đỗ Trà Hương, Đặng Văn Thành, Mai Quang Khuê, Nguyễn Thị Kim Ngân, Tạp chí Hóa học, Tập 54, Số 1 (2016) 64 - 69.
15. R.R. Sheha, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 310(1) (2007) 18-26.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.047>