

# Nghiên cứu biến tính khoáng sét vermiculit nhằm nâng cao khả năng hấp phụ kim loại nặng trong nước

Trần Lý Tường\*

*Trường Đại học Quảng Bình, 312 Lý Thường Kiệt, Đồng Hới, Quảng Bình, Việt Nam*

Nhận ngày 9 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 10 tháng 6 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 14 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Vermiculit (VER) là loại khoáng sét có trữ lượng dồi dào, giá thành thấp và thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ kim loại nặng và các chất hữu cơ của nó rất thấp. Để nâng cao khả năng hấp phụ kim loại nặng của VER, rất nhiều nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp biến tính khác nhau để cải thiện các tính chất của đất sét như kích thước lỗ xốp, diện tích bề mặt riêng, độ chịu nhiệt và hoạt tính hóa học. Bài báo này trình bày kết quả việc sử dụng dimercaprol (BAL) để biến tính vermiculit. Kết quả cho thấy sự hấp phụ  $Hg^{2+}$  tối đa của nó tăng từ 1,75 lên 9,63  $mg.g^{-1}$  sau khi sửa đổi. Thời gian hấp phụ bão hòa trong khoảng 300 phút và tỷ lệ hấp phụ của BAL-VER lớn hơn so với VER. Sự gia tăng của nhiệt độ trong dung dịch có tác động nhỏ đến hấp phụ và quá trình hấp phụ là phản ứng tỏa nhiệt tự phát. Qua phân tích dữ liệu thí nghiệm, cơ chế hấp phụ chủ yếu là trao đổi ion, hấp phụ tĩnh điện và cơ chế chặn (interception).

*Từ khóa:* Vermiculit; hấp phụ; thủy ngân; cải tính; dimercaprol.

## 1. Đặt vấn đề

Kể từ khi công nghiệp thủy ngân và các hợp chất của nó được sử dụng rộng rãi trong các ngành luyện kim, khai thác vàng và các ngành công nghiệp khác như y tế, điện dân dụng..., chất thải thủy ngân đã trở thành mối nguy hại đặc biệt nghiêm trọng cho sức khỏe con người bởi độc tố của nó, việc tìm ra loại vật liệu rẻ tiền, có sẵn để hấp phụ thủy ngân là một trong những hướng được ưu tiên nghiên cứu trong ngành vật liệu môi trường nói chung và xử lý ô nhiễm nước nói riêng.

Vermiculit là một loại khoáng chất tự nhiên có trữ lượng lớn trên thế giới, giá thành rẻ, có những đặc tính có lợi cho việc biến tính cấu

trúc, VER tự nhiên có khả năng hấp phụ kim loại nặng Hg trong nước thấp, để nâng cao khả năng hấp phụ kim loại Hg trong nước của VER, bài báo này đi vào nghiên cứu sử dụng thuốc biến tính Dimercaprol ( $C_3H_8OS_2$ ) để biến đổi cấu trúc tinh thể, tính chất vật lý, hóa học của khoáng sét VER theo hướng nâng cao khả năng hấp phụ kim loại Hg của VER trong nước.

Vermiculit do nhóm khoáng chất ngậm nước silicat nhôm-sắt-magiê tạo thành lớp, giống như mica trong, công thức hóa học là  $Mg_x(H_2O)\{Mg_{3-x}[AlSiO_3O_{10}](OH)_2\}$ , cấu tạo cơ bản của tinh thể vermiculit như Hình 1.

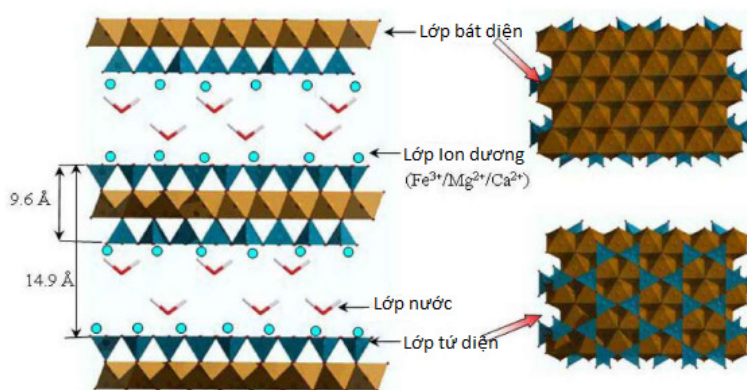
Vermiculit được dùng làm chất cải tạo đất; làm chất mang trong sản xuất phân bón, thuốc trừ sâu, diệt cỏ, chế tạo nguyên liệu có tính năng hấp phụ, phục vụ các ngành công nghiệp và bảo vệ môi trường. Các nước có sản lượng khai thác vermiculit hàng đầu thế giới là Ai

\*ĐT.: 84-941700555

Email: tuongtranly@gmail.com

Cập, Ấn Độ, Ôttrâyliia, Braxin, Mỹ, Liên Bang Nga, Nam Phi, Trung Quốc, Zumbabuê. Theo thống kê của Cục Điều tra Địa chất Mỹ (2007), sản lượng khai thác vermiculit của các nước năm 2004 khoảng 510 nghìn tấn, năm 2005 khoảng 516 nghìn tấn và năm 2006 khoảng 513 nghìn tấn [1]. Trên lãnh thổ Việt Nam bước đầu đã phát hiện được một số khu vực có vermiculit như: Phố Ràng-Bảo Hà, và Sơn Thủy-Tân Thượng (Lào Cai); Hòa Công Minh Quán và

Đèo Mậu A (Yên Bái); Vinh Tiên-Đông Cửu (Phú Thọ); Mang Gôi-Nước Oai-Xã Canh (Bình Định); Đèo Viholak-Bờ Leng và Mang Lùng-Nước Như (Quảng Ngãi) [2, 3, 4, 5]. Kết quả nghiên cứu bước đầu đã chứng minh vermiculit Việt Nam có tính khả tuyển và có chất lượng đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu phục vụ sản xuất trong các lĩnh vực nông nghiệp, công nghiệp và xử lý bảo vệ môi trường.



Hình 1. Cấu trúc tinh thể của khoáng VER.

## 2. Thục nghiệm

### 2.1. Phần thí nghiệm

#### a. Hóa chất

Các vật liệu sau được mua tại Trung Quốc bao gồm: Khoáng sét Vermiculit (VER) khả năng trao đổi cation (CEC) là 85.5 mmol/100 g,

thuốc biến tính Dimercaprol ( $C_3H_8OS_2$ ),  $CH_3CH_2OH$ ,  $HgCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $K_2Cr_2O_7$ .

#### b. Thiết bị dùng trong thí nghiệm

Các thiết bị dùng trong thí nghiệm bao gồm:

Tên máy	Số hiệu	Nơi sản xuất
Tủ sấy	DHG-9023A	Trung Quốc
Máy khuấy	DF-101S	Trung Quốc
Máy li tâm	HC-308	Trung Quốc
Máy đo pH	PHS-3C	Trung Quốc
Cân tiêu li điện tử	CP1104	Trung Quốc
Máy lác nhiệt kỹ thuật số	SHA-B	Trung Quốc
Máy phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)	D/max-III	Đức
Máy đo điện thế Zeta	Nano ZS	Đức
Máy đo đường kính lỗ và diện tích bề mặt (BET)	ASAP 2020	Mỹ
Kính hiển vi điện tử quét (SEM)	S-3200N	Nhật
Máy hồng ngoại quang phổ (FTIR)	1725X	Mỹ
Máy phân tích nhiệt TGA/DSC	SDT Q600	Mỹ
Máy nguyên tử phổ huỳnh quang	XGY-1011A	Nhật

## 2.2. Phương pháp biến tính vermiculit

Nghiên vermiculit cho qua sàng lưới kích thước lỗ 200, cho 100 ml ethanol khan vào 5 g vermiculit đã xay trộn đều sau đó siêu âm trong 10 phút ở nhiệt độ 60 °C, sau đó thêm Dimercaprol (BAL) vào hỗn hợp với tỷ lệ CEC ( $n_{\text{BAL}}: m_{\text{VER}} = 2,565 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ), hỗn hợp được điều chỉnh pH = 1, dùng thiết bị hồi lưu ở 80 °C trong 20 h, sản phẩm sau đó được ly tâm và rửa sạch bằng ethanol khan 6 lần. Chất rắn sau khi ly tâm được sấy khô trong lò ở 60 °C, sàng qua một rây lưới 200, niêm phong. Sản phẩm cuối cùng đặt tên là BAL-VER.

## 2.3. Thí nghiệm hấp phụ

Sau khi pha chế dung dịch ion thủy ngân, cho 25 mL dung dịch thủy ngân vào ống ly tâm loại 50mL, điều chỉnh nồng độ pH từ 4,5-5 bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> và NaOH 0,1M, dung dịch sau khi điều chỉnh pH tiến hành cho 0,05g BAL-VER vào, hỗn hợp được bao bọc tuyệt đối kín để tránh bay hơi, cho ống vào máy lắc và điều khiển tốc độ nằm ở 4000 vòng/phút trong thời gian 5 phút, qua máy ly tâm trong thời gian 10 phút, sản phẩm sau đó dùng kim tiêm lấy dung dịch ra để qua màng lọc kích thước 0,45nm, dung dịch này được mang đi xác định nồng độ Hg<sup>2+</sup> bằng máy nguyên tử phổ huỳnh quang. Trong thí nghiệm đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như: nồng độ pH từ 1-10, thời gian hấp phụ từ 5 phút - 24 giờ, nhiệt độ từ 30 - 60, thay đổi nồng độ chất ô nhiễm từ

1-100 mg·L<sup>-1</sup>, lượng thuốc hấp phụ 2 g·L<sup>-1</sup>. Nồng độ ion Hg<sup>2+</sup> trong dung dịch được tính theo công thức sau:

$$q = (C_0 - C_t) \cdot V/m$$

$$Y = 100 \cdot (C_0 - C_t) / C_0$$

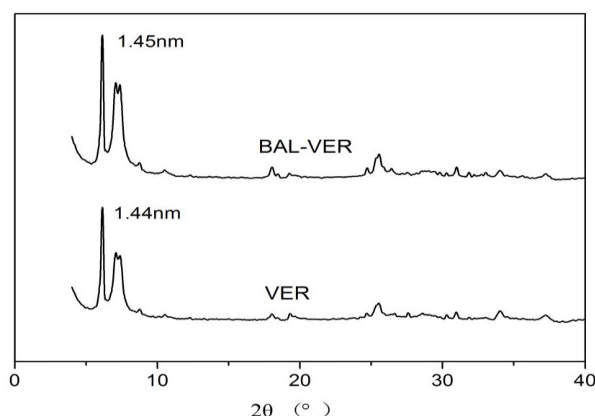
Trong đó: C<sub>0</sub> là nồng độ Hg<sup>2+</sup> ban đầu (mg·L<sup>-1</sup>); C<sub>t</sub> là nồng độ Hg<sup>2+</sup> sau khi đã bị hấp phụ theo thời gian t (mg·L<sup>-1</sup>); V là thể tích của dung dịch Hg<sup>2+</sup> (L); m là lượng thuốc hấp phụ (g); Y là tỷ lệ phần trăm Hg<sup>2+</sup> bị hấp phụ (%).

## 3. Kết quả và thảo luận

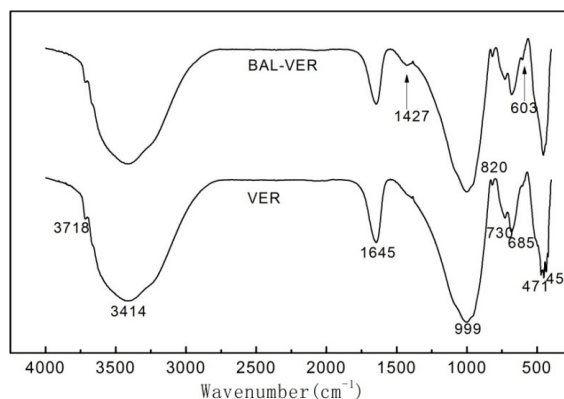
### 3.1. Biểu trưng vật liệu

#### Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X được trình bày ở Hình 2, đỉnh đặc trưng của vermiculit gốc xuất hiện ở 6.15° tại d<sub>001</sub> = 1,44 nm [6-7], đỉnh nhọn, bên cạnh đó có một số đỉnh nhiễu xạ yếu khác đại diện cho lượng nhỏ các tạp chất khác trong khoáng vermiculit gốc ban đầu [8]. Sau khi qua biến tính bởi BAL thì BAL-VER hầu như không có sự khác biệt đáng kể, sự thay đổi khoảng cách giữa hai lớp là không đáng kể, chỉ có cường độ nhiễu xạ ở các đỉnh tăng lên, cho thấy rằng cấu trúc tinh thể về cơ bản không thay đổi sau khi đã được sửa đổi, điều này chứng tỏ chất biến tính BAL không xen vào giữa các lớp mà chỉ hấp phụ trên bề mặt khoáng VER.



Hình 2. Phổ XRD của VER và BAL-VER.



Hình 3. Quang phổ hồng ngoại của VER và BAL.

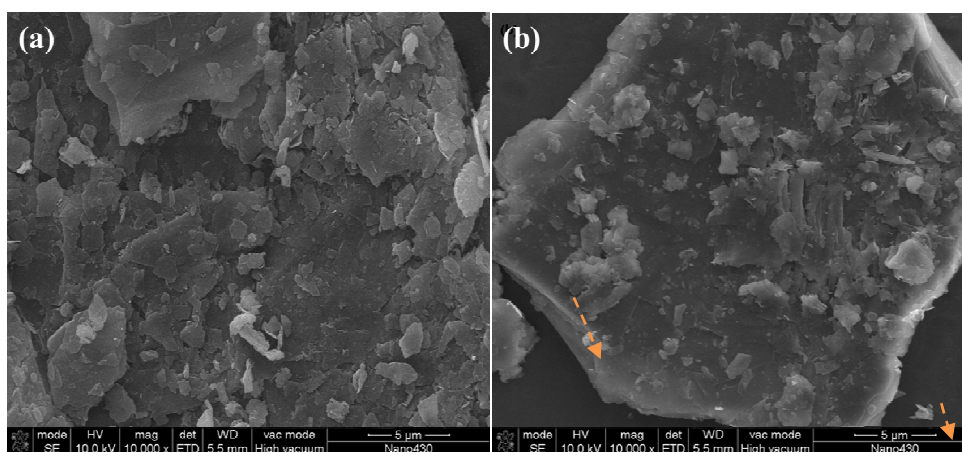
*Phân tích quang phổ hồng ngoại Fourier (FTIR)*

Kết quả phân tích được thể hiện ở Hình 3. Nhìn vào hình cho thấy đỉnh hấp thụ  $3718\text{ cm}^{-1}$  chủ yếu do những dao động co giãn của liên kết O-H trong nhóm Si-OH gây ra, đỉnh  $3414\text{ cm}^{-1}$  đại diện cho rung động co duỗi của nhóm -OH trong kết cấu mặt tứ diện của VER [9], đỉnh  $1645\text{ cm}^{-1}$  do ảnh hưởng dao động uốn cong của nhóm -OH trong lớp nước hấp phụ của VER [6-9], vị trí  $999\text{ cm}^{-1}$  chủ yếu do dao động co duỗi của Si-O trong lớp tinh thể VER. Các đỉnh hấp phụ  $730, 685, 471\text{ cm}^{-1}$  thuộc về dao động uốn cong và biến dạng của nhóm Si-O [10-11]. So với phổ VER thì phổ sau biến tính BAL-VER có đỉnh phổ hồng ngoại không thay đổi

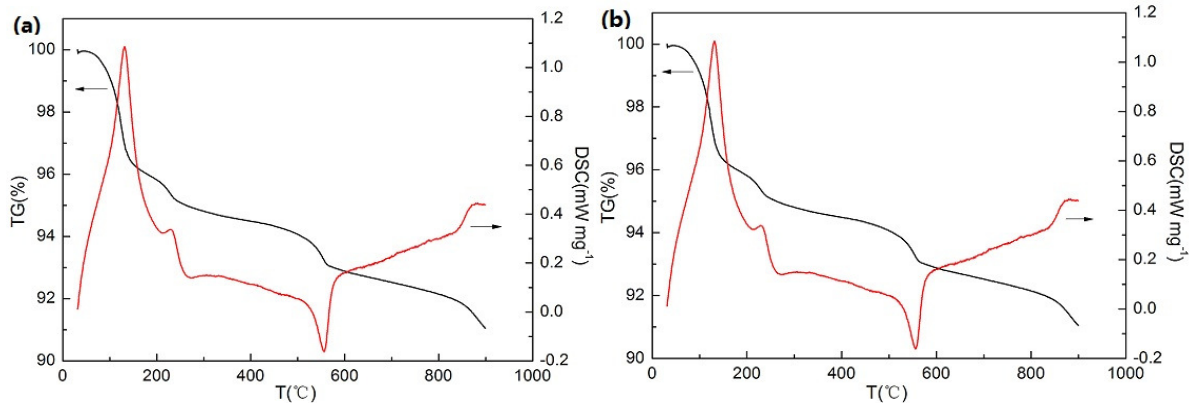
hiều, điều đó cho thấy bộ khung cấu trúc của vermiculite không thay đổi. Tuy nhiên BAL-VER có một đỉnh mới xuất hiện ở vị trí  $1427\text{ cm}^{-1}$ , đỉnh này thuộc về dao động biến dạng hoặc dao động co duỗi của  $-\text{CH}_2$  trong BAL [12-13], điều này chứng tỏ thuộc biến tính BAL đã kết hợp thành công trên khoáng VER.

*Phân tích SEM*

Kết quả phân tích SEM được thể hiện trên Hình 4, khoáng VER trước và sau khi biến tính được qua kính hiển vi phóng đại lên 10.000 lần, kết quả cho thấy trước và sau biến tính không có nhiều thay đổi rõ ràng, tuy nhiên sau khi biến tính bề mặt BAL-VER xuất hiện tương đối nhiều kết cấu lát mỏng, kết cấu chặt chẽ hơn.



Hình 4. Phóng đại điện tử SEM của VER (a) và BAL-VER (b).



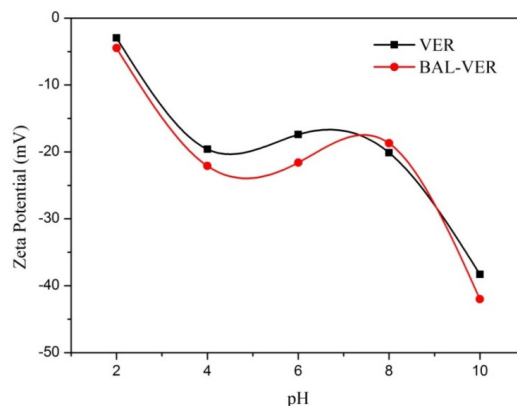
Hình 5. Phân tích nhiệt của VER(a) và BAL-VER(b).

#### Phân tích TG-DSC

Hình 5 (a), ở nhiệt độ trong khoảng từ 50-150 °C, tỷ lệ trọng lượng mất khoảng 4,2%, chủ yếu là mất nước ở lớp nước hấp phụ của VER, ở 125 °C có một đỉnh hấp thụ rõ ràng. Tại khoảng giữa 200 °C -500 °C không có hiệu ứng nhiệt đáng kể, trong khoảng 500-850 °C tỷ lệ tổn thất trọng lượng khoảng 1,9%, chủ yếu là do sự thoát hơi nước trong nhóm OH. Khoảng 850-900 °C giảm trọng lượng do khoáng chất bị đốt cháy. Trong hình (b), sự mất trọng lượng của BAL-VER và VER hầu như không có sự khác biệt, giữa các đường cong thu nhiệt không thay đổi. Điều này gián tiếp cho thấy BAL hấp phụ trên bề mặt của chất khoáng mà không vào sâu trong các lớp kết cấu của VER, hơn nữa do lượng thuốc biến tính chiếm tỷ lệ rất nhỏ nên không có sự thay đổi đáng kể trong TGA.

#### Phân tích thế điện động Zeta

Trong Hình 6 là xu thế thay đổi của thế điện động khi thay đổi giá trị pH khác nhau, vật liệu trước và sau biến tính đều có giá trị âm điện trên toàn bộ phạm vi thay đổi pH, điều này chứng tỏ bề mặt hai loại vật liệu này đều mang điện tích âm. Khi pH >8, cùng với sự tăng lên của giá trị pH thì điện tích âm bề mặt của nó cũng tăng lên đáng kể, nhưng khả năng hấp phụ trong điều kiện kiềm của vermiculit giảm xuống. Điều này cho thấy rằng trong điều kiện kiềm, hấp phụ điện tích không còn đóng vai trò chủ đạo. Ngoài ra, khi giá trị pH ở giá trị 5-6 thì điện tích âm bề mặt có giá trị rất lớn, qua xem xét các điều kiện vận hành thực tế và điều kiện thí nghiệm ở mục 3.2.a, tác giả lựa chọn giá trị pH ở khoảng 5-6 cho các thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng về nồng độ chất ô nhiễm, nhiệt độ môi trường, thời gian hấp phụ, lượng chất hấp phụ...



Hình 6. Phân tích thế điện động của VER và BAL-VER.

### 3.2. Kết quả thí nghiệm hấp phụ

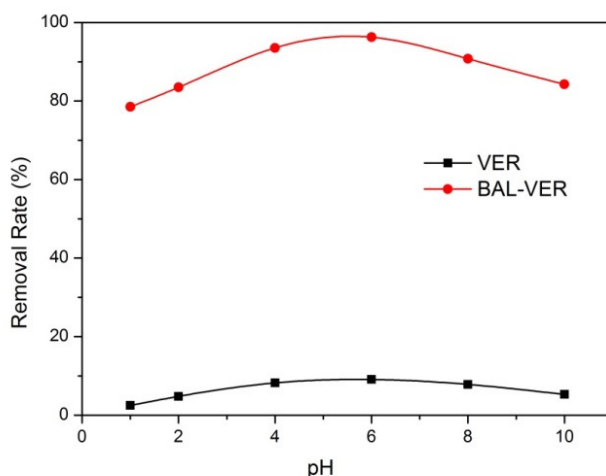
#### Ảnh hưởng của nồng độ pH

Hình 7 cho thấy, VER sau khi biến tính khả năng hấp phụ  $Hg^{2+}$  tăng lên rất lớn (từ 10% tăng lên 98%), khi giá trị pH thấp thì sự hấp phụ  $Hg^{2+}$  cũng bị ức chế bởi sự cạnh tranh giữa protons ( $H^+$ ), hydronium ( $H_3O^+$ ) và  $Hg^{2+}$ , hơn nữa nhóm chức Thiol của BAL trên VER sẽ bị chuyển đổi thành một dạng proton hóa làm hạn chế khả năng tạo phức của nó do lực tĩnh điện, điều này đã được minh chứng tại tài liệu nghiên cứu dùng aminopropyl và mercaptopropyl sửa đổi khoáng smectit để tăng khả năng hấp phụ kim loại nặng [14]. Sự giảm khả năng hấp phụ

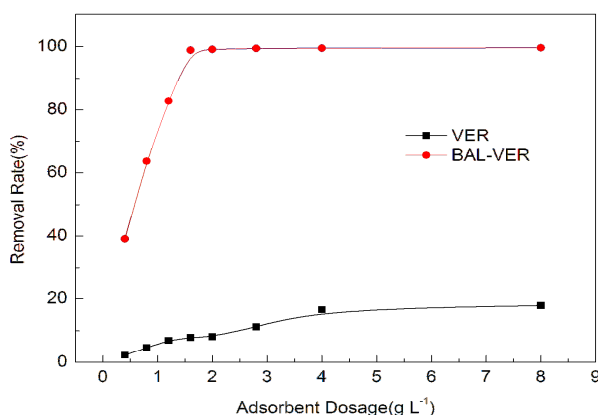
$Hg^{2+}$  khi pH cao có thể là do sự liên kết lỏng lẻo giữa các ion kim loại mục tiêu và island lưỡng tính hoặc các nhóm aluminiol khi dung dịch có tính kiềm. Hơn nữa việc dùng NaOH để tạo môi trường kiềm, trong đó  $Na^+$  có khả năng cạnh tranh và làm giảm khả năng hấp phụ  $Hg^{2+}$ . Khả năng hấp phụ tốt nhất khi pH=5-6

#### Ảnh hưởng của lượng thuốc hấp phụ

Hình 8 cho thấy cùng với lượng chất hấp phụ tăng thì tỷ lệ hấp phụ  $Hg^{2+}$  của VER và BAL-VER tăng, tại nồng độ 2  $g \cdot L^{-1}$  (đối với BAL-VER) và 4  $g \cdot L^{-1}$  (đối với VER) thì đạt trạng thái cân bằng hấp phụ, tỷ lệ hấp phụ tương ứng 99,4% và 18%.

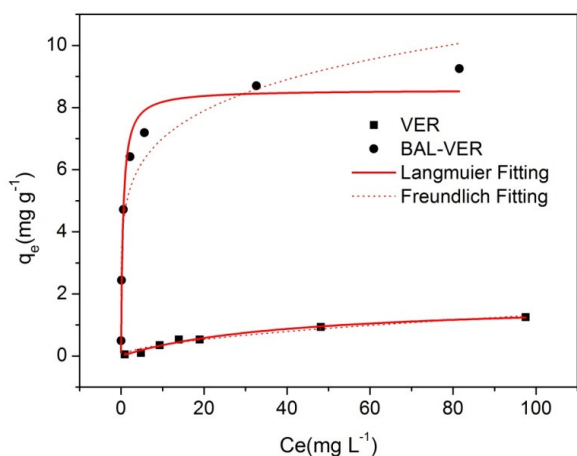


Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ pH đến hấp phụ  $Hg^{2+}$ .

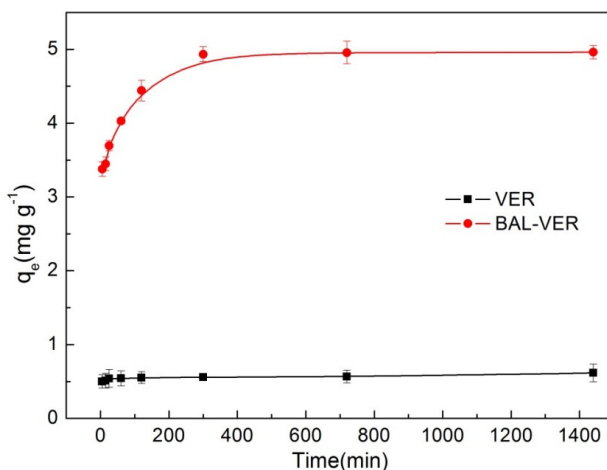


Hình 8. Ảnh hưởng của lượng thuốc hấp phụ.





Hình 9. Ảnh hưởng nồng độ Hg<sup>2+</sup> ban đầu đối với khả năng hấp phụ.



Hình 10. Động lực học hấp phụ và ảnh hưởng của thời gian hấp phụ.

Bảng 1. Các thông số của mô hình đường đẳng nhiệt

Sample	Langmuir				Freundlich	
	$K_L(L \cdot mg^{-1})$	$q_m(mg \cdot g^{-1})$	$R^2$	N	$K_F(L \cdot g^{-1})$	$R^2$
VER	0.0248	1.753	0.983	0.557	0.101	0.961
BAL-VER	2.0927	8.572	0.960	0.172	4.711	0.896

*Ảnh hưởng của nồng độ Hg<sup>2+</sup> ban đầu và ô hình đẳng nhiệt hấp phụ*

Trong thí nghiệm này, điều tra khả năng hấp phụ của chất hấp phụ khi thay đổi nồng độ

ban đầu khác nhau của Hg<sup>2+</sup>, sử dụng đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và phương trình Freundlich để phân tích các dữ liệu thử nghiệm. Nhìn vào Hình 9 có thể thấy lượng hấp phụ của BAL-VER lớn hơn nhiều so với VER. Khả

năng hấp phụ tăng lên cùng với sự gia tăng nồng độ ban đầu cho đến khi hấp phụ đạt độ bão hòa.

Các dữ liệu được liệt kê trong Bảng 1 cho mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich phù hợp với kết quả thực nghiệm. Hệ số tương quan  $R_2$  của mô hình Langmuir phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm cao hơn so với mô hình Freundlich, điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ là đơn lớp [15], đặc biệt lượng hấp phụ tối đa của VER từ 1,75  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$  sau khi qua sửa đổi được nâng lên 9,63  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

*Nghiên cứu động lực học hấp phụ*

Hình 10 cho thấy khoảng 300 phút đầu BAL-VER đã đạt trạng thái cân bằng hấp phụ, trong khi VER trong thời gian ngắn đã bão hòa, lượng hấp phụ của VER ban đầu khoảng 0.5  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,

· $\text{g}^{-1}$ , sau khi biến tính qua BAL lượng hấp phụ tăng lên 5  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , hiệu quả tăng lên 10 lần so với trước khi cải tính.

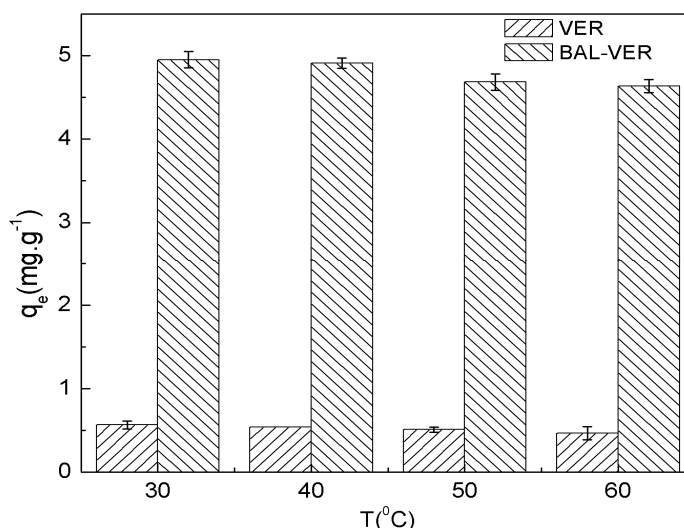
Thông qua hệ số tương quan của hai mô hình động lực học ở bảng Bảng 2 cho thấy, mô hình động lực học bậc 2 phù hợp quá trình hấp phụ, điều này có thể suy đoán hấp phụ hóa học chiếm vai trò chủ đạo.

*Ảnh hưởng của nhiệt độ và phương trình nhiệt động lực học*

Trong bài này đã khảo sát khả năng hấp phụ  $\text{Hg}^{2+}$  của khoáng VER trước và sau biến tính ở các ngưỡng nhiệt độ 30 °C, 40 °C, 50 °C và 60 °C, kết quả như Hình 11. Khi nhiệt độ càng tăng thì khả năng hấp phụ càng giảm, tuy nhiên hiệu quả hấp phụ thủy ngân của vật liệu sau biến tính tăng lên rất rõ rệt.

Bảng 2. Bảng các thông số của mô hình động lực học

Sample	$q_{e(\text{experiment})}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ [ $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$R^2$
VER	0.61	0.0018	0.104	0.880	0.134	0.608	0.998
BAL-VER	4.96	0.0038	0.821	0.723	0.024	5	0.999



Hình 11. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hấp phụ.



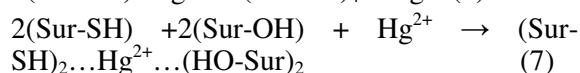
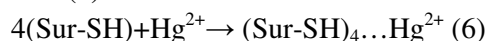
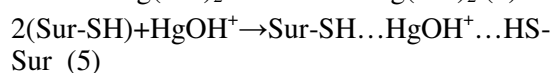
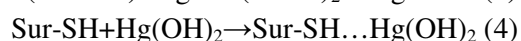
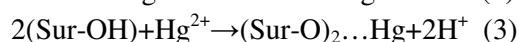
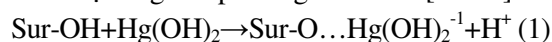
Bảng 3. Tham số nhiệt động lực học hấp phụ

Sample	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol/K})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$			
			303K	313K	323K	333K
VER	-37.93	-92.47	-9.91	-8.99	-8.06	-7.14
BAL-VER	-65.60	-126.07	-27.40	-26.14	-24.88	-23.62

Căn cứ vào công thức nhiệt động lực học tính toán được các thông số như Bảng 3, nhìn vào bảng ta thấy quá trình hấp phụ thủy ngân của cả hai vật liệu trên là quá trình tỏa nhiệt, phản ứng hấp phụ bề mặt của vật liệu tự động phát sinh, cùng với phản ứng hấp phụ thì mức độ hỗn loạn trong hệ thống giữa giao diện rắn-lỏng không ngừng gia tăng [16-18].

#### Phân tích cơ chế hấp phụ

Dựa trên các kết quả của những phân tích trên có thể thấy vermiculit hấp phụ  $\text{Hg}^{2+}$  chủ yếu dựa trên cơ chế trao đổi ion giữa các lớp, giữa các lớp khoáng sét, hydroxyl và  $\text{Hg}^{2+}$  hình thành các phức chất. Khoáng VER sau khi qua BAL biến tính thì khả năng hấp phụ  $\text{Hg}^{2+}$  được nâng cao đáng kể, cái này chủ yếu do BAL đã kết hợp một lượng lớn nhóm mercapto và hydroxyl trên VER, các nhóm này có khả năng nâng cao hiệu quả tạo phức với  $\text{Hg}^{2+}$ , từ đó nâng cao hiệu quả loại  $\text{Hg}^{2+}$  trong dung dịch nước. Cơ chế BAL-VER hấp phụ  $\text{Hg}^{2+}$  có thể biểu thị bằng các phương trình sau [19-21]:



#### Tài liệu tham khảo

- [1] Kogel, Jessica Elzea, ed. Industrial minerals & rocks: commodities, markets, and uses. SME, 2006.
- [2] Nguyễn Thanh Tùng, Đặc điểm vô phong hoá chứa vermiculit trên các đá biến chất giàu biotit thuộc hệ tầng Sin Quyền và hệ tầng Núi Con Voi vùng Phố Ràng - Bảo Hà. Luận văn Thạc sĩ địa chất, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội, 2004.
- [3] Nguyễn Thanh Tùng, Trần Ngọc Thái, Đặc điểm thành phần vật chất quặng vermiculit ở vùng Sông Hồng, Tạp chí KHKT Mỏ - Địa chất, số 16( 2006) 47.
- [4] Nguyễn Thanh Tùng, Trần Ngọc Thái, Các thành hệ quặng vermiculit ở đới Phan Si Pan. Tạp chí KHKT Mỏ - Địa chất, số 21(2008) 65.
- [5] Nguyễn Thanh Tùng, Các thành hệ quặng vermiculit ở đới Sông Hồng và đới Phan Si Pan. Luận án Tiến sĩ Địa chất, Viện Khoa học Địa chất và Khoáng sản, Hà Nội (2012).
- [6] Tran, Lytuong, et al, Highly enhanced adsorption for the removal of Hg (II) from aqueous solution by Mercaptoethylamine/Mercaptopropyltrimethoxysilane functionalized vermiculites, Journal of colloid and interface science 445 (2015) 348.
- [7] Tran Ly Tuong, et al, 有机改性蛭石的特性及其对  $\text{Hg}^{2+}$  吸附性能的研究, 环境科学学报 35.4 (2015) 1054.
- [8] Temuujin, Jadambaa, Kiyoshi Okada, and Kenneth JD MacKenzie, Preparation of porous silica from vermiculite by selective leaching, Applied Clay Science 22.4 (2003) 187.
- [9] Tran Ly Tuong, et al, 巯基乙胺改性蛭石对水体中 Ag (I) 的吸附性能研究, 中国环境科学 35.4 (2015) 1109.
- [10] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, Vib. Spectrosc. 31 (2003) 1.
- [11] C. Liao, C. Chen, M. Wang, P. Chiang, C. Pai, Sorption of chlorophenoxypropionic acids by organoclay complexes, Environ. Toxicol 21 (2006) 71.

- [12] R. Celis, M.C. Hermosin, J. Cornejo, Heavy metal adsorption by functionalized clays, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4593.
- [13] X. Yu, C. Wei, L. Ke, Y. Hu, X. Xie, H. Wu, Development of organovermiculite-based adsorbent for removing anionic dye from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 499.
- [14] 吴大清, 刁桂仪, 矿物表面活性及其量度. *矿物学报* 21-3(2001) 307
- [15] X. Zhao, G. Zhang, Q. Jia, C. Zhao, Z.W. Zhou, W. Li, Adsorption of Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), and Cd(II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups (PEK-L): equilibrium, kinetics, and thermodynamics, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 152.
- [16] L. Cottet, C.A.P. Almeida, N. Naidek, M.F. Viante, M.C. Lopes, N.A. Debacher, Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 25.
- [17] S. Yang, M. Gao, Z. Luo, Adsorption of 2-naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 39.
- [18] S. Yang, M. Gao, Z. Luo, Q. Yang, The Characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing geminisurfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol, *Chem. Eng. J.* (2015).
- [19] X. Liang, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, X. Qin, Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>, *Colloids Surf. A* 349 (2009) 61.
- [20] J. Lv, L. Luo, J. Zhang, P. Christie, S. Zhang, Adsorption of mercury on lignin: combined surface complexation modeling and X-ray absorption spectroscopy studies, *Environ. Pollut.* 162 (2012) 255.
- [21] M. Wang, R. Qu, C. Sun, P. Yin, H. Chen, Dynamic adsorption behavior and mechanism of transition metal ions on silica gels functionalized with hydroxyl- or amino-terminated polyamines, *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 264

## Study on Preparation and Characterization of Organic Modified Vermiculit for Adsorption of Heavy Metal Ions

Tran Ly Tuong

*Quang Binh University, 312 Ly Thuong Kiet, Dong Hoi, Quang Binh, Vietnam*

**Abstract:** Vermiculit often is used as absorbent for the management of environmental pollution because of their advantages of abundant reserves, low price and environmental friendliness. However, the absorption ability of heavy metals and organic matter in natural clay is poor. For the sake of the absorption performance of natural clay, a lot of literature have studied different modification methods to improve the properties of clay such as pore size, specific surface area, thermostability and chemical activity. Dimercaprol modified vermiculit (BAL-VER) was prepared with natural vermiculit. The results suggested that the maximum uptake of Hg<sup>2+</sup> of vermiculit increased from 1.75 to 9.63 mg .g<sup>-1</sup> after modification .The Pseudo-second-order model and Langmuir absorption isotherm could interpret well the Hg<sup>2+</sup> absorption on the four kinds of materials. The saturate absorption time was 300 minutes, and the absorption rate of BAL-VER were greater than that of VER. The rise of solution temperature had small effect on absorption and the absorption process was geared to spontaneous exothermic reaction. Absorption experiment data and characterization results displayed that the removal mechanisms of Hg<sup>2+</sup> on BAL-VER contain coordination absorption, ion-exchange, electrostatic attraction and channel interception.

**Keywords:** Vermiculit, modification, absorption, mercury, dimercaprol.