

# Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng và Asen của laterit đá ong huyện Tam Dương, tỉnh Vĩnh Phúc

Nguyễn Hoàng Phương Thảo, Nguyễn Thị Hoàng Hà\*,  
Phạm Thị Thuý, Nguyễn Mạnh Khải, Trần Thị Huyền Nga

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 28 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 25 tháng 6 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

**Tóm tắt:** Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng và As trong môi trường nước của laterit đá ong khu vực huyện Tam Dương, tỉnh Vĩnh Phúc ở các nồng độ ban đầu khác nhau (2,5; 5; 10; 20; 50 mg/l). Kết quả của nghiên cứu này cho thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ kim loại bởi laterit Tam Dương theo thứ tự  $Zn > Cd > Mn > As > Pb$ . Dung lượng hấp phụ Pb, As, Cd, Zn, và Mn cao nhất của laterit Tam Dương lần lượt là 1553, 756, 397, 281 và 143 mg/kg và hiệu suất hấp phụ cao nhất lần lượt là 94, 76, 70, 56 và 37%. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy lượng kim loại giảm đi trong dung dịch lớn hơn lượng kim loại hấp phụ trong laterit Tam Dương. Quá trình hấp phụ và kết tủa kim loại đồng thời xảy ra trong thí nghiệm, trong đó Pb có tỉ lệ kết tủa nhiều nhất (52 – 67%), Zn và Cd có tỉ lệ hấp phụ nhiều nhất (80 – 95%) so với tổng lượng kim loại giảm đi trong thí nghiệm.

*Từ khóa:* Asen, kim loại nặng, laterit đá ong, Tam Dương.

## 1. Mở đầu

Ô nhiễm môi trường trong khai thác và chế biến khoáng sản đang là vấn đề được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu hiện nay, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước bởi kim loại nặng. Các kim loại nặng (Mn, Cu, Pb, Cd...) và As có trong nguồn nước làm ảnh hưởng đến môi trường sống của sinh vật, khi xâm nhập vào cơ thể đều gây tác động tiêu cực đến sức khỏe con người [1].

Hiện nay đã có nhiều công trình và dự án nghiên cứu sử dụng các phương pháp để xử lý các ion kim loại nặng như phương pháp hấp

phụ [2], phương pháp trao đổi ion [3] phương pháp sinh học [4]... Trong đó phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp phổ biến với hiệu quả xử lý cao và tiết kiệm chi phí. Một số vật liệu đã được nghiên cứu và sử dụng trên thế giới và ở Việt Nam như zeolit [5], kaolinit [6], bentonit [7] và bùn đỏ [8].

Laterit là sản phẩm cuối cùng trong quá trình phong hóa hóa học ở vùng nhiệt đới ẩm với sự tích tụ nhiều oxit và hydroxit Fe và Al (và một phần Mn, Ti). Laterit có bề mặt xốp và rộng dẫn tới tổng diện tích bề mặt lớn (200-3000m<sup>2</sup>/g). Do đó laterit có thể hấp phụ một số ion hóa học gây ô nhiễm nước. Ở Việt Nam, laterit phân bố rộng khắp vùng đất trung du đồi núi từ Bắc vào Nam phổ biến ở Hà Nội, Vĩnh

\* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-1689277322  
Email: hoangha.nt@vnu.edu.vn

Phúc, Tây Nguyên. Việc sử dụng nguyên liệu có giá thành thấp, nguồn gốc tự nhiên, thân thiện với môi trường, phù hợp với điều kiện ở Việt Nam như laterit đang được các nhà khoa học quan tâm hiện nay.

Hiện nay, laterit đá ong tại khu vực huyện Thạch Thất, thành phố Hà Nội đã được một số nhà khoa học nghiên cứu và đánh giá khả năng hấp phụ [9]. Một số kết quả nghiên cứu cho thấy laterit khu vực này có khả năng xử lý kim loại nặng như Pb, Zn, Ni, Mn, Cu, Co, Cd trong môi trường nước [10]. Trần Hồng Côn và Nguyễn Phương Thảo [11] đã nghiên cứu hoạt hóa laterit biến tính nhiệt làm vật liệu hấp phụ As trong nước sinh hoạt. Qua các thí nghiệm hấp phụ, hiệu suất xử lý đạt hiệu quả cao với As(III) trên 70% và As(V) trên 80%. Nguyễn Thị Hằng Nga [12] đã chỉ ra khả năng hấp phụ As trong nước của sản phẩm laterit tự nhiên thu thập ở xã Bình Yên, huyện Thạch Thất đạt hiệu quả trên 90%. Bên cạnh việc sử dụng làm vật liệu hấp phụ, laterit đá ong đang được khai thác rộng rãi phục vụ cho mục đích xây dựng làm giảm nguồn cung cấp laterit đá ong... Do đó, cần đánh giá khả năng hấp phụ của laterit đá ong tại các khu vực khác làm nguồn nguyên liệu khoáng xử lý ô nhiễm trong tương lai. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm mục đích đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng trong môi trường nước của laterit khu vực huyện Tam Dương phục vụ ứng dụng trong xử lý ô nhiễm môi trường nước.

## 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Khảo sát thực địa và lấy mẫu

Mẫu laterit được thu thập tại đồi Thanh Vân, huyện Tam Dương, tỉnh Vĩnh Phúc (Laterit Tam Dương - LTD). Mẫu sau khi lấy được vận chuyển đến phòng thí nghiệm đem phơi khô bằng máy NIIVE OVER KD200 ở nhiệt độ 80-105°C, sau đó nghiền nhỏ thành hạt mịn bởi máy nghiền MRC Laboratory Equipment Manufac Urer tại Khoa Địa Chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

### 2.2. Thí nghiệm hấp phụ

Cân 2g mỗi vật liệu cho vào các lọ sạch có dung tích 100ml chứa các dung dịch kim loại (Pb, As, Zn, Mn, và Cd) với các nồng độ khác nhau 2,5; 5; 10; 20 và 50mg/l. HNO<sub>3</sub> và NaOH được sử dụng để điều chỉnh pH trong dung dịch thí nghiệm (pH = 5,5). Mẫu sau khi được lắc với tốc độ 120 vòng/phút trong 24h thì lọc dung dịch mẫu qua màng lọc cỡ 0,45 μm để lọc lấy dung dịch. Các thí nghiệm đều được lặp lại để đảm bảo độ tin cậy.

### 2.2. Phương pháp xử lý và phân tích mẫu

Thành phần khoáng vật mẫu laterit Tam Dương được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia Ronghen (XRD - Siemens D5000) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Điện tích bề mặt được xác định bằng thiết bị Mütek PCD-05. Mẫu laterit Tam Dương được xử lý bằng hỗn hợp axit với tỉ lệ: HF: HNO<sub>3</sub>: HCl = 2:2:4. Hàm lượng kim loại nặng trong mẫu nước và laterit được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS 280FS, VGA77, Agilent) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

### 2.4. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ

Dung lượng hấp phụ của vật liệu theo công thức như sau:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m}$$

Hiệu suất hấp phụ của vật liệu với kim loại nặng theo công thức:

$$\text{Hấp phụ (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: q<sub>e</sub>: dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/kg); C<sub>0</sub>: nồng độ kim loại ban đầu (mg/l); C<sub>e</sub>: nồng độ kim loại còn lại trong dung dịch thí nghiệm (mg/l); m: khối lượng vật liệu (g); V: thể tích dung dịch (ml).

Bảng 1. Thành phần khoáng vật của laterit Tam Dương

Khoáng vật	Laterit Tam Dương
Thạch anh	39%
Kaolinit	36%
Illit	2%
Gotit	15%
Hematit	7%
Magnetit	1%

### 3. Kết quả và thảo luận

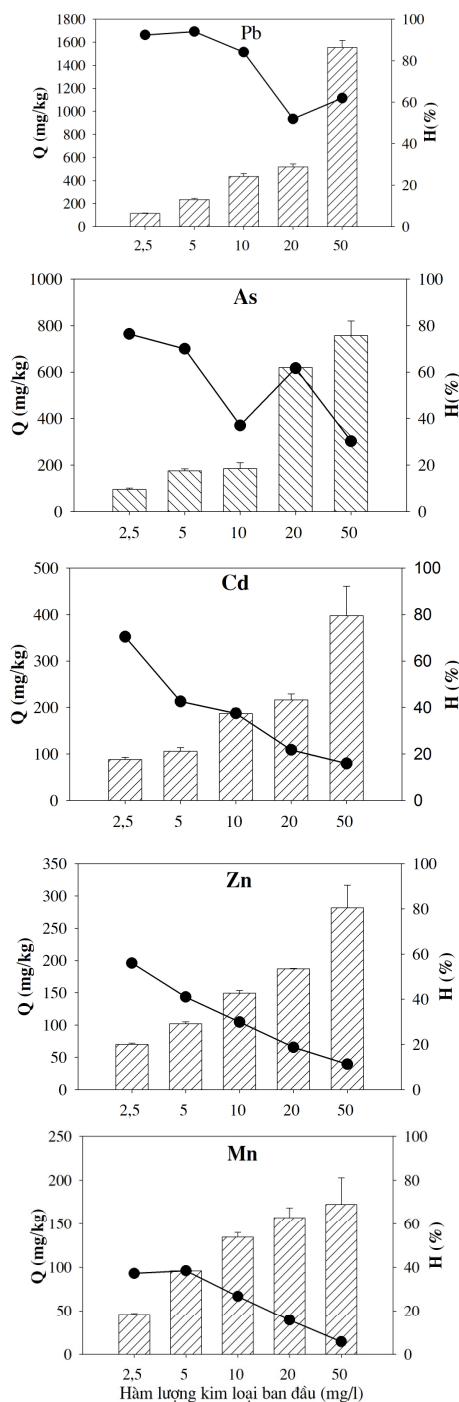
#### 3.1. Tính chất của laterit Tam Dương

Thành phần các khoáng vật đóng vai trò chính trong hấp phụ kim loại (gotit, kaolinit, hematit) của laterit Tam Dương chiếm hơn 50% (Bảng 1). Điện tích bề mặt của laterit Tam Dương ( $52 \text{ mmol}_{c(c)} \text{ Kg}^{-1}$ ). Hàm lượng Mn, Pb, Zn, As và Cd trong laterit Tam Dương trước khi tiến hành thí nghiệm hấp phụ tương ứng là 595, 163, 155, 92 và 51 mg/kg.

#### 3.2. Khả năng hấp phụ kim loại nặng trong nước của laterit Tam Dương

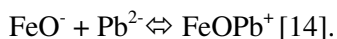
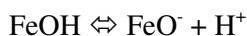
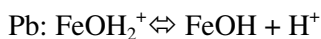
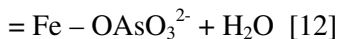
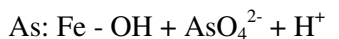
Kết quả nghiên cứu cho thấy dung lượng hấp phụ tăng lên khi hàm lượng kim loại trong dung dịch ban đầu tăng lên (Hình 1). Tuy nhiên, giá trị dung lượng hấp phụ cân bằng (equilibrium) vẫn chưa đạt được với mức hàm lượng kim loại trong dung dịch ban đầu (2,5 – 50 mg/l). Dung lượng hấp phụ cao nhất của Pb, As, Cd, Zn và Mn trong thí nghiệm lần lượt là 1554, 756, 397, 281, 172 mg/kg đạt được tại mức hàm lượng kim loại trong nước ban đầu là 50 mg/l (Hình 1). Hiệu suất hấp phụ cao nhất của Pb, As, Cd, Zn và Mn lần lượt là 94, 76, 70, 56, 37% đạt được tại mức hàm lượng ban đầu trong nước là 2,5 mg/l đối với Pb, Cd, Zn, Mn và 5 mg/l đối với As. Khả năng hấp phụ kim loại của laterit Tam Dương giảm dần theo thứ tự:  $\text{Pb} > \text{As} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Mn}$ . Điều này có thể do bán kính các cation kim loại ảnh hưởng đến điện tích các cation, bán kính càng lớn càng thể hiện

điện tích dương lớn, bán kính các cation kim loại giảm dần theo thứ tự  $\text{Pb} (1,2\text{A}^0) > \text{Cd} (0,97\text{A}^0) > \text{Zn} (0,74\text{A}^0) > \text{Mn} (0,67\text{A}^0)$  [13].



Hình 1. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ Pb, As, Cd, Zn, Mn của laterit Tam Dương.

Gotit là khoáng vật có khả năng hấp phụ As do cấu trúc khoáng vật tạo bề mặt mang điện tích dương. Ngoài ra gotit có thể liên kết cố định Pb và As theo cơ chế:



Kết hợp việc tính toán và vẽ biểu đồ hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich cho thấy hấp phụ Pb, As, Cd và Zn của laterit Tam Dương có dạng hấp phụ kiểu C (Freundlich isotherm) với hệ số tương quan R lần lượt là 0,93; 0,89; 0,97 và 0,99. Với dạng hấp phụ này, hấp phụ Pb, As, Cd và Zn có sự kết hợp của hấp phụ bề mặt và tạo một phần kết tủa trong dung dịch. Khả năng hấp phụ Mn của laterit Tam Dương lại tuân theo dạng hấp phụ kiểu L (Langmuir isotherm) với hệ số tương quan R là 0,99, do đó hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao khi nồng độ của chất bị hấp phụ thấp, và dung lượng hấp phụ giảm dần khi nồng độ chất bị hấp phụ tăng.

Hàm lượng kim loại tăng lên trong laterit Tam Dương sau thí nghiệm tỉ lệ thuận với nồng độ kim loại trong dung dịch ban đầu (Bảng 2). Hàm lượng Pb, As, Cd, Zn và Mn tăng lên trong vật liệu với thí nghiệm ở các nồng độ ban đầu khác nhau tương ứng dao động trong khoảng 49 – 508, 39 – 465, 81 – 318, 65 – 259 và 39 – 129 mg/kg. Kết quả nghiên cứu cho thấy lượng kim loại giảm đi trong dung dịch thí nghiệm lớn hơn hàm lượng kim loại hấp phụ trong laterit Tam Dương. Tỉ lệ giữa lượng kim loại hấp phụ trong vật liệu và lượng kim loại giảm đi trong nước dao động trong khoảng: 33-48% (Pb), 34-61% (As), 80-95% (Cd), 87-93% (Zn), 75-85% (Mn). Kết quả này cho thấy ngoài quá trình hấp phụ vào vật liệu, kim loại còn bị kết tủa trong dung dịch, trong đó Pb là kim loại bị kết tủa trong dung dịch nhiều nhất, Cd và Zn hấp phụ vào laterit Tam Dương nhiều nhất.

Ở mức hàm lượng kim loại trong dung dịch thí nghiệm ban đầu là 10 mg/l, laterit đá ong là một loại vật liệu có khả năng hấp phụ cao đối với Pb (94%), As (76%), Cd (70%) và trung bình đối với Zn (56%) và Mn (37%). So sánh hiệu suất hấp phụ giữa vật liệu laterit Tam Dương với một số loại vật liệu khác ở cùng nồng độ kim loại ban đầu là 10mg/l cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ kim loại tốt (Bảng 3).

Bảng 2. Hàm lượng kim loại trong laterit Tam Dương sau thí nghiệm hấp phụ (mg/kg)

Hàm lượng kim loại trong dung dịch (mg/L)	Hàm lượng kim loại trong laterit (mg/kg)				
	Mn	Zn	Cd	Pb	As
2.5	634	220	132	212	131
5.0	674	246	145	269	169
10	697	285	206	327	164
20	735	321	256	413	307
50	874	414	369	671	557

Bảng 3. So sánh khả năng hấp phụ laterit Tam Dương và một số vật liệu khác

Kim loại	Vật liệu	Hiệu suất cao nhất (%)	Dung lượng cao nhất (mg/kg)	Nguồn trích dẫn
Pb	Laterit (LTD)	94	1554	
	Laterit (OBY)	72,35	657,45	[9]
	Bentonit	88,57		[15]
As	Laterit (LTD)	76	756	
	Laterit (OBY)	85,5	64,09	[9]
	Laterit (LTD)	70	397	
Cd	Bauxit	35,57	-	[16]
	Laterit	56	281	
Zn	Laterit (LTD)			
	Bauxit	27,82	-	[8]
Mn	Laterit	37	143	
	Laterit (LTD)			
	Bentonit	35,40	-	[7]

LTD: Laterit Tam Dương (Vĩnh Phúc), OBY: Laterit Bình Yên (Thạch Thất, Hà Nội)

Laterit Tam Dương có hiệu suất và dung lượng hấp phụ Pb, Cd và Zn cao hơn và hấp phụ As kém hơn laterit xã Bình Yên (Thạch Thất, Hà Nội) [9]. Sự khác biệt trong khả năng hấp phụ các kim loại giữa laterit thu thập tại 2 khu vực có thể do thành phần khoáng vật khác nhau. Laterit khu vực xã Bình Yên có hàm lượng gotit cao hơn (44%) và kaolinit thấp hơn (25%) [9].

Kết quả nghiên cứu cho thấy laterit Tam Dương có tiềm năng sử dụng trong xử lý môi trường nước bị ô nhiễm bởi kim loại nặng. Kết quả nghiên cứu cho thấy cần có những nghiên cứu tiếp theo nhằm xác định dung lượng hấp phụ cân bằng của laterit Tam Dương với hàm lượng kim loại trong dung dịch ban đầu > 50 mg/l, điều kiện tối ưu trong hấp phụ kim loại cũng như biến tính vật liệu ở các nhiệt độ và chất kết dính khác nhau nhằm nâng cao khả năng hấp phụ.

#### 4. Kết luận

Laterit khu vực Tam Dương có khả năng hấp phụ các kim loại với khả năng hấp phụ theo thứ tự  $Pb > As > Cd > Zn > Mn$ . Dung lượng hấp phụ cao nhất của Pb, As, Cd, Zn và Mn trong thí nghiệm lần lượt là 1554, 756, 397, 281 và 172 mg/kg. Pb có tỉ lệ kết tủa trong dung dịch và Cd và Zn có tỉ lệ hấp phụ vào laterit Tam Dương nhiều nhất.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ Đề tài KHCN-TB.02C/13-18 thuộc Chương trình Khoa học và Công nghệ trọng điểm cấp Nhà nước giai đoạn 2013-2018 “Khoa học và Công nghệ phục vụ phát triển bền vững vùng Tây Bắc”. Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ cần thiết đó.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Guangquian Y., S. Dianjun and Z. Yan (2007), “Health Effects of Exposure to Natural Arsenic in Groundwater and Coal in China: An Overview of Occurrence”, *Environment Health Perspect*, 115, pp.638-642.
- [2] Dimple L. (2014), “Adsorption of heavy metals: a review”, *International journal of environmental research and development*, pp.2249-3131.
- [3] Gaikwad R.W., V.S. Sapkal and R.S. Sapkal (2010), “Ion exchange system design for removal of heavy metals from acid mine drainage wastewater”, *Acta Montanistica Slovaca*, 15, pp.298-304.
- [4] Sonali R.D. and Jayant P.K. (2013), “Biological methods for heavy metal removal- A review”, *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology*, 2, pp.304-309.
- [5] Nibou D., H. Mekatel, S. Amokrane, M. Barkat and M. Trari (2010), “Adsorption of Zn<sup>2+</sup> ions onto NaA and NaX zeolites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous materials*, 173, pp.637- 646.
- [6] Adebowale K.O., I.E. Unuabonah, B.I. Olu-Owolabi (2005), “The effect of some operating variables on the adsorption of lead and cadmium ions on kaolinite clay”, *Journal of Hazardous Materials*, 134, pp.130-139.
- [7] Lê Tự Hải và Phan Uyển Chi (2008), “Nghiên cứu quá trình biến tính Bentonit Thuận Hải và ứng dụng hấp phụ ion Mn<sup>2+</sup> trong nước”, *Tạp chí khoa học và công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 03, pp.26.
- [8] Doãn Đình Hùng và Nguyễn Trung Minh (2011), “Nghiên cứu hấp phụ Zn(II) dạng cột của hạt vật liệu BVNQ chế tạo từ đuôi thải quặng bauxit Bảo Lộc”, *Tạp chí Các khoa học về Trái đất*, 33, pp. 591-598.
- [9] Nguyễn Trung Minh (2011), “Nghiên cứu chế tạo sản phẩm hấp phụ trên cơ sở nguyên liệu khoáng tự nhiên bazan, đá ong, đất sét để xử lý nước thải ô nhiễm kim loại nặng và asen, Đề tài cấp nhà nước, KC02.25/06-10.
- [10] Chotpantararat S., S.K. Ong, C. Sutthirat, K. Osathaphan (2011), “Competitive sorption and transport of Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in laterite soil columns” *Journal of Hazardous Materials*, 190, pp. 391-396.
- [11] Trần Hồng Côn và Nguyễn Phương Thảo (2004), “Nghiên cứu hoạt hóa sét và laterit biến tính nhiệt làm vật liệu hấp phụ Asen trong nước sinh hoạt”, *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, KHTN&CN*, 1, pp.212-217.
- [12] Nguyễn Thị Hằng Nga (2014), “Nghiên cứu khả năng xử lý asen trong nước ô nhiễm bằng sản phẩm đất phong hóa nhiệt đới”, *Hội nghị khoa học thường niên Đại học Thủy Lợi*, pp.307-309.

- [13] Wasastjerna J.A. (1923), "On the radi of ions", Societas Scientiarum Fennica, 1, pp.1-25.
- [14] White W.M. (2001), Geochemistry, chapter 6: Aquatic chemistry, John Hopkins University Press.
- [15] Naseem R. and S. Tahir (2001), "Removal of Pb (II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent", Water Research, 35, pp.3982-3986
- [16] Nguyễn Trung Minh (2011), "Hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ bauxit Bảo Lộc và định hướng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải", Tạp chí Các khoa học về Trái đất, 33, pp.231-237.

## Study the Environmental Pollution Treatment Ability of Laterite

Nguyen Hoang Phuong Thao, Nguyen Thi Hoang Ha,  
Pham Thi Thuy, Nguyen Manh Khai, Tran Thi Huyen Nga

*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

**Abstract:** This study was carried out to assess the sorption capacities of Pb, Cd, Zn, Mn, and As from water solutions by laterite from Tam Duong district (LTD), Vinh Phuc province, Vietnam at different initial metal concentrations (2.5, 5, 10, 20, and 50 mg/l). The results showed that the sorption capacity and removal efficiency of metals by Tam Duong laterit were in the following order: Pb> As> Cd> Zn> Mn. The highest sorption capacities of Pb, As, Cd, Zn, and Mn were 1554, 756, 397, 281, 143 mg/kg, respectively; the highest removal efficiencies for those metals were 94, 76, 70, 56, 37%. The amount of metals removed from water solutions were higher than those adsorbed to Tam Duong laterit which indicated simultaneous sorption and precipitation processes in the experimental solutions. The results of this study demonstrated that high proportion of Pb were precipitated (52 – 67%) and high proportion of Zn and Cd (80 – 95%) was adsorbed by the laterit.

*Keywords:* Asen, heavy metals, laterite, Tam Duong.