

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Zn^{2+} BẰNG KHOÁNG SÉT HALOYSIT VÀ GIẢI HẤP PHỤ, THU HỒI KẼM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA ĐIỆN HÓA

STUDY ON THE POSSIBILITY OF Zn^{2+} ADSORPTION USING HALLOYSITE CLAY MINERAL AND DESORPTION AND RECOVERY OF ZINC BY ELECTROCHEMICAL PRECIPITATION METHOD

Lê Thị Duyên^{1,4,*}, Lê Thị Phương Thảo^{1,4}, Nguyễn Việt Hùng^{1,4},
Mai Văn Tiến², Nguyễn Thị Kim Phương², Vũ Lê Minh Thư³, Nguyễn Thế Hữu⁵

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.2023.262>

TÓM TẮT

Halloysit vùng Thạch Khoán, Phú Thọ có dạng hình ống nano, có công thức hóa học khi ngậm nước là $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ và khi ở dạng khử nước là $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ với diện tích bề mặt riêng 20,152m²/g. Trong bài báo này, halloysit được sử dụng để nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Zn^{2+} . Ảnh hưởng của một số yếu tố đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Zn^{2+} đã được nghiên cứu. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ Zn^{2+} đạt 67,09% và 2,24mg/g ở điều kiện: khối lượng halloysit 0,6g/50mL dung dịch, nồng độ ion Zn^{2+} ban đầu 40mg/L, pH 5,6, thời gian tiếp xúc 120 phút ở nhiệt độ phòng (25°C). Quá trình giải hấp phụ Zn^{2+} ra khỏi vật liệu hấp phụ và thu hồi Zn kim loại cũng được nghiên cứu. Hiệu suất thu hồi kẽm đạt 94,52% ở điều kiện thích hợp: cường độ dòng áp 7,5mA, thời gian điện phân 5 giờ, nhiệt độ 60°C. Đường đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu dựa trên hai mô hình Langmuir và Freundlich. Động học hấp phụ được nghiên cứu bằng hai mô hình động học giả bậc 1 và giả bậc 2.

Từ khóa: Halloysit, hấp phụ ion Zn^{2+} , giải hấp phụ Zn^{2+} , thu hồi Zn, kết tủa điện hóa.

ABSTRACT

Halloysite in Thạch Khoán area, Phu Tho has a nanotube shape, has the chemical formula when hydrated is $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ and when dehydrated is $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ with a specific surface area of 20.152m²/g. In this paper, halloysite is used to study the ability to adsorb Zn^{2+} ions. The influence of some factors on Zn^{2+} adsorption capacity and efficiency has been studied. Zn^{2+} adsorption efficiency and capacity reached 67.09% and 2.24mg/g under the following conditions: halloysite mass 0.6g/50mL solution, initial Zn^{2+} ion concentration 40mg/L, pH 5.6, exposure time 120 minutes at room temperature (25°C). The process of desorption of Zn^{2+} from the loaded adsorbent and recovery of metallic Zn was also studied. Zinc recovery efficiency reached 94.52% under appropriate conditions: applied current 7.5mA, electrolysis time 5 hours, loaded halloysite mass of 0.3g, temperature 60°C. The adsorption isotherm was studied based on two Langmuir and Freundlich models. The adsorption kinetics were examined using two pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models.

Keywords: Halloysite, adsorption of Zn^{2+} ions, desorption of Zn^{2+} ions, Zn recovery, electrochemical precipitation

¹Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Mở - Địa chất

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

³Lớp 11E khóa 54, Trường THPT Chuyên Ngoại ngữ

⁴Nhóm nghiên cứu mạnh Hi-Tech CEAE, Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất

⁵Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: lethiduyen@humg.edu.vn

Ngày nhận bài: 25/10/2023

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 29/11/2023

Ngày chấp nhận đăng: 25/12/2023

1. MỞ ĐẦU

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. 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... Trong số các phương pháp này, phương pháp hấp phụ hiện nay đang 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, halloysit..., các polymer tự nhiên: chitin, chitosan, tinh bột,... và các vật liệu tái chế từ phụ phẩm nông nghiệp 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, đặc biệt sử dụng để xử lý nước thải [1-7].

Halloysit (HAL) là một trong những khoáng vật tự nhiên thuộc nhóm kaolin (gồm có khoáng vật kaolinit, dickit, nacrit và halloysit). Công thức hóa học của halloysit khi ngậm 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. Tuy nhiên, HAL dạng ống được cho là phổ biến nhất, trong khi đó các khoáng vật kaolinit, dickit và nacrit chủ yếu có hình thái dạng tấm và 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 nhau như trong dược phẩm, y học, thực phẩm, vật liệu cao cấp, nông nghiệp và môi trường [8, 9].

Kẽm là nguyên tố vi lượng cần thiết trong cơ thể nhưng ở nồng độ vượt quá giới hạn cho phép thì sẽ gây độc cho cơ thể, khi thừa kẽm sẽ bị mắc các bệnh: như tiểu đường, bệnh tim mạch, ung thư, rối loạn thần kinh,...[10]. Do đó việc loại bỏ kẽm ra khỏi nguồn nước bị ô nhiễm là rất cần thiết. Nhiều công trình công bố về hấp phụ kẽm dùng các vật liệu hấp phụ như thiophene chứa polyme mao quản trung bình [11], cacbon hoạt hoá [12], các hợp chất hấp phụ sinh học như cellulose, sợi gỗ [13], bùn quặng sắt [14],.... Bên cạnh đó việc nghiên cứu giải hấp phụ và thu hồi kẽm cũng hết sức quan trọng để tránh ô nhiễm thứ phát tận dụng kim loại có ích từ nguồn thải và tái sinh vật liệu hấp phụ, nâng cao hiệu quả kinh tế.

Ở nước ta, các nghiên cứu về giải hấp phụ, thu hồi kim loại nặng ra khỏi vật liệu hấp phụ còn hạn chế. Một số phương pháp được sử dụng để giải hấp phụ kim loại nặng ra khỏi vật liệu như: phương pháp trao đổi ion, phương pháp sử dụng dung môi (axit, bazơ, muối, rượu etylic,...), phương pháp tạo phức, phương pháp chiết, phương pháp sử dụng nhiệt,...[15-20]. Kim loại nặng sau khi rửa giải được thu hồi bằng các phương pháp: kết tủa hóa học, kết tủa điện hóa,... Trong nước, cho đến nay, chưa có công trình nào công bố nghiên cứu giải hấp phụ, thu hồi kim loại nặng từ vật liệu hấp phụ khoáng sét halloysit. Đặc biệt, phương pháp tách kim loại nặng từ vật liệu đã hấp phụ bằng cách điện phân trực tiếp trong chất lỏng ion relin có ưu điểm là không cần dung môi rửa giải, môi trường điện phân thân thiện, đồng thời vật liệu hấp phụ được tái sinh.

Trên thế giới đã có một số công bố về khả năng kết tủa điện hóa của các ion Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} trong dung môi relin có điểm euctecti sâu (DES) [21-25]. Nhóm nghiên

cứu của chúng tôi bước đầu đã nghiên cứu khả năng ứng dụng của halloysit khai thác từ vùng Thạch Khoán, Phú Thọ, Việt Nam trong xử lý kim loại nặng ô nhiễm trong môi trường nước [5, 6]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu khả năng xử lý Zn^{2+} trong nước dùng khoáng sét halloysit. Sau đó, giải hấp phụ và thu hồi Zn kim loại bằng phương pháp kết tủa điện hóa trong nền điện li relin (ChCl-Urea).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Lấy mẫu halloysit và nghiên cứu đặc trưng hóa lý của vật liệu

Mẫu halloysit 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 μ 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. Để kiểm tra sự tồn tại của halloysit trong các mẫu, các phương pháp phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp đo phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS) (Quanta 450 - FEI tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (máy TEM 1010 - Jeol tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương) được sử dụng. Thành phần pha của halloysit được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) tiến hành trên máy D5005 Siemens tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội [5, 6].

2.2. Hấp phụ Zn^{2+} bằng halloysit

2.2.1. Xác định pH_{PZC} của halloysit

Giá trị pH mà tại đó bề mặt halloysit trung hòa điện tích (pH_{PZC}) được xác định bằng phương pháp đo độ lệch pH. Trong phương pháp này 0,25g nguyên liệu halloysit được cho vào 50mL dung dịch KCl 0,01M có pH ban đầu (pH_0) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01M hoặc NaOH 0,01M. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy ở tốc độ 800 vòng/phút trong 30 phút. Cuối cùng, lọc lấy dung dịch và xác định lại pH (pH_s) của nước lọc, từ đó tính ΔpH và vẽ đồ thị biểu diễn sự biến đổi của ΔpH theo pH_0 . Giá trị pH_{PZC} là pH_0 tại đó $\Delta pH = 0$.

$$\Delta pH = pH_0 - pH_s \quad (1)$$

2.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hấp phụ Zn^{2+}

Khả năng hấp phụ Zn^{2+} của halloysit được nghiên cứu bằng cách cho một lượng vật liệu halloysit vào bình chứa 50mL dung dịch chứa ion Zn^{2+} ở các điều kiện cần nghiên cứu. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như: thời gian tiếp xúc, pH, khối lượng chất hấp phụ, nồng độ dung dịch Zn^{2+} ban đầu đã được khảo sát. Thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 ÷ 120 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,35 ÷ 7,0, khối lượng bột halloysit thay đổi 0,3 ÷ 1g. Nồng độ của dung dịch thay đổi từ 20 ÷ 80mg/L. Hỗn hợp sau đó được khuấy bằng máy khuấy từ với tốc độ 800 vòng/phút. Sau khi hấp phụ, lọc tách chất rắn, lấy phần dung dịch để định lượng ion Zn^{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 Mỏ - Địa chất).

Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ được xác định bằng phương trình (2) và (3) [26].

$$Q = (C_0 - C) \cdot V/m \tag{2}$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100/C_0 \tag{3}$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ; C₀ (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Zn²⁺ ban đầu và còn lại sau hấp phụ; V là thể tích dung dịch hấp phụ (L); m là khối lượng halosyt (g).

Khả năng hấp phụ Zn²⁺ của halosyt được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich [26].

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \tag{4}$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \tag{5}$$

Với C_e (mg/L) là nồng độ ion Zn²⁺ ở trạng thái cân bằng, Q (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng, Q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K_L là hằng số Langmuir, K_F 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 (phương trình 6) và mô hình giả bậc 2 (phương trình 7) [26].

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{6}$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1/(k_2 \cdot Q_e^2) \tag{7}$$

Trong đó, Q_e là dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/g), Q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g), k₁ và k₂ lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (phút⁻¹) và bậc 2 (g/mg/phút).

2.3. Giải hấp phụ ion Zn²⁺ và thu hồi Zn kim loại bằng phương pháp kết tủa điện hóa

2.3.1. Nghiên cứu đường von-ampe vòng của Zn²⁺ và Zn-HAL trong nền điện li reline

Phương pháp đo von-ampe vòng (CV) cho phép đặt lên điện cực nghiên cứu một điện thế có giá trị xác định được quét theo hướng anot hoặc catot để quan sát dòng tương ứng. Trong phương pháp đo này, bề mặt điện cực phải được phục hồi trước khi đo, dung dịch không có sự khuấy trộn và sự chuyển khối theo sự khuếch tán.

Cấu tạo thiết bị đo CV gồm 3 điện cực nhúng trong một dung dịch điện phân: điện cực làm việc (WE), điện cực so sánh (RE) và điện cực phụ trợ/điện cực đối (CE).

Bảng 1. Các thông số quét CV của Zn²⁺ 0,005M và Zn/HAL 0,3g trong reline

| | | | |
|-----------------|---------------------------------|---------------------|---------|
| WE | Au (S = 0,0201cm ²) | Bước nhảy thế | 0,005 V |
| RE | Ag/AgCl/Cl ⁻ | Tốc độ quét thế | 0,02V/S |
| CE | Pt | V _{reline} | 5mL |
| Khoảng thế quét | 0,1 ÷ -0,9 (V) | | |

2.3.2. Giải hấp phụ Zn²⁺ và kết tủa Zn kim loại lên bề mặt điện cực Au

Quá trình giải hấp phụ ion Zn²⁺ ra khỏi Zn-HAL và kết tủa kim loại Zn được thực hiện trong bình điện phân dùng kỹ thuật áp dòng với ba điện cực: WE là tấm vàng (diện tích

hình học = 1cm²), RE là điện cực bạc Ag,AgCl|Cl⁻ và CE là một lưới bạch kim có diện tích lớn. Kẽm được thu hồi bằng phương pháp kết tủa điện hóa trong dung môi reline có điện thế kết tủa ≤ -1,3 V, T = 60°C. Môi trường DES được làm sạch bằng khí nitơ ít nhất 20 phút mới bắt đầu điện phân và suốt quá trình điện phân tiến hành trong môi trường khí nitơ.

Các giá trị cường độ dòng khác nhau được đặt: 1; 2; 3; 5; 7,5mA; khối lượng vật liệu được thay đổi từ 0,3 - 1,0g; thời gian điện phân được nghiên cứu từ 1 - 7 giờ. Sau khi điện phân, bột Zn-HAL được lọc ra khỏi hỗn hợp sau đó làm sạch, sấy khô và xác định lượng Zn còn lại trong bột bằng phương pháp ICP-MS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

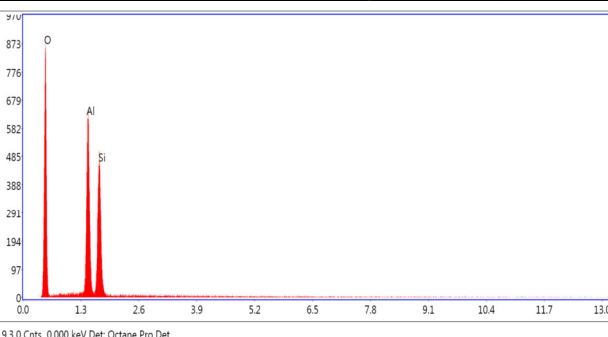
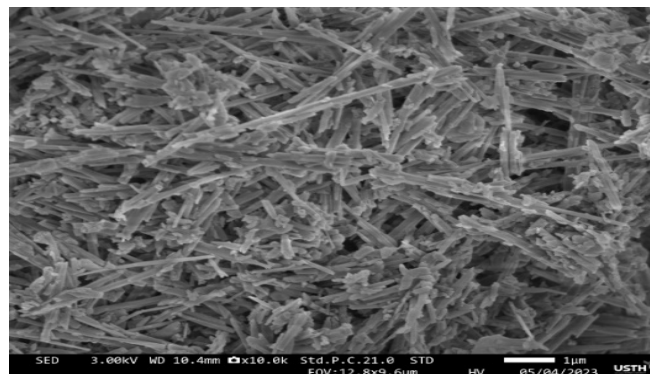
3.1. Đặc trưng hóa lý của vật liệu halosyt

* Màu sắc:



Hình 1. Mẫu bột halosyt

* Hình ảnh SEM và EDX:



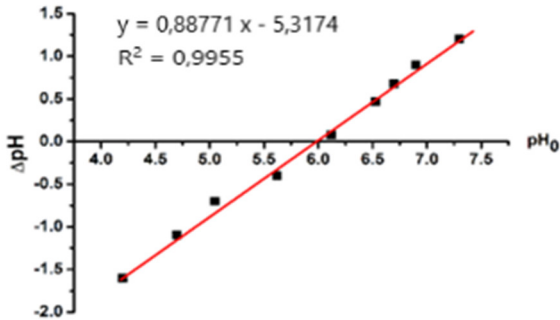
Hình 2. Phân tích SEM-EDX của bột HAL

Hình 1 chỉ ra, halosyt có màu vàng nhạt. Hình ảnh SEM (hình 2) cho thấy, halosyt có dạng ống nano, thuận lợi cho việc hấp phụ các ion kim loại nặng.

**Diện tích bề mặt riêng BET*

Kết quả nghiên cứu diện tích bề mặt riêng theo phương pháp BET chỉ ra, diện tích bề mặt riêng của vật liệu HAL là 20,152m²/g.

**Xác định pH_{PZC} của halosytit*



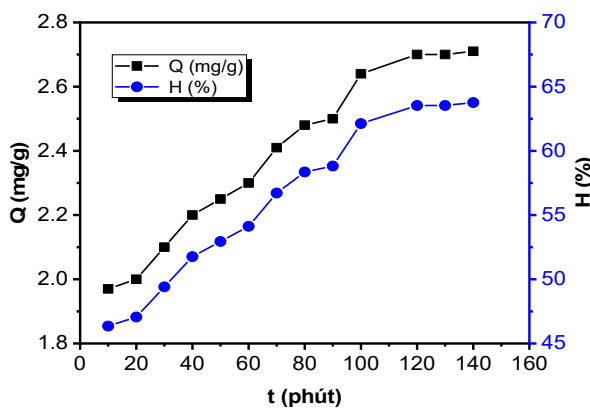
Hình 3. Sự biến đổi ΔpH theo pH₀

Sự biến đổi của ΔpH theo pH₀ được giới thiệu trên hình 3. Từ đồ thị nhận thấy ΔpH = 0 tại giá trị pH₀ bằng 5,99. Điều này có nghĩa là pH_{PZC} (giá trị pH tại đó bề mặt trung hòa điện tích) của hạt halosytit bằng 5,99.

3.2. Ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng hấp phụ Zn²⁺ của halosytit

3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Zn²⁺ của halosytit theo thời gian được thể hiện trên hình 4. Kết quả cho thấy, khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát từ 10 phút đến 140 phút, dung lượng hấp phụ tăng dần ở 20 phút đầu, sau đó tăng nhanh ở 90 đến 100 phút và sau đó gần như ổn định. Hiệu suất hấp phụ tăng dần theo thời gian, tuy nhiên khi thời gian ≥ 120 phút thì hiệu suất đạt giá trị ổn định, khoảng 62%. Do vậy, thời gian 120 phút được lựa chọn để hấp phụ Zn²⁺.

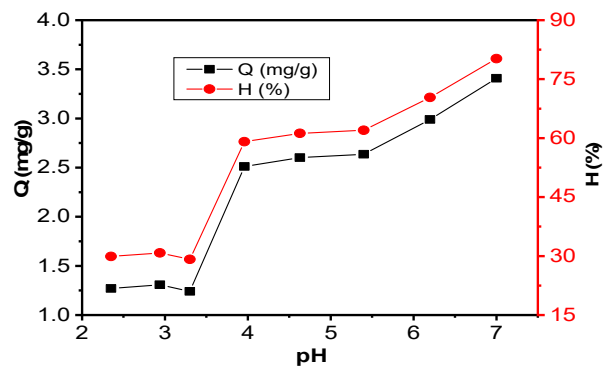


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ C_{Zn²⁺} = 50mg/L, T = 25°C, pH = 5,6, m_{HAL} = 0,6g

3.2.2. Ảnh hưởng của pH

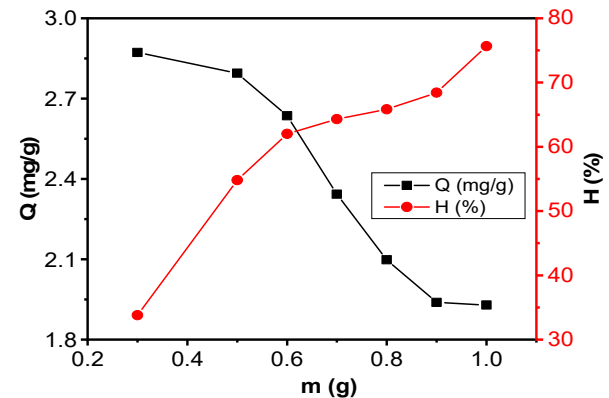
Việc loại bỏ ion Zn²⁺ phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Để tránh hiện tượng tạo kết tủa Zn(OH)₂ trong môi trường kiềm, ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện

pH ≤ 7. Kết quả biến thiên dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo pH được giới thiệu trên hình 5. Từ đây nhận thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Kết quả này được giải thích là do trong môi trường axit, halosytit bị proton hóa, khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương dẫn đến làm giảm số lượng tâm hấp phụ của halosytit, đồng thời xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H⁺ và ion Zn²⁺, do đó làm giảm khả năng hấp phụ các ion Zn²⁺. Khi pH tăng, mật độ điện tích dương của bề mặt giảm dần, khả năng hấp phụ Zn²⁺ sẽ tăng dần cho đến khi pH > pH_{PZC} sẽ thuận lợi cho sự hấp phụ Zn²⁺. Tuy nhiên, để có thể xử lý lượng lớn mà không phải điều chỉnh pH, giá trị pH = 5,6 (pH ban đầu) gần với pH_{PZC} được lựa chọn cho quá trình hấp phụ Zn²⁺ ở những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 5. Ảnh hưởng của pH ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ m_{HAL} = 0,6g, C_{Zn²⁺} = 50mg/L, T = 25°C, t = 120 phút

3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu halosytit

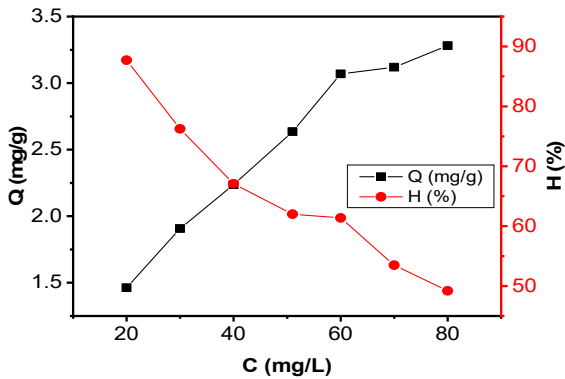


Hình 6. Ảnh hưởng của khối lượng halosytit đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ C_{Zn²⁺} = 50mg/L, T = 25°C, t = 120 phút, pH = 5,6

Quá trình hấp phụ được tiến hành với khối lượng halosytit thay đổi từ 0,3g đến 1,0g. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra trên hình 6. Khi khối lượng halosytit tăng từ 0,3 đến 0,8g, dung lượng hấp phụ giảm từ 2,87 xuống 2,1mg/g, hiệu suất tăng từ 33% đến 65,8%. Dung lượng hấp phụ ổn định ở khoảng 1,94mg/g trong khoảng biến đổi khối lượng chất hấp phụ từ 0,9g đến 1g. Tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng lượng chất hấp phụ thì hiệu suất gần như không đổi do sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng còn dung lượng hấp phụ lại giảm dần. Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ tương quan về độ lớn thích hợp (2,64mg/g; 62,01%) khối lượng 0,6g halosytit được lựa chọn để nghiên cứu hấp phụ ion Zn²⁺.

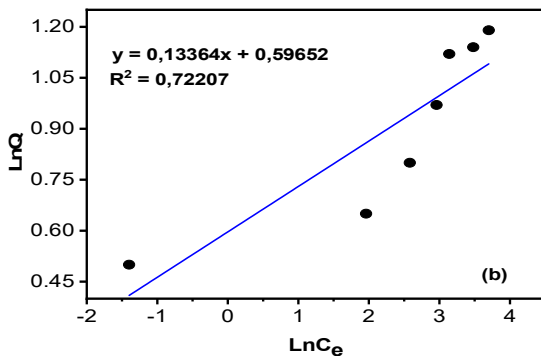
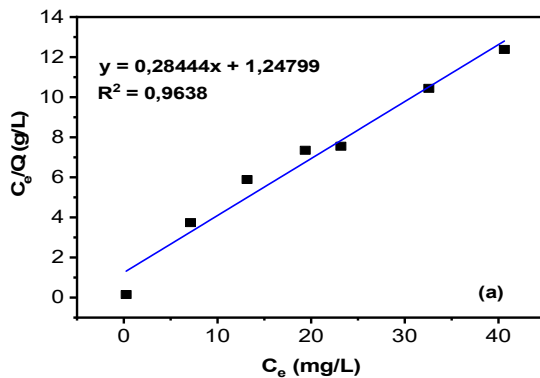
3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ Zn²⁺ ban đầu

Nồng độ ion Zn²⁺ ban đầu có ảnh hưởng lớn đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ với nồng độ Zn²⁺ ban đầu thay đổi từ 20mg/L đến 80mg/L cho thấy, khi nồng độ Zn²⁺ tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần (hình 7). Để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Zn²⁺ thích hợp được chọn trong khoảng 30 ÷ 50mg/L. Tại nồng độ Zn²⁺ 40mg/L, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 2,24mg/g và 67,09%.



Hình 7. Ảnh hưởng của nồng độ Zn²⁺ ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ m_{HAL} = 0,6g, pH = 5,6, T = 25°C, t = 120 phút

3.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ



Hình 8. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Zn²⁺ tại 25°C theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Tiến hành hấp phụ Zn²⁺ ở điều kiện thích hợp đã nghiên cứu: 0,6g halosyt/50ml dung dịch Zn²⁺ có nồng độ ban đầu thay đổi với thời gian tiếp xúc 120 phút ở pH 5,6, nhiệt độ phòng (25°C), sau đó xác định nồng độ Zn²⁺ còn lại ở trạng

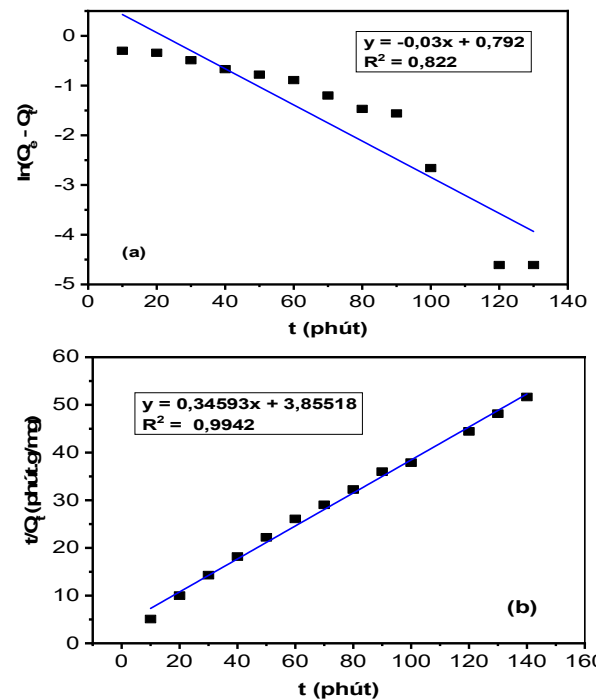
thái cân bằng (C_e), từ đó có thể tính được các giá trị lnC_e, lnQ, tỉ số C_e/Q và xây dựng phương trình đẳng nhiệt Langmuir (hình 8a) và Freundlich (hình 8b).

Dựa vào đồ thị của 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 Langmuir (K_L) và các hằng số thực nghiệm Freundlich (K_F, n). Kết quả thu được đưa ra trên bảng 2 cho thấy, sự hấp phụ Zn²⁺ trên halosyt tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Bảng 2. Các hằng số thực nghiệm Q_m, K_L, K_F, n trong phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ Zn²⁺

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|----------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| Q _m | K _L | R ² | n | K _F | R ² |
| 3,51 | 0,2283 | 0,9638 | 7,482 | 1,8158 | 0,72207 |

3.4. Động học của quá trình hấp phụ



Hình 9. Mô tả số liệu thực nghiệm bằng phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (a) và giả bậc 2 (b)

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ Zn²⁺ trong điều kiện: nồng độ Zn²⁺ ban đầu 50mg/L, khối lượng halosyt 0,6g ở pH = 5,6 và tại nhiệt độ phòng (25°C) xây dựng được đồ thị của phương trình động học hấp phụ giả bậc một (theo phương trình 6) và bậc hai (theo phương trình 7), kết quả thể hiện ở hình 9.

Dựa vào các đồ thị thu được trên hình 9 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 3. Theo đó, tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1, giá trị Q_e thu được là 2,21mg/g. Giá trị này khác nhiều so với giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (2,71mg/g). Tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2, thì giá

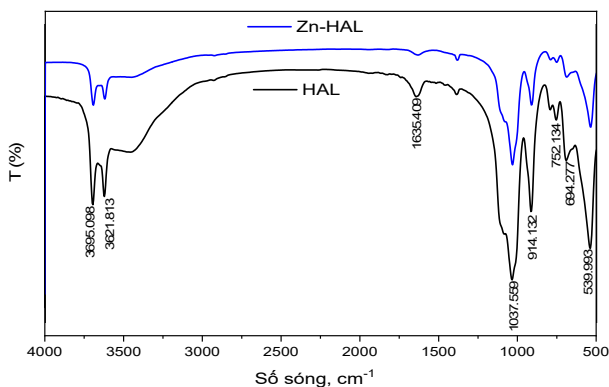
trị Q_e thu được là 2,89mg/g, gần tương đương với giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm. Đồng thời, hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 2 ($R^2 = 0,9942 \approx 1$) cũng cao hơn so với hệ số hồi quy của phương trình động học giả bậc 1 (0,822). Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ Zn^{2+} bằng halloysit tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được có giá trị bằng 0,031g/mg/phút.

Bảng 3. Các giá trị k và Q_e tính theo phương trình động học giả bậc một và giả bậc hai

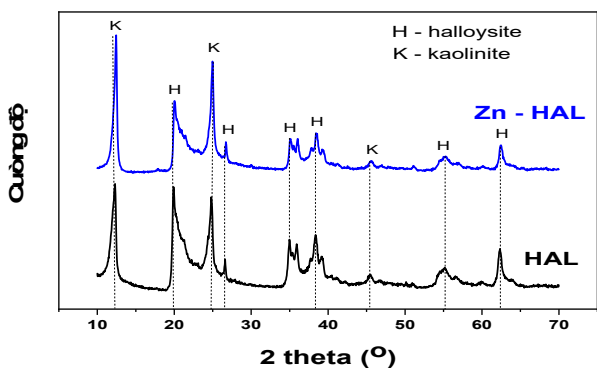
| Phương trình động học giả bậc một | | | Phương trình động học giả bậc hai | | | Q_e thực nghiệm (mg/g) |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------|-----------------------------------|-------------------|--------|--------------------------|
| Q_e (mg/g) | k_1 (phút ⁻¹) | R^2 | Q_e (mg/g) | k_2 (g/mg/phút) | R^2 | |
| 2,21 | 0,030 | 0,822 | 2,89 | 0,031 | 0,9942 | 2,71 |

3.5. Đặc trưng của HAL trước và sau quá trình hấp phụ

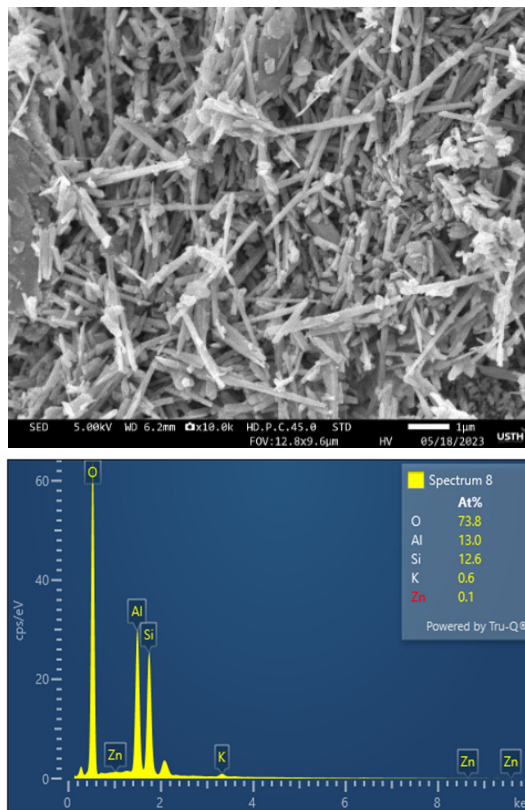
Các đặc trưng của bột HAL trước và sau quá trình hấp phụ được phân tích bằng FT-IR, XRD và SEM-EDX. Phổ FT-IR cho thấy quá trình hấp phụ Zn^{2+} không làm thay đổi nhóm chức trong phân tử HAL (hình 10). Giảm độ nhiễu xạ tia X của bột HAL trước và sau quá trình hấp phụ Zn^{2+} (hình 11) của mẫu HAL và Zn-HAL tương tự nhau. Ảnh SEM của HAL sau khi hấp phụ Zn^{2+} (hình 12) cho thấy hình thái bề mặt của HAL ban đầu và HAL sau khi hấp phụ Zn^{2+} đều có dạng ống nano. Sau quá trình hấp phụ Zn^{2+} , không có sự thay đổi đáng kể nào về kích thước và hình dạng của hạt. Phổ EDX đã cho thấy sự có mặt của kẽm trong HAL sau quá trình hấp phụ (hình 12).



Hình 10. Phổ FT-IR của HAL trước và sau khi hấp phụ Zn^{2+}



Hình 11. Giảm độ nhiễu xạ của HAL trước và sau khi hấp phụ Zn^{2+}



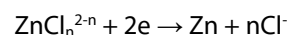
Hình 12. Hình ảnh SEM và phổ EDX của Zn-HAL

3.6. Giải hấp phụ Zn^{2+} và thu hồi Zn kim loại

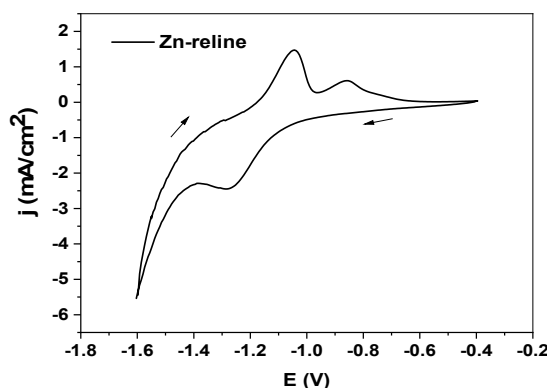
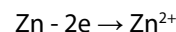
3.6.1. Đường von-ampe vòng của $Zn(NO_3)_2$ trong dung môi reline

Kết quả trên hình 13 cho thấy có sự xuất hiện pic khử của Zn^{2+} tại -1,28V và pic oxi hóa của Zn^0 tại -1,08V trên đường cong von - ampe vòng của reline chứa $Zn(NO_3)_2$. Kết quả này phù hợp với phép đo von-ampe vòng của Zn^{2+} thu được theo tài liệu [24]. Điều này được giải thích như sau:

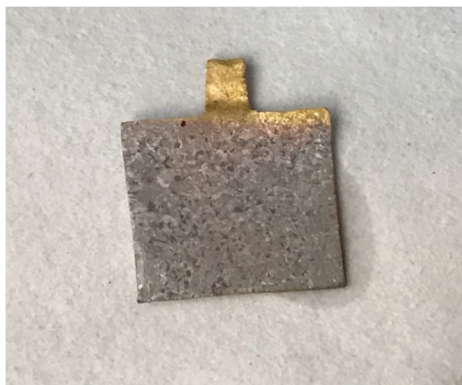
Giai đoạn 1: Sự tạo thành phức của Zn^{2+} với Cl^- của reline tạo thành phức $ZnCl_n^{2-n}$. Sau đó, sự khử Zn^{2+} (của $ZnCl_n^{2-n}$) thành Zn kim loại trên bề mặt điện cực Au:



Giai đoạn 2: Sự hòa tan Zn kim loại thành Zn^{2+} :

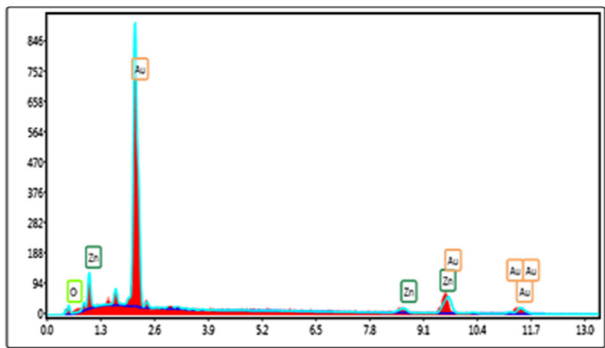
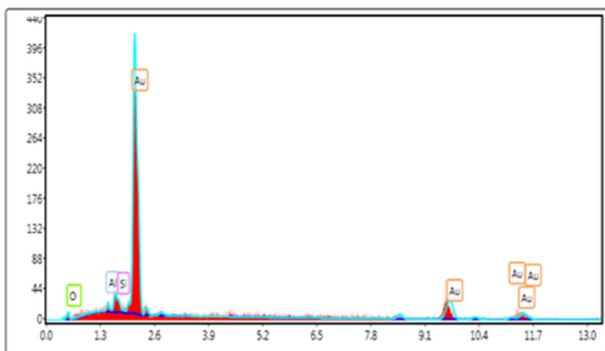


Hình 13. Đường von-ampe vòng của Zn^{2+} trong dung môi reline



Hình 14. Bề mặt điện cực Au sau khi điện phân

Kết quả đo von-ampe vòng của Zn²⁺ trong dung môi relin cho thấy, pick khử của kẽm ở điện thế -1,28V. Điều này có nghĩa là, sự kết tủa kim loại Zn trên bề mặt điện cực Au có thể tiến hành ở điện thế ≤ -1,28V.



Hình 15. Phổ EDX của bề mặt điện cực Au (a) trước và (b) sau khi điện phân

Giải hấp Zn²⁺ từ vật liệu HAL đã hấp phụ và thu hồi kẽm kim loại được thực hiện bằng phương pháp kết tủa điện hóa trong dung môi relin sử dụng kỹ thuật áp dòng sao cho điện thế đạt được ≤ -1,28V. Kết quả thể hiện trên hình 14 và 15. Như vậy ion Zn²⁺ có thể được giải hấp phụ ra khỏi Zn-HAL sau đó bị khử thành kim loại Zn trên bề mặt điện cực Au trong dung môi relin và có thể thu lại chất hấp phụ HAL để tái sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

3.6.2. Ảnh hưởng của các yếu tố đến khả năng giải hấp phụ, thu hồi Zn

a) Ảnh hưởng của cường độ dòng áp

Đường cong phân cực catot của điện cực Au ở các giá trị dòng điện đặt vào khác nhau được tiến hành với thời gian 2

giờ ở nhiệt độ 60°C. Hiệu suất thu hồi Zn được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Hiệu suất thu hồi Zn từ 0,5 g Zn-HAL ở cường độ dòng khác nhau trong 2 giờ

| I (mA) | 1 | 2 | 3 | 5 | 7,5 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H % | 64,23 | 68,44 | 71,33 | 73,76 | 82,14 |

Kết quả cho thấy, Zn²⁺ đã được giải hấp ra khỏi Zn-HAL và kim loại Zn kết tủa trên bề mặt của điện cực tấm Au. Dòng điện đặt vào tăng dẫn đến lượng Zn kết tủa trên bề mặt điện cực Au tăng do đó hiệu suất thu hồi Zn tăng (bảng 4). Hiệu suất thu hồi Zn đạt 82,14% sau 2 giờ điện phân ở cường độ dòng điện 7,5mA. Để tránh xảy ra quá trình phụ khi điện phân ở cường độ dòng cao nên cường độ dòng 7,5mA được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

b) Ảnh hưởng của khối lượng Zn-HAL

Sự biến thiên hiệu suất thu hồi Zn phụ thuộc vào khối lượng Zn-HAL. Khối lượng Zn-HAL tăng dẫn đến lượng Zn kết tủa trên bề mặt điện cực Au tăng nhưng hiệu suất thu hồi Zn giảm. Kết quả được mô tả trong bảng 5. Để thu được hiệu suất thu hồi Zn cao (84,95%), 0,3g Zn-HAL đã được chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

Bảng 5. Hiệu suất thu hồi Zn ở cường độ dòng áp 7,5mA trong 2 giờ với khối lượng Zn-HAL thay đổi

| m (g) | 0,3 | 0,5 | 0,7 | 1,0 |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| H % | 84,95 | 82,14 | 79,22 | 75,85 |

c) Ảnh hưởng của thời gian điện phân

Bảng 6 cho thấy sự biến thiên hiệu suất thu hồi Zn theo thời gian điện phân. Thời gian điện phân tăng dẫn đến lượng Zn kết tủa trên bề mặt điện cực Au tăng nên hiệu suất thu hồi Zn tăng. Khi thời gian tăng từ 5h đến 7h thì hiệu suất thu hồi tăng lên không đáng kể (94,52 đến 95,10%). Do đó để đạt được hiệu suất thu hồi Zn cao (94,52%) nhưng thời gian điện phân không dài lắm, thời gian điện phân thu hồi Zn được chọn là 5h.

Bảng 6. Hiệu suất thu hồi Zn từ 0,3g Zn-HAL tại cường độ dòng áp 7,5mA và thời gian điện phân khác nhau

| t (h) | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H % | 82,26 | 84,95 | 87,24 | 90,68 | 94,52 | 95,10 |

4. KẾT LUẬN

Khoáng sét halloysit đã được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Zn²⁺. Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ chịu sự ảnh hưởng của các yếu tố: pH, nồng độ Zn²⁺ ban đầu, khối lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại bằng 3,51mg/g. Tại nồng độ Zn²⁺ 40mg/L ở điều kiện hấp phụ thích hợp đã nghiên cứu, dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt 2,24mg/g và 67,09%. Quá trình giải hấp phụ Zn²⁺ và thu hồi Zn kim loại phụ thuộc vào cường độ dòng điện, khối lượng vật liệu và thời gian điện phân. Hiệu suất thu hồi Zn đạt 94,52% ở điều kiện thích hợp. Kết quả này mở ra triển vọng cho việc ứng

dụng khoáng sét halloysit loại bỏ ion Zn^{2+} trong nước bị ô nhiễm và thu hồi kim loại Zn để tận dụng và tránh ô nhiễm thứ phát cũng như tái sử dụng vật liệu hấp phụ.

LỜI CẢM ƠN

Cảm ơn đề tài cấp Bộ mã số B2022-MDA-03 và đề tài cấp cơ sở mã số T23-14 đã giúp hoàn thiện nghiên cứu

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D. H. Doan, T. M. Nguyen, T. T. Nguyen, S. T. Cu, T. P. D. Le, 2014. *Preliminary results of study on the possibility of using the tailing sludge from Binh Minh and Khe Cham Coal Mines for treatment of wastewater containing heavy metals*. Journal of Geology, vol. 340, pp. 79-90.
- [2]. T. M. Nguyen, 2011. *Applications of modified granular red mud of refining Bao Loc bauxite for waste water treatment*. Vietnam Journal of Earth Sciences, vol. 33(2), pp. 231-237.
- [3]. T. D. Nguyen, V. B. Dao, T. A. Nguyen, 2012. *Adsorption of Hg(II) from aqueous solution using N-carboxyethyl chitosan derivative*. Vietnam Journal of Chemistry, Vol. 50, No. 4A, pp. 415 – 418.
- [4]. T. H. Nguyen, N. T. Dang, T. H. H. Nguyen, 2016. *Simultaneous Removal of As, Cd and Pb by Modified Ban Cuon Iron Mine Drainage Sludge, Bac Kan Province*. VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences, vol. 32, no. 2S, pp. 198-205.
- [5]. H. B. Bui, T. T. T. Nguyen, T. H. Vo, T. D. Le, T. D. Nguyen, V. S. Phan, M. A. Do, 2022. *Removal of Pb^{2+} from Aqueous Solution using Thach Khoan Kaolin from Phu Tho Province*. VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences, Vol. 38, No. 2, pp 71-79.
- [6]. H. B. Bui, H. Nguyen, T. T. T. Nguyen, T. D. Le, T. H. Vo, T. D. Nguyen, Q. K. Luong, M. A. Do, 2021. *Performance evaluation of nanotubular halloysites from weathered pegmatites in removing heavy metals from water through novel artificial intelligence-based models and human-based optimization algorithm*. Chemosphere, vol. 282, pp 131012-131024.
- [7]. M. Paulina, M. Jakub, 2016. *The effect of acid activation and calcination of halloysite on the efficiency and selectivity of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and As(V) uptake*. Clay Minerals, vol. 51, pp. 385-394.
- [8]. N. Danyliuk, J. Tomaszewska, T. Tatarchuk, 2020. *Halloysite nanotubes and halloysite-based composites for environmental and biomedical applications*. Journal of Molecular Liquids, vol. 309, pp. 113077.
- [9]. I. Anastopoulos, A. Mittal, M. Usman, J. Mittal, G. Yu, A. Núñez-Delgado, M. Kornaros, 2018. *A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater*. Journal of Molecular Liquids, vol. 269, pp. 855-868.
- [10]. A. A. Asiri, 2023. *Selected MRI and organic fluorescence sensors for the recognition of Zn^{2+} ions in biological matrixes: A review*. Dyes and Pigments, Vol. 219, pp. 111580.
- [11]. P. Sowmya, Sivakrishna Prakash, Abraham Joseph, 2023. *Adsorption of heavy metal ions by thiophene containing mesoporous polymers: An experimental and theoretical study*. Journal of Solid State Chemistry, vol. 320, pp. 123836.
- [12]. E.M. Valdés-Rodríguez, D.I. Mendoza-Castillo, H.E. Reynel-Ávila, I.A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, 2022. *Activated carbon manufacturing via alternative Mexican lignocellulosic biomass and their application in water treatment: Preparation conditions, surface chemistry analysis and heavy metal adsorption properties*. Chemical Engineering Research and Design, vol. 187, pp. 9-16.
- [13]. H. I. Syeda, I. Sultan, K. S. Razavi, P-S. Yap, 2022. *Biosorption of heavy metals from aqueous solution by various chemically modified agricultural wastes: A review*. Journal of Water Process Engineering, vol. 46, pp. 102446.
- [14]. M. K. Nguyen, Q. B. Nguyen, T. H. Nguyen, T.H. H. Nguyen, 2019. *Adsorption of arsenic and heavy metals from solutions by unmodified iron-ore Sludge*. Applied Science, vol. 9, pp. 619.
- [15]. T. T. Nguyen, T. T. G. Pham, T. P. Hoang, C. H. Do, 2010. *Adsorption and desorption of some heavy metal ions in aqueous solution using hydrogel poly(acrylic acid)*. (in Vietnamese) Vietnam Journal of Chemistry, vol. 48(4C), pp. 602-607.
- [16]. T. H. Tran, D. V. Ngo, M. Matsukawa, M. Okajima, T. Kaneko, K. Ohki, S. Yoshikawa, 2010. *Heavy metal biosorption from aqueous solutions by algae inhibiting rice paddies in Vietnam*. Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 4, pp. 2529-2535.
- [17]. D. T. Nguyen, D. P. Truong, N. Ping, 2016. *Sorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) by biomass of the different activated sludge*. Can Tho University Journal of Science, vol. 4, pp. 20-27.
- [18]. X. M. Vu, T. T. D. Kim, T. L. Pham, T. M. H. Le, T. D. Nguyen, 2020. *Study on Ni(II) adsorption by calcium alginate beads*. Vietnam Journal of Chemistry, vol. 58(3), pp. 358-363.
- [19]. V. T. Le, T. K. N. Tran, D. L. Tran, H. S. Le, V. D. Doan, Q. D. Bui, H. T. Nguyen, 2019. *One-pot synthesis of a novel magnetic activated carbon/clay composite for removal of heavy metals from aqueous solution*. Journal of Dispersion Science and Technology, Vol. 40, Issue 12, pp. 1761-1776.
- [20]. T. T. N. Le, V. T. Le, M. U. Dao, Q. V. Nguyen, T. T. Vu, M. H. Nguyen, D. L. Tran, H. S. Le, 2019. *Preparation of magnetic graphene oxide/chitosan composite beads for effective removal of heavy metals and dyes from aqueous solutions*. Chemical Engineering Communications, Vol. 206, Issue 10, pp. 1337-1352.
- [21]. P. Sebastián, E. Torralba, E. Vallés, A. Molina, E. Gómez, 2015. *Advances in Copper Electrodeposition in Chloride Excess. A Theoretical and Experimental Approach*. Electrochimica Acta, vol. 164, pp. 187-195.
- [22]. A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, G. Forrest, 2015. *A Comparative Study of Nickel Electrodeposition Using Deep Eutectic Solvents and Aqueous Solutions*. Electrochimica Acta, vol. 176, pp. 718-726.
- [23]. P. Sebastián, E. Gómez, V. Climent, J. M. Feliu, 2017. *Copper underpotential deposition at gold surfaces in contact with a deep eutectic solvent: New insights*. Electrochemistry Communications, vol. 78, pp. 51-55.
- [24]. M. Starykevich, A. N. Salak, D. K. Ivanou, A. D. Lisenkov, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, 2015. *Electrochemical deposition of zinc from deep eutectic solvent on barrier alumina layers*. Electrochimica Acta, vol. 170, pp. 284-291.
- [25]. A. Shishov, A. Bulatov, M. Locatelli, S. Carradori, V. Andruch, 2017. *Application of deep eutectic solvents in analytical chemistry. A review*. Microchemical Journal, vol. 135, pp. 33-38.
- [26]. R.R. Sheha, 2007. *Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatite*. Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 310, Issue 1, pp.18-26.

AUTHORS INFORMATION

Lê Thị Duyên^{1,4}, Lê Thị Phương Thảo^{1,4}, Nguyễn Việt Hùng^{1,4}, Mai Văn Tiến², Nguyễn Thị Kim Phương², Vũ Lê Minh Thư³, Nguyễn Thế Hữu⁵

¹Faculty of Basic Sciences, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

²Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

³Lớp 11E khóa 54, Trường THPT Chuyên Ngoại ngữ

⁴Hi-Tech CEAE Scientific Group, Center for Excellence Analysis and Experiment, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

⁵Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry, Vietnam