

## SỬ DỤNG QUẶNG PERLITE LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHO QUÁ TRÌNH XỬ LÝ Ô NHIỄM $Pb^{2+}$ TRONG NƯỚC

Phạm Xuân Núi<sup>1\*</sup>, Đinh Xuân Hoàng<sup>1</sup>, Nguyễn Khắc Giảng<sup>2</sup>,  
Phạm Thị Vân Anh<sup>2</sup>, Tô Xuân Bản<sup>2</sup>

**Tóm tắt:** Perlite là khoáng tự nhiên đã được xử lý ở các nhiệt độ nung khác nhau. Việc khảo sát hình thái, cấu trúc của mẫu vật liệu Perlite được thực hiện bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hồng ngoại (FT-IR), hiển vi điện tử quét (SEM), và đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ  $N_2$  theo BET. Nghiên cứu này bước đầu tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ ion  $Pb^{2+}$  trong nước thải công nghiệp trên mẫu vật liệu Perlite. Khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  được khảo sát với sự thay đổi pH, thời gian và trên các mẫu perlite được nung ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả thu được cho thấy, quá trình hấp phụ tối ưu ở pH = 7, thời gian hấp phụ 120 phút. Nghiên cứu này cho thấy quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$  trên vật liệu Perlite biến tính hoàn toàn có tính khả thi.

**Từ khóa:** Perlite; Ion  $Pb^{2+}$ ; Perlite dẫn nở; Hấp phụ.

### 1. MỞ ĐẦU

Perlite là đá hydrat vô định hình được hydrat hóa, hình thành từ phun trào núi lửa có thành phần chủ yếu là silic oxit (70-75%), nhôm oxit (12-15%) ngoài ra có natri oxit (3-4%), kali oxit (3-5%), sắt (III) oxit (0,5-2%), magie oxit (0,2-0,7) canxi oxit (0,5-1,5%) và nước (3-5%). Perlite khi được xử lý nhiệt trên 850°C nước sẽ bay hơi bên trong cấu trúc dẫn đến sự giãn nở bất thường của Perlite tăng lên gấp 7-16 lần so với cấu trúc ban đầu tạo ra vật liệu nhẹ, diện tích bề mặt đạt được khoảng 1,22m<sup>2</sup>/g, mật độ 0,6-2,3g/mL, kích thước hạt khoảng 0,2 - 4mm [1]. Perlite được sử dụng làm chất độn, thiết bị trợ lọc, sản xuất vật liệu xây dựng, trần ngói, thạch cao nhẹ, bê tông vật liệu cách điện, vật liệu hấp phụ, loại bỏ các ion kim loại nặng và các chất ô nhiễm khác từ khí quyển, loại bỏ thuốc nhuộm gây ô nhiễm nguồn nước [2].... Năm 2014, Edward Modiba và các cộng sự [3] đã sử dụng Perlite làm chất xúc tác dị thể để sản xuất Biodiesel từ dầu Marula, nhóm nghiên cứu đã sử dụng Perlite tẩm kali hydroxit (KOH) tạo ra hệ xúc tác dị thể cho phản ứng chuyển hóa Biodiesel thu được hiệu suất chuyển hóa là 91,4%. Xúc tác trên cơ sở Perlite cũng được tái chế đến 3 lần nhưng không có sự thay đổi hoạt tính, các nhiễu xạ tia X và BET cho thấy không có sự thay đổi về cấu trúc của Perlite, đầu sinh học sản xuất ra đáp ứng được tiêu chuẩn nhiên liệu sinh học [3]. Trong lĩnh vực hóa học, Perlite và Perlite biến tính được sử dụng là một chất hấp phụ [4-6]. Perlite có mật độ (tỷ trọng) thấp, diện tích bề mặt lớn, ngoài ra hầu hết các mẫu Perlite đều có hàm lượng silic cao (thường lớn hơn 70%) nên Perlite có đặc tính hấp phụ cao, do các nhóm silanol chi phối được hình thành bởi các nguyên tử silic trên bề mặt [8].

Trên cơ sở đó, trong nghiên cứu này, mẫu perlite tự nhiên thu được từ Phú Yên, Việt Nam được xử lý ở các nhiệt độ nung khác nhau sử dụng làm vật liệu hấp phụ ion  $Pb(II)$  trong nước được thực hiện.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Nguyên liệu và hóa chất

Quặng Perlite thu được từ mỏ Phú Yên, Việt Nam (PY19) với thành phần  $SiO_2$  (68,51%);  $TiO_2$  (0,35%);  $Al_2O_3$  (14,54%);  $FeO$  (3,52%);  $MnO$  (0,09%);  $MgO$  (1,04%);  $CaO$  (2,71%);  $Na_2O$  (3,6%);  $K_2O$  (4,29%);  $P_2O_5$  (0,07%) và mất khối nung (LOI: 0,69%). Dung dịch  $Pb^{2+}$  được chuẩn bị từ muối  $Pd(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  (PA), NaOH dạng viên

(PA), dung dịch HCl 36,5% (PA). Tất cả các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu đều ở dạng tinh khiết.

## **2.2. Thực nghiệm**

### **2.2.1. Khảo sát khả năng hấp phụ $Pb^{2+}$ trên các mẫu vật liệu Perlite**

Trước tiên, mẫu Perlite thô (PY19) được nghiền mịn và nung ở các nhiệt độ 650, 750 và 900°C trong khoảng thời gian 3h thu được các mẫu kí hiệu tương ứng là PY19-650, PY19-750, và PY19-900. Các mẫu này được sử dụng để tiến hành khảo sát ion  $Pb^{2+}$ .

Chọn nồng độ  $Pb^{2+}$  ban đầu là 20mg/L (gấp 40 lần so với QCVN hàm lượng tối đa cho phép là 0,5mg/L) để khảo sát khả năng hấp phụ.

Các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành: (i) Sử dụng 0,01g đối với mỗi mẫu Perlite; (ii) Thêm 50 mL dung dịch  $Pb^{2+}$ ; (iii) Khuấy hỗn hợp trong 2h ở nhiệt phòng (25°C) với pH = 6 được duy trì trong dung dịch.

Quá trình hấp phụ được khảo sát với mẫu vật liệu nung ở các nhiệt độ khác nhau; các thời gian hấp phụ khác nhau, pH thay đổi. Dung dịch còn lại sau quá trình hấp phụ tiến hành được lọc, tách và tiến hành đo phổ hấp thụ nguyên tử để xác định nồng độ  $Pb^{2+}$ .

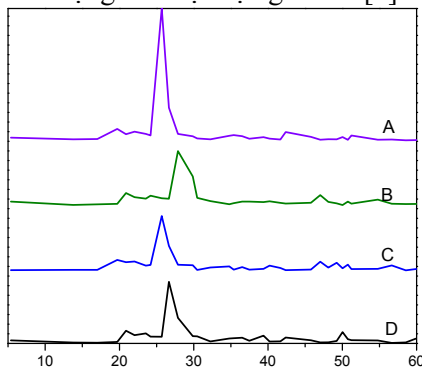
### **2.2.2. Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu Perlite**

Xác định các liên kết bằng phép đo phổ FT-IR trong khoảng 400-4000  $cm^{-1}$  với độ phân giải 4 $cm^{-1}$ , cấu trúc Perlite biến tính bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị X'Pert PRO góc quét  $2\theta$  từ 5°-90°, tốc độ quét là 0,1°/0,5s sử dụng bức xạ đồng (Cu) ( $\lambda = 1,5406\text{Å}$ ), hình thái được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp bằng thiết bị HITACHI S – 4800, diện tích bề mặt riêng xác định qua phép đo BET được thực hiện trên máy MicroActive for TriStar II Plus Version 2.03 bằng hấp phụ Nitơ ở nhiệt độ 77,35K.

## **3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

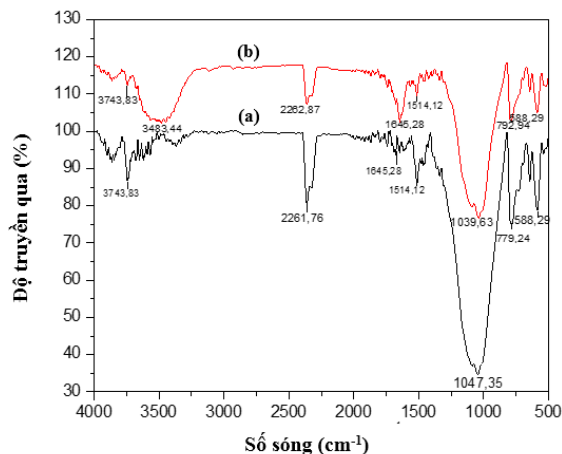
### **3.1. Các đặc trưng của vật liệu Perlite**

Hình 1 cho thấy các mẫu Perlite ban đầu và các mẫu Perlite nung ở các nhiệt độ khác nhau đều xuất hiện các peak nhiễu xạ tại các góc  $2\theta$  tại 24,5°, 27°, và 50°. Phân tích XRD cũng cho thấy cường độ peak giảm với nhiệt độ nung mẫu tăng. Ngoài ra, còn có các peak xuất hiện tại  $2\theta = 21; 36$  và 41° đây chính là các peak đặc trưng của chritobalite ( $SiO_2$ ), điều này phù hợp với các hợp phần của perlite [3]. Hơn nữa, cũng từ nhiễu xạ X-ray nhận thấy khi nhiệt độ nung tăng cấu trúc Perlite được chuyển từ cấu trúc không trật tự sang cấu trúc được sắp xếp có độ trật tự cao hơn với góc  $2\theta$  chuyển dịch về 26,67°. Mặt khác, cường độ peak cũng tăng khi nhiệt độ nung tăng, điều này cho thấy khi nung nước được giải phóng từ bên trong cấu trúc mạng làm vật liệu giãn nở [7].



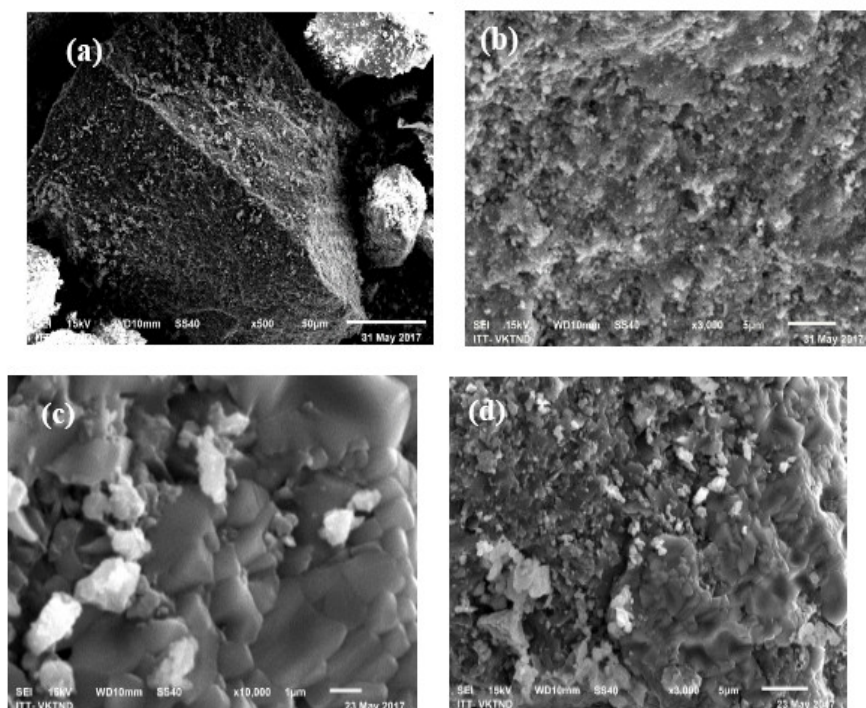
**Hình 1.** Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu: (A) Perlite thô, (B) nung ở 650 °C; (C) 750 °C và (D) 900 °C.

Phổ hồng ngoại (FT-IR) được ghi lại trong khoảng  $500 - 4000\text{cm}^{-1}$  (hình 2). Kết quả FT-IR cho thấy, dải phổ trong khoảng  $3700 - 3300\text{cm}^{-1}$  là sự tồn tại của nhóm  $-\text{OH}$  bề mặt của silica ( $\text{Si-OH}$ ). Có thể nhận thấy Perlite thô có độ rộng của dải cao hơn, điều này cho thấy mức độ liên kết cao của các nhóm hydroxyl, trong khi đó, mẫu Perlite đã được xử lý nhiệt thì cường độ và độ rộng của dải giảm điều này do sự mất nước bởi nhiệt độ nung.



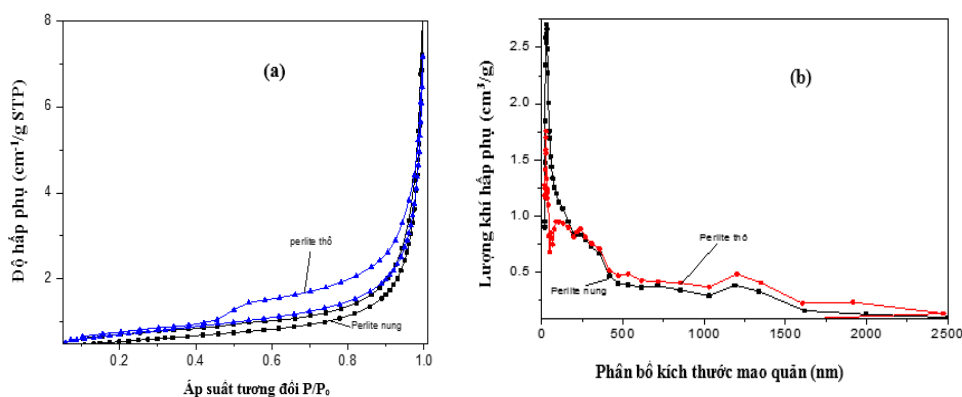
Hình 2. Phổ FT-IR của: (a) Perlite nung ở  $900^\circ\text{C}$  và (b) Perlite thô.

Liên kết siloxane  $\text{Si-O-Si}$  được thể hiện tại số sóng  $1039\text{cm}^{-1}$  đối với Perlite thô và được chuyển sang số sóng cao hơn là  $1147\text{cm}^{-1}$  thường thấy trong các mẫu silic vô định hình ở Perlite đã được xử lý nhiệt [6]. Mặt khác, dải dao động mạnh ở số sóng  $1645\text{cm}^{-1}$  của Perlite thô chính là sự xuất hiện của nhóm  $-\text{OH}$  trong phân tử nước, nhưng cường độ này lại giảm đối với Perlite nung. Ngoài ra, số sóng xuất hiện tại 792 và  $464\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết  $\text{Si-O}$  và  $\text{Al-O}$  [4, 9].



Hình 3. Ảnh SEM của (a,b) Perlite thô và (c,d) Perlite nung ở  $900^\circ\text{C}$ .

Hình ảnh SEM (hình 3) cho thấy hình thái Perlite thô và những thay đổi trên Perlite khi nung. Đối với Perlite thô có dạng hình khối, cấu trúc tinh thể, bề mặt mịn, ít xốp do nước vẫn tồn tại trong cấu trúc [1]. Trong khi đó, khi xử lý nhiệt hình thái của Perlite có cấu trúc xốp cao, bề mặt gồ ghề, có thể được xác nhận là do sự thoát nước từ vật liệu khi nung. Như vậy, khi Perlite được nung dẫn đến sự mở cấu trúc, tạo ra những lỗ nhỏ (do quá trình thoát nước) làm cho vật liệu xốp hơn [3].



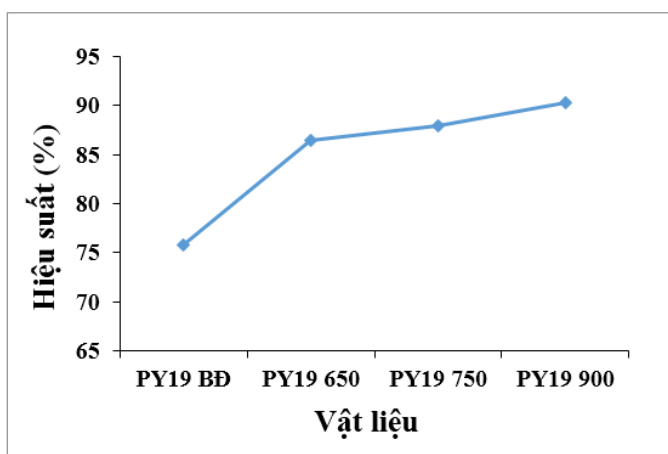
**Hình 4.** (a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N<sub>2</sub> và (b) Đường phân bố kích thước mao quản của Perlite thô và Perlite nung ở 900 °C.

Hình 4a cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp N<sub>2</sub> của Perlite thô nằm giữa kiểu III và IV với vòng trễ H3 theo phân loại của IUPAC chứng tỏ có sự tồn tại của các mao quản lớn và mao quản trung bình nhưng kích thước mao quản không đồng đều (17,9 nm). Đối với mẫu Perlite nung ở 900°C đường đẳng nhiệt hấp phụ thuộc loại IV có vòng trễ lớn loại H3 tương ứng với cấu trúc mao quản trung bình dạng khe, với đường kính mao quản trung bình là 26,39 nm (hình 4b).

Diện tích bề mặt riêng của mẫu Perlite thô là 2,3m<sup>2</sup>/g với thể tích mao quản là 0,0094 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, sau khi nung 900°C diện tích bề mặt riêng giảm so với mẫu thô còn 1,9m<sup>2</sup>/g được giải thích là do sự quá nóng của perlite làm cho giãn nở cục bộ sau đó giảm dần đến diện tích bề mặt riêng giảm và thể tích mao quản là 0,0106cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

### 3.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Pb<sup>2+</sup> của Perlite

#### 3.2.1. Khảo sát khả năng hấp phụ ion Pb<sup>2+</sup> của các mẫu Perlite

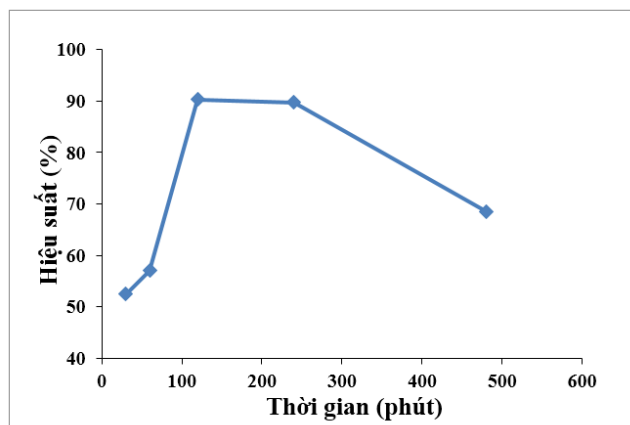


**Hình 5.** Hiệu suất hấp phụ Pb<sup>2+</sup> trên các mẫu vật liệu khác nhau.

Các mẫu Perlite sau khi nung ở các nhiệt độ khác nhau (650, 750 và 900°C) được tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ  $Pb^{2+}$  (20 mg/L) ở nhiệt độ 25°C, trong 3 giờ với pH = 6. Kết quả thu được ở hình 5 cho thấy, khả năng hấp phụ của Perlite nung ở 900 °C (PY19-900) đạt hiệu suất cao nhất (90,3%), trong khi đó mẫu Perlite thô khả năng hấp phụ với hiệu suất đạt 75,84%. Như vậy, có thể thấy khi Perlite được nung ở nhiệt độ cao, nước ở trong các mao quản bắt đầu bay hơi, thoát ra ngoài, dẫn đến mở rộng kích thước mao quản trong cấu trúc làm tăng khả năng hấp phụ của Perlite [10]. Và sự mở rộng mao quản này đến một nhiệt độ nhất định sẽ là tối đa và không thể tăng thêm được nữa. Do vậy, nghiên cứu này sử dụng Perlite nung ở 900 °C để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của Perlite

Tiến hành khảo sát thời gian 30, 60, 120, 240 và 480 phút đến quá trình hấp phụ  $Pb^{2+}$  được thực hiện trong môi trường pH = 6, nhiệt độ hấp phụ 25°C và vật liệu hấp phụ được sử dụng PY-19-900. Kết quả được thể hiện ở hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ.

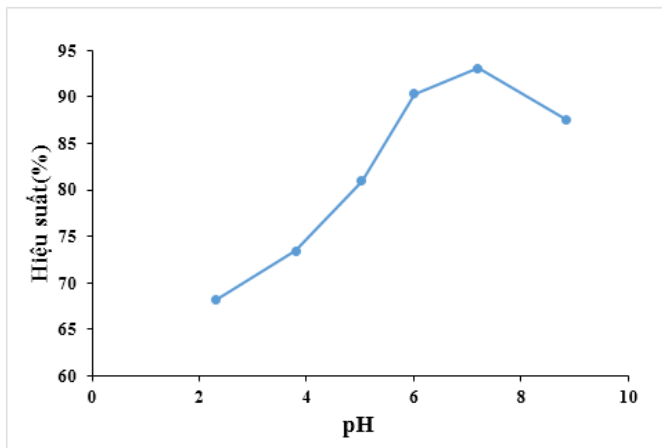
Từ kết quả Hình 6 cho thấy sự hấp phụ  $Pb^{2+}$  xảy ra rất nhanh trong giai đoạn đầu: với 30 phút đầu hiệu suất hấp phụ đạt 52,4% và khi thời gian tăng lên 60 phút thì hiệu suất hấp phụ tăng chậm (56,98%). Nhưng trong khoảng thời gian từ 120 đến 240 phút sự hấp phụ gần như không đổi và hiệu suất hấp phụ cực đại với thời gian 120 phút, có thể nhận thấy sau 240 phút thì hiệu suất hấp phụ có chiều hướng giảm do sau khi đạt đến trạng thái cân bằng. Sự giảm khả năng hấp phụ này có thể do mao quản của vật liệu ở giai đoạn đầu trống rỗng nên nhanh chóng hút các ion kim loại  $Pb^{2+}$  làm cho quá trình xảy ra nhanh, khi các mao quản phía ngoài bị lấp đầy thì việc kéo dài thời gian hấp phụ làm cho ion  $Pb^{2+}$  khuếch tán vào bên trong các khe mao quản làm tăng lượng hấp phụ nhưng với tốc độ chậm hơn và sau 120 phút thì đường hấp phụ nằm ngang qua đó thấy rằng quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng. Do vậy, thời gian 120 phút được chọn là thời gian tối ưu để tiến hành khảo sát các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

Tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ ion  $Pb^{2+}$  trong điều kiện pH thay đổi (pH = 2, 4, 5, 6, 7 và 9). Các điều kiện thí nghiệm khác được thực hiện như trên nhưng với thời gian hấp phụ 120 phút. Kết quả khảo sát thu được ở hình 7.

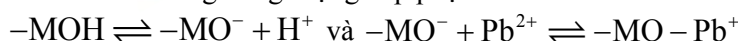
Kết quả thu được cho thấy, ở môi trường pH thấp hoặc quá cao thì hiệu quả hấp phụ thấp hơn so với môi trường trung tính (pH = 7) hiệu suất hấp phụ đạt 93,04% trong khi đó pH = 2 thì hiệu suất hấp phụ giảm xuống còn 68,12% và khi pH tăng lên 9 thì hiệu suất hấp phụ còn 87,55%. Như vậy, khi pH thấp (pH < 5) hiệu suất hấp phụ thấp do sự tăng

mật độ điện tích dương (proton) trên bề mặt vật liệu, khi đó hình thành  $\text{Si-OH}^{2+}$  chính vì vậy sẽ cạnh tranh trên bề mặt Perlite và đẩy ion kim loại  $\text{Pb}^{2+}$  [11, 12]:  $-\text{MOH} + \text{H} - \text{OH} \rightarrow -\text{MOH}_2^+ + \text{OH}^-$ .



**Hình 7.** Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ.

Trong môi trường kiềm pH cao ( $\text{pH} > 7$ ), bề mặt Perlite tích điện âm dẫn đến lực hút tĩnh điện và kéo ion  $\text{Pb}^{2+}$  làm tăng dung lượng hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$ :



#### 4. KẾT LUẬN

Mẫu khoáng Perlite thô đã được nung ở các nhiệt độ khác nhau, kết quả XRD cho thấy sau khi nung cấu trúc đặc trưng của các Perlite vẫn được duy trì. Với kết quả SEM và đẳng nhiệt hấp phụ  $\text{N}_2$  theo BET cho thấy, vật liệu sau khi nung có cấu trúc xốp và đường kính mao quản tăng và làm tăng dung lượng hấp phụ ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Hoạt tính hấp phụ  $\text{Pb}^{2+}$  của PY19-900 cho thấy hiệu suất hấp phụ trên 90%. Và thời gian hấp phụ cực đại 120 phút, quá trình hấp phụ xảy ra trong môi trường trung tính ( $\text{pH} = 7$ ), khi đó, hiệu suất hấp phụ đạt 93%. Như vậy, vật liệu Perlite tự nhiên hoàn toàn có triển vọng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường và làm chất mang cho quá xúc tác trong tương lai.

**Lời cảm ơn:** Nhóm tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Đề tài Khoa học và Công nghệ Cấp Bộ, Mã số: B2016-MDA-04ĐT.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Kabra, S. Katara, A. Rani, "Characterization and Study of Turkish Perlite", Int. J Innov. Pes. Sci. Eng. Tech., Vol. 2, No. 9 (2013), p. 4319.
- [2]. Maxim L.D, Niebo R., McConnell E.E., "Perlite toxicology and epidemiology – a review", Inhal Toxicol. Vol. 26, No. 5 (2014), pp. 259-70.
- [3]. E. Modiba, P. Osifo, H. Rutto "The use of impregnated as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from murala oil", Chemical Papers, Vol. 68, No.10 (2014), pp. 1341–1349.
- [4]. H. Ghassabzadeh, A. Mohadespour, M. Torab-Mostaedi, P. Zaheri, M. G. Maragheh, H. Taheri "Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite", J. Hazar. Mat., Vol. 177 (2010), pp. 950-955.
- [5]. A. Sarı, M. Tuzen, D. Citak, M. Soy lak, "Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution", J. Hazar. Mater., Vol. 148 (2007), pp. 387-394.

- [6]. S.N. Hosseini, S.M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia, "Immobilization of  $TiO_2$  on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 74, No.1–2 (2007), pp. 53-62.
- [7]. Dilek GÜL, "Characterization and expansion behaviour of perlite", Master Thesis, School of Engineering and Sciences of İzmir Institute of Technology (2016).
- [8]. Alihosseini, A., Taghikhani, V. Safekordi, A. A. Bastani, D., "Equilibrium sorption of crude oil by expanded perlite using different adsorption isotherms at 298.15 K", Int. J. Environ. Sci. Tech., Vol. 7, No. 3, (2010), pp. 591-598.
- [9]. Kabra, S., Sharma, A., Katara, S., Hada, R., Rani, A., "DRIFT- Spectroscopic study of modification of surface morphology of perlite during thermal activation", Indian Journal of Applied Research, Vol. 3, No. 4, (2013), pp. 40-42.
- [10]. Dogan, M., Alkan, M., "Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite", Chemosphere, Vol. 50, (2003), pp. 517-28.
- [11]. Roulia, M., Chassapis, K., Kapoutsis, J.A., Kamitsos, E.I., Savvidis, T., "Influence of thermal treatment on the water release and the glassy structure of perlite", J. Mater. Sci., Vol. 41, (2006), pp. 5870-81.
- [12]. Morsy, M.S., Shebl, S.S., Abd El Gawad Saif, M., "Development of perlite-gypsum-slag-Lime sludge-composite system for building application", Building Research Journal, Vol. 56, (2008), pp. 49-58.

#### ABSTRACT

#### USING PERLITE AS MATERIAL FOR ADSORPTION OF Pb(II) FROM AQUEOUS SOLUTION

*Perlite is a natural, which is treated by the various calcination temperatures. An examination of the structural, morphological and mineralogical features of perlite sample was carried out by XRD, FT-IR, SEM, and  $N_2$ -adsorption-desorption analytical techniques. This article features the primary step of study of the experiments were to use expanded perlite to adsorb lead in industrial wastewater. The adsorption properties of  $Pb^{2+}$  by the modified Perlite were investigated with changes in pH, adsorption time, and Perlite samples were calcined at the various temperatures. The obtained results show that the optimum pH for adsorption is 7. Pb (II) metal adsorption reached equilibrium for 120 min. Studies have shown that the adsorption of  $Pb^{2+}$  ions of modified perlite is feasible.*

**Keywords:** Perlite;  $Pb^{2+}$ ; Expanded perlite; Adsorption.

Nhận bài ngày 18 tháng 02 năm 2018

Hoàn thiện ngày 16 tháng 03 năm 2018

Chấp nhận đăng ngày 02 tháng 04 năm 2018

Địa chỉ: <sup>1</sup> Khoa Dầu khí, Trường ĐH Mô - Địa chất;

<sup>2</sup> Khoa Khoa học và Kỹ thuật Địa chất, Trường ĐH Mô - Địa chất.

\* Email: phamxuannui@gmail.com.