

HOẠT HÓA THAN Bùn ĐỂ XỬ LÝ ION Cd^{2+} TRONG DUNG DỊCH NƯỚC

Nguyễn Thanh Tươi¹, Bùi Thị Minh Nguyệt², Hồ Sỹ Thắng², Huỳnh Thị Ngọc³, Nguyễn Quốc Thông⁴,
Nguyễn Văn Hưng^{2*}

¹Trường THPT Lấp Vò 2, Đồng Tháp, Việt Nam

²Trường Đại học Đồng Tháp, Đồng Tháp, Việt Nam

³Sở Khoa học Công nghệ Đồng Tháp, Đồng Tháp, Việt Nam

⁴Trường THCS Nguyễn Công Trứ, Vũng Tàu, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Văn Hưng <nguyenvanhung@dthu.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 02-09-2023; Hoàn thành phản biện: 10-10-2023; Ngày chấp nhận đăng: 05-11-2023)

Tóm tắt. Trong nghiên cứu này, vật liệu nghiên cứu là than bùn được hoạt hóa bằng H_3PO_4 ở nồng độ 2,0 M. Các mẫu sau khi tổng hợp được đặc trưng bởi một số phương pháp như EDX, XRD, SEM, BET và FTIR. Tính chất hấp phụ của vật liệu được đánh giá thông qua khả năng loại bỏ ion Cd^{2+} trong dung dịch nước. Đặc trưng vật liệu cho thấy mẫu than bùn sau khi hoạt hóa có diện tích bề mặt riêng và độ xốp cao hơn so với mẫu than bùn thô. Nghiên cứu cho thấy dữ liệu thực nghiệm hấp phụ ion Cd^{2+} trên than bùn được hoạt hóa được mô tả tốt đồng thời bởi cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, tuy nhiên mô hình đẳng nhiệt Langmuir tỏ ra phù hợp hơn. Vật liệu than bùn được hoạt hóa đạt dung lượng hấp phụ cực đại q_m 29,07 mg/g. Ngoài ra nghiên cứu còn cho thấy sự hấp phụ ion Cd^{2+} trên than bùn hoạt hóa tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2. Từ những kết quả nghiên cứu trên cho thấy vật liệu hấp phụ từ than bùn có nhiều tiềm năng trong việc loại bỏ các ion kim loại nặng trong dung dịch nước.

Từ khóa: Than bùn, hoạt hóa, ion kim loại nặng, sự hấp phụ

Activated peat for application of Cd^{2+} ion treatment in aqueous solution

Nguyen Thanh Tươi¹, Bui Thi Minh Nguyệt², Ho Sy Thang², Huynh Thi Ngoc³, Nguyen Quoc Thong⁴,
Nguyen Van Hung^{2*}

¹Lap Vo 2 High School, Dong Thap, Vietnam

²Dong Thap University, Dong Thap, Vietnam

³Dong Thap Department of Science and Technology, Dong Thap, Vietnam

⁴Nguyen Cong Tru Secondary School, Vung Tau, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Van Hung <nguyenvanhung@dthu.edu.vn>

(Received: 02 September 2023; Revised: 10 October 2023; Accepted: 05 November 2023)

Abstract. In this study, peat was activated with H_3PO_4 at a concentration of 2.0 M. The synthesized samples were characterized by several methods such as EDX, XRD, SEM, BET and FTIR. The adsorption properties of the materials were evaluated through their ability to remove Cd^{2+} ions in aqueous solution. Material characteristics show that the peat sample after activation has a higher

specific surface area and porosity than the raw peat sample. The study shows that experimental data of Cd^{2+} ion adsorption on activated peat is well described simultaneously by both Langmuir and Freundlich isotherm models, however the Langmuir isotherm model appears to be more suitable. The activated peat material reached the maximum adsorption capacity q_m 29.07 mg/g. In addition, the study also shows that the adsorption of Cd^{2+} ions on activated peat follows the apparent second-order kinetic model. From the above research results, it shows that adsorbent materials from peat have great potential in remove heavy metal ions in aqueous solution.

Keywords: Peat, activated, heavy metal ions, adsorption

1 Mở đầu

Sự ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải là vấn đề lớn đối với môi trường do tính linh hoạt, khả năng tích lũy, tính không phân hủy và độ bền của ion kim loại nặng, dẫn đến có thể gây nguy hại đến hệ sinh thái và sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ rất thấp [1]. Các ngành công nghiệp như giấy, thuốc trừ sâu, thuộc da, mạ kim loại, hoạt động khai thác, v.v., thải nước thải kim loại nặng vào môi trường và gây ô nhiễm [1]. Do đó, việc loại bỏ ion kim loại nặng là bắt buộc để giảm rủi ro cho hệ sinh thái và cộng đồng.

Trong số các ion kim loại nặng, ion Cd^{2+} được cho là độc hại nhất. Nó đóng vai trò quan trọng trong các ngành công nghiệp như mạ, pin cadmi-nickel, phân lân, chất ổn định và hợp kim [1]. Ngay khi ở nồng độ thấp, các hợp chất cadmi rất có hại và chúng tích tụ trên các dòng sông, đã gây ra các loại bệnh về loãng xương, bệnh gan, ung thư phổi, bệnh chóng mặt, v.v. [1]. Do đó, việc tìm ra phương pháp xử lý hiệu quả, kinh tế là cần thiết để loại bỏ cadmi ra khỏi nguồn nước thải.

Để bảo vệ an toàn về sức khỏe con người và môi trường, nhiều phương pháp khác nhau đã được áp dụng vào công nghệ xử lý ion kim loại nặng, chẳng hạn như: trao đổi ion, chiết lỏng siêu tới hạn, hấp phụ, lọc, điện phân, kết tủa, sinh học, điện hóa, oxy hóa nâng cao, v.v. [1]. Trong số này, phương pháp hấp phụ thường được sử dụng nhất do tính hiệu quả, chi phí thấp và thân thiện môi trường. Hiện tại, người ta thường sử dụng các phế phụ phẩm như vỏ chuối, vỏ hạt điều, vỏ cam,

sơ trái cây cọ, cỏ sân vườn, v.v. để tổng hợp các vật liệu hấp phụ [1]. Than bùn là sản phẩm từ sự chuyển hóa của xác thực vật trong điều kiện yếm khí [1]. Do trong than bùn tồn tại các cấu trúc chelate, lignin và nhiều loại nhóm chức trên bề mặt nên nó trở nên xốp, khả năng trao đổi ion cao, cũng như khả năng hấp phụ tốt các chất ô nhiễm trong môi trường nước [1].

Trong bài báo này, một số kết quả chính của quá trình hoạt hóa than bùn có nguồn gốc từ Vườn quốc gia U Minh Thượng, tỉnh Cà Mau và bước đầu đánh giá khả năng xử lý ion Cd^{2+} trong dung dịch nước của nó.

2 Phương pháp

2.1 Nguyên liệu và hóa chất

Than bùn thô sau khi thu nhận về được phơi khô và sàng qua rây (200 μm). Tiến hành ngâm trong nước máy (tỷ lệ 1/3 về khối lượng), khuấy trộn và để lắng, tiếp đến gạn lấy phần huyền phù than bùn ở lớp trên và loại bỏ phần cát ở lớp đáy. Quá trình này được tiến hành lặp lại nhiều lần cho đến khi dịch lọc trung tính. Than bùn sau khi rửa được sấy khô ở 105 °C đến khối lượng không đổi, sau đó được nghiền mịn và được cho vào bình bảo quản dùng làm nguyên liệu thô ban đầu và nó được ký hiệu là TBT.

Các hóa chất được sử dụng trong thực nghiệm, bao gồm: ortho-Phosphoric acid (H_3PO_4 , 85 %), sodium hydroxide (NaOH , 97 %), hydrochloric acid (37 %) và cadmium sulfate 8/3-hydrate ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99,0$ %). Tất cả hóa chất

đều nhận được từ hãng Merck, được sử dụng trực tiếp và không cần phải chế hóa bổ sung.

2.2 Hoạt hóa than bùn

Cho 5,0 gam than bùn thô (TBT) vào trong 50 mL dung dịch H_3PO_4 2,0 M. Khuấy trộn huyền phù ở nhiệt độ phòng trong 4 giờ, sau đó tiến hành lọc, rửa nó nhiều lần bằng nước cất đến khi dịch lọc trung tính. Sấy khô than bùn trong 6 giờ ở 150 °C, thu được sản phẩm than bùn được hoạt hóa (TBA).

2.3 Đánh giá sự hấp phụ ion Cd^{2+}

Thực nghiệm hấp phụ

Cho 0,5 gam chất hấp phụ vào trong 100 mL dung dịch Cd^{2+} 150 mg/L. Khuấy trộn huyền phù trong 90 phút để sự hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó tiến hành ly tâm thu lấy phần dung dịch và loại bỏ phần rắn. Nồng độ ion Cd^{2+} trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS (AAS 240FS Agilent - USA). Dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g) được xác định dựa vào biểu thức sau [1, 2]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

trong đó, C_o (mg/L) và C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của chất tan, V (L) là thể tích dung dịch và m (g) là khối lượng của chất hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ ($H\%$) được xác định dựa vào biểu thức sau:

$$H = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Thời gian hấp phụ

Thực nghiệm được tiến hành bằng cách giữ cố định các thông số như: thể tích dung dịch 0,1 L, nồng độ ion Cd^{2+} 150,0 mg/L, pH ~ 7 và thay đổi thời gian hấp phụ trong khoảng từ 0 đến 120 phút.

Lượng chất hấp phụ

Thực nghiệm được tiến hành bằng cách giữ cố định các thông số như: thể tích dung dịch 0,1 L, nồng độ ion Cd^{2+} 150,0 mg/L, pH ~ 7 và thay đổi lượng chất hấp phụ trong khoảng từ 0 đến 1,25 gam.

pH dung dịch Cd^{2+} ban đầu

Thực nghiệm được tiến hành bằng cách giữ cố định các thông số như: lượng chất hấp phụ 0,5 gam, thể tích dung dịch 0,1 L, nồng độ ion Cd^{2+} 150,0 mg/L, pH ~ 7 và thay đổi pH dung dịch Cd^{2+} ban đầu trong khoảng từ 3 đến 9.

Nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu

Thực nghiệm được tiến hành bằng cách giữ cố định các thông số như: lượng chất hấp phụ 0,5 gam, thể tích dung dịch 0,1 L và pH ~ 7 và thay đổi nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu trong khoảng từ 130 mg/L đến 210 mg/L.

Đẳng nhiệt hấp phụ

Chúng tôi sử dụng hai mô hình Langmuir và Freundlich để đánh giá đẳng nhiệt hấp phụ theo hai biểu thức lần lượt được cho như sau [2, 3]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (3)$$

trong đó: q_m (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại; K_L (L/mg) là hằng số hấp phụ Langmuir.

$$\lg(q_e) = \lg(K_F) + \frac{1}{n} \lg(C_e) \quad (4)$$

trong đó: K_F và $1/n$ là các hằng số kinh nghiệm Freundlich.

Động học hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách giữ cố định lượng chất hấp phụ 0,5 gam, thể tích dung dịch 100 mL, pH dung dịch ~ 7. Tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA ở ba giá trị nồng độ Cd^{2+} khác nhau: 130; 150 và 170 mg/L theo thời gian hấp phụ thay đổi trong khoảng từ 0 đến 120 phút. Để khảo sát động

học hấp phụ ion Cd^{2+} trên TBA chúng tôi sử dụng hai phương trình động học biểu kiến: bậc 1 và bậc 2 tương ứng với hai biểu thức như sau [2, 3]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) + k_1 t \quad (5)$$

trong đó, q_e (mg/g) và q_t (mg/g) lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t (phút); k_1 (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + k_1 t + \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \quad (6)$$

trong đó, k_2 (g/(mg.phút)) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai.

2.4 Phương pháp đặc trưng vật liệu

Nhiều xạ tia X được ghi trên thiết bị D8-Advance Bruker với tia phát xạ $CuK\alpha$ có bước sóng $\lambda = 0,15406$ nm, công suất 40 KV, 40 mA, góc quét 2θ từ 0 - 70°. Hình vi điện tử quét (SEM) được chụp trên thiết bị S-4800, Hitachi-Japan. Tán xạ năng lượng tia X (EDX) được xác định bằng cách sử dụng TEAM Apollo XL EDS. Phổ hồng ngoại chuyển đổi Fourier (FTIR) cho các mẫu được ghi trên máy quang phổ IR Affinity-1S - Shimadzu. Diện tích bề mặt riêng (BET) được xác định bởi đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 ở nhiệt độ nitơ lỏng (77 K) bằng cách sử dụng thiết bị Micromeritics.

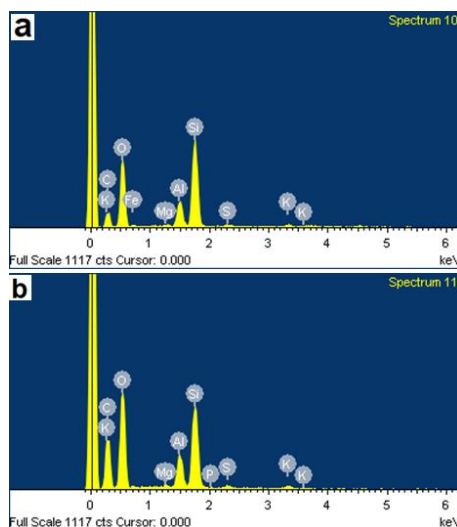
3 Kết quả nghiên cứu

3.1 Đặc trưng vật liệu

Để xác định được thành phần các nguyên tố mẫu than bùn thô (TBT) và mẫu than bùn sau khi hoạt hóa với H_3PO_4 (TBA) được ghi phổ EDX như thể hiện ở Hình 1. Hình 1a cho thấy mẫu TBT gồm các nguyên tố đặc trưng cho than bùn, bao gồm: C, O, Mg, Si, Al, Fe, S và K. Các nguyên tố chiếm hàm lượng lớn đó là C (46,32 %), O (43,17 %), Si (6,56 %), Al (2,51 %) và Fe (0,58 %) (Bảng 1). Mẫu TBA ngoài các nguyên tố chính giống với

mẫu TBT còn xuất hiện thêm nguyên tố mới là P, chứng tỏ đã hoạt hóa thành công TBT bởi H_3PO_4 . Thành phần các nguyên tố C, O, Si, Al, Fe và P trong mẫu TBA lần lượt là 40,39 %, 44,77 %, 5,30 %, 1,96 %, 0 % và 0,02 % (Bảng 1). Thành phần % nguyên tử Si, Al, Fe, Mg, S và K trong mẫu TBA bé hơn so với mẫu TBT, chứng tỏ các hợp chất của silica đã bị rửa trôi trong quá trình hoạt hóa.

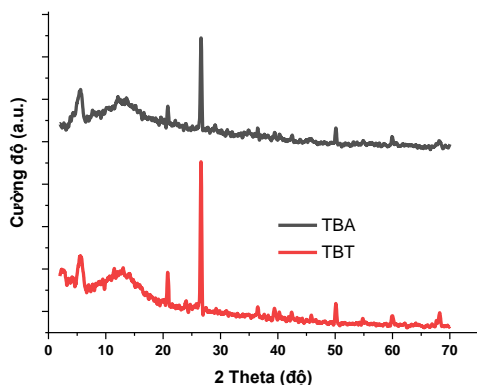
Phổ XRD của hai mẫu TBT và TBA như được thể hiện ở Hình 2. Kết quả cho thấy cả hai mẫu TBT và TBA có đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại khoảng $26,8^\circ$ thuộc cấu trúc pha $\alpha-SiO_2$. Cường độ của pha này trong mẫu TBA giảm so với mẫu TBT, chứng tỏ độ kết tinh cũng như hàm lượng $\alpha-SiO_2$ trong mẫu TBA giảm so với mẫu TBA và nó cũng phù hợp với kết quả phân tích EDX ở trên.



Hình 1. Phổ EDX của a mẫu TBT và b mẫu TBA.

Bảng 1. Thành phần nguyên tử của các nguyên tố trong các mẫu TBT và TBA.

Nguyên tử	C	O	Si	Al	Fe	Mg	S	K	P
TBT (%NT)	46,32	43,17	6,56	2,51	0,58	0,20	0,41	0,37	-
TBA (%NT)	40,39	44,77	5,30	1,96	-	0,18	0,17	0,26	0,02



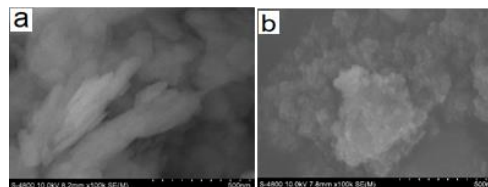
Hình 2. Giải đồ XRD của các mẫu TBT và TBA

Hình thái của mẫu TBT và TBA được chụp SEM như thể hiện ở Hình 3. Mẫu TBT (Hình 3a) ở dạng các tấm với bề mặt nhẵn bóng, trong khi đó mẫu TBA ở dạng các tấm trông bé và gồ ghề hơn so với mẫu TBT (Hình 3b).

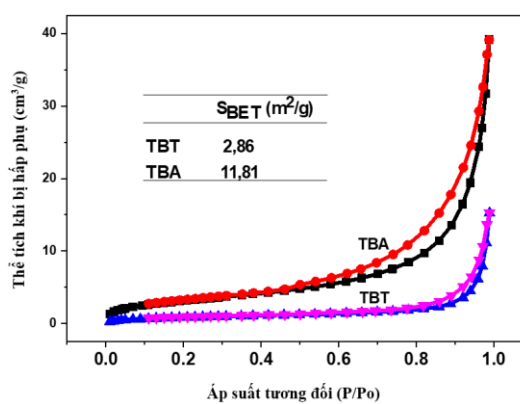
Hình 4 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của mẫu TBT và TBA. Hình 4 cho thấy rằng cả hai mẫu TBT và TBA đều có đường cong đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ thuộc kiểu IV theo phân loại của IUPAC, đặc trưng cho cấu trúc mesoporous. Giá trị diện tích bề mặt riêng của TBT và TBA lần lượt là 2,86 m²/g và 11,81 m²/g. Kết quả cho thấy, diện tích bề mặt riêng của vật liệu TBA lớn hơn gấp khoảng 4,1 lần so với TBT, tức là sự hoạt hóa than bùn bởi H₃PO₄ đã cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng cho vật liệu.

Để xác định các nhóm chức trên bề mặt vật liệu các mẫu TBT và TBA được ghi phổ FTIR như hiển thị trong Hình 5. Kết quả cho thấy rằng, cả hai mẫu TBT và TBA đều xuất hiện vùng hấp thụ rộng trong khoảng từ 3600-3100 cm⁻¹ được cho là có liên quan đến dao động hóa trị của liên kết O-H trên bề mặt than bùn do liên kết hydro liên phân tử và nội phân tử của các hợp chất cao phân tử [4, 5]. Đỉnh tại 2926 cm⁻¹ và các đỉnh nằm trong khoảng số sóng từ 1720 - 1710 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của liên kết C-H và C=O [6]. Các đỉnh hấp thụ trong khoảng 1620-1630 cm⁻¹ và đỉnh tại 1450 cm⁻¹ có liên quan đến dao động của anion carboxylat (-COO-) [5]. Các đỉnh hấp thụ nằm

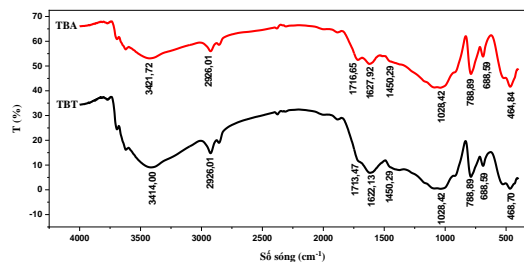
trong khoảng 1000-1110 cm⁻¹ là dao động hóa trị của liên kết C-O [4]. Các đỉnh tại số sóng 788 cm⁻¹ và 688 cm⁻¹ tương ứng với dao động hóa trị của Si-O và Al-O-Si (7). Các đỉnh trong khoảng từ 468-464 cm⁻¹ là dao động của liên kết Si-O-Si [7].



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu: a TBT và b TBA.



Hình 4. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của các mẫu TBT và TBA

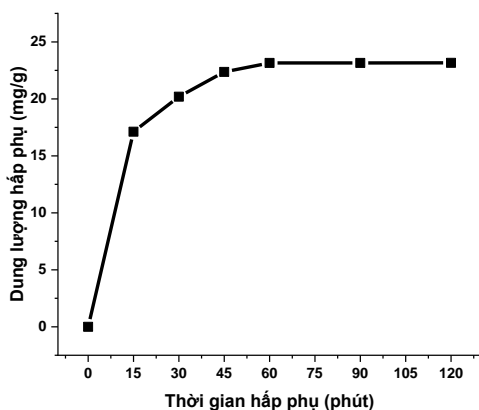


Hình 5. Phổ FTIR của các mẫu TBT và TBA.

3.2 Đánh giá sự hấp phụ ion Cd²⁺

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

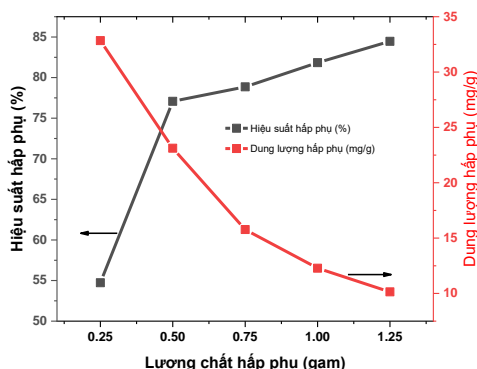
Kết quả ở Hình 6 cho thấy, sự hấp phụ ion Cd²⁺ trên TBA diễn ra nhanh chóng trong khoảng 15 phút đầu tiên, sau đó quá trình hấp phụ gần như đạt cân bằng tại thời điểm khoảng 60 phút. Tuy nhiên, để đảm bảo cho quá trình hấp phụ - giải hấp các ion Cd²⁺ trên TBA diễn ra hoàn toàn, chúng tôi chọn thời gian hấp phụ thích hợp để khảo sát là 90 phút.



Hình 6. Sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ ion Cd^{2+} trên TBA theo thời gian hấp phụ.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ, thí nghiệm được tiến hành ở các khối lượng TBA khác nhau 0,25; 0,05; 0,75; 1,00 và 1,25 g. Hình 7 cho thấy, hiệu suất hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu hấp phụ tăng dần, trong khi đó dung lượng hấp phụ lại giảm dần cùng với sự tăng lượng chất hấp phụ. Điều này được giải thích do khi tăng lượng chất hấp phụ, đồng nghĩa với sự tăng của các vị trí hấp phụ, nên làm tăng hiệu suất hấp phụ. Sự giảm dung lượng hấp phụ ở trên chủ yếu là do sự tồn tại của các vị trí hoạt động không bão hòa trong quá trình hấp phụ và do đó, lượng chất hấp phụ dư thừa sẽ được yêu cầu để hấp phụ ion Cd^{2+} [3, 8]. Hiệu suất hấp phụ đạt giá trị nhỏ nhất (54,73%) tại lượng chất hấp phụ 0,25 g và đạt giá trị lớn nhất (84,47 %) tại lượng chất hấp phụ 1,25 g và quy luật về sự tăng hiệu suất hấp phụ theo sự tăng lượng chất hấp phụ cũng được tìm thấy ở các công trình nghiên cứu đã công bố trước đây [3, 4, 8]. Theo những kết quả này, lượng chất hấp phụ 0,50 g/L được chọn là giá trị tối ưu cho các thí nghiệm hấp phụ.



Hình 7. Sự phụ thuộc giữa hiệu suất và dung lượng hấp phụ ion Cd^{2+} trên TBA theo lượng TBA

Ảnh hưởng của pH dung dịch Cd^{2+} ban đầu

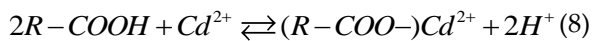
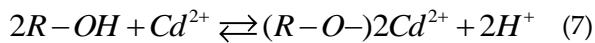
Giá trị pH của dung dịch là một trong những thông số quan trọng trong hấp phụ ion Cd^{2+} và đặc biệt ảnh hưởng mạnh đối với vật liệu hấp phụ than bùn, do bề mặt của nó chứa nhiều nhóm chức acid. Việc điều chỉnh độ pH của hệ phản ứng có thể gây ra sự phân ly của các nhóm chức trên bề mặt than bùn, từ đó có thể làm giảm hoặc tăng đáng kể hiệu suất hấp phụ các cation kim loại [4]. Theo sự tính toán, tại nồng độ ion Cd^{2+} 150 mg/L thì giá trị pH để kết tủa cation này có giá trị khoảng 8,66, do vậy chúng tôi chọn khoảng giá trị pH thay đổi từ 3 đến 9 để khảo sát sự ảnh hưởng của nó đến quá trình hấp phụ. Các thông số cho sự hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA theo môi trường pH khác nhau như được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số cho sự hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA theo môi trường pH khác nhau.

pH dung dịch	$V_{đd}$ (L)	C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	H (%)	q_e (mg/g)
3	0,1	150	83,80	44,13	13,24
5	0,1	150	74,25	50,50	15,15
7	0,1	150	35,21	76,53	22,96
9	0,1	150	21,82	85,45	25,64

Kết quả ở Bảng 2 cho thấy, pH dung dịch ban đầu có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của vật liệu TBA. Hiệu suất

hấp phụ và dung lượng hấp phụ ion Cd^{2+} tăng cùng với sự gia tăng giá trị pH. Đối với ion Cd^{2+} , hiệu suất hấp phụ thấp nhất và cao nhất tương ứng 44,13 % và 85,45 % lần lượt ở hai giá trị pH = 3 và pH = 9. Quá trình hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA có thể tồn tại các cân bằng như sau [4]:



Khi tăng dần nồng độ ion H^+ (giảm giá trị pH) sẽ làm tăng sự proton hóa và do đó tăng sự tích điện dương trên bề mặt than bùn, gây ra tương tác đẩy tĩnh điện giữa bề mặt than bùn mang điện tích dương và cation Cd^{2+} , làm giảm hiệu suất hấp phụ. Ngược lại, khi giảm dần nồng độ ion H^+ (tăng giá trị pH) sẽ làm giảm sự proton hóa và do đó tăng sự tích điện âm trên bề mặt than bùn, gây ra tương tác hút tĩnh điện giữa bề mặt than bùn mang điện tích âm và cation Cd^{2+} , làm tăng hiệu suất hấp phụ. Ngoài ra, công trình [4] còn cho rằng tại vùng pH cao (pH > 7) hiệu suất hấp phụ lớn có thể do một phần ion Cd^{2+} bị kết tủa khi tích số nồng độ của chúng vượt qua tích số tan $T_{Cd(OH)_2}$. Từ các kết quả này, chúng tôi nhận thấy pH dung dịch ban đầu thích hợp cho sự hấp phụ ion Cd^{2+} là xấp xỉ 7.

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cd^{2+} ban đầu

Các thông số cho sự hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA theo sự thay đổi nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu ở Bảng 3 cho thấy dung lượng hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA tăng, trong khi đó hiệu suất hấp phụ lại giảm cùng với sự tăng nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu. Việc tăng dung lượng hấp phụ theo sự tăng nồng độ là do ở nồng độ Cd^{2+} ban đầu cao đã gây ra hiệu ứng gradien nồng độ lớn, tức là tăng cường lực đẩy giữa các ion kim loại lẫn nhau trong pha lỏng để chúng dễ dàng tập hợp đến bề mặt pha rắn của vật liệu hấp phụ [8, 9].

Tuy nhiên, ở nồng độ ion kim loại ban đầu cao sẽ gây ra sự cạnh tranh lớn giữa các ion kim loại, đồng thời chúng gây ra sự cản trở lẫn nhau trong quá trình tập hợp đến bề mặt chất hấp phụ, trong khi đó số lượng tâm hấp phụ không thay đổi, dẫn đến làm giảm hiệu suất hấp phụ [8, 9].

Bảng 3. Các thông số cho sự hấp phụ ion Cd^{2+} trên vật liệu TBA theo sự thay đổi nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu.

C_0 (mg/L)	130	150	170	190	210
V_{dd} (L)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
C_e (mg/L)	14,58	30,50	41,50	58,18	72,46
q_e (mg/g)	23,08	23,90	25,70	26,36	27,51
H (%)	88,78	79,67	75,59	69,38	65,50

Đánh giá đẳng nhiệt hấp phụ

Các thông số cho quá trình khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion Cd^{2+} trên TBA theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich được trình bày trong Bảng 4. Như thể hiện trong Bảng 4, hệ số tương quan R^2 thu được theo hai mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với quá trình hấp phụ ion Cd^{2+} là khá cao ($R^2 > 0,92$), chứng tỏ dữ liệu hấp phụ ion Cd^{2+} trên TBA được mô tả tốt theo cả hai mô hình này, tuy nhiên, mô hình đẳng nhiệt Langmuir tỏ ra phù hợp hơn so với Freundlich do nó có hệ số tương quan lớn hơn và nó cũng phù hợp với các công trình nghiên cứu [6, 10]. Bảng 4 còn cho thấy, giá trị thông số cân bằng $R_L = 0,0239$, tức là nằm trong phạm vi: $0 < R_L < 1$ và giá trị $n_F = 9,07 > 1$. Từ các kết quả này có thể kết luận rằng quá trình hấp phụ ion Cd^{2+} trên TBA xảy ra thuận lợi.

Bảng 4. Các thông số cho quá trình khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ ion Cd²⁺ trên TBA.

Mô hình Langmuir				Mô hình Freundlich		
K_L (L/mg)	q_{max} (mg/g)	R^2	R_L	n_F	K_F (mg/g)	R^2
0,19	29,07	0,9972	0,0239	9,07	16,92	0,9281

Đánh giá động học hấp phụ

Các thông số cho động học hấp phụ ion Cd²⁺ trên vật liệu TBA theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 và mô hình động học biểu kiến bậc 2 được trình bày trong Bảng 5. Kết quả cho thấy rằng theo mô hình động học biểu kiến bậc 1, mặc dù giá trị R^2 ở các giá trị nồng độ ion Cd²⁺ khác nhau khá lớn (dao động từ 0,90 đến 0,92) nhưng các giá trị dung lượng hấp phụ tính theo phương trình động học biểu kiến bậc 1 có sự sai khác nhiều so với các giá trị dung lượng hấp phụ thu được từ thực nghiệm nên sự hấp phụ ion Cd²⁺

trên TBA không tuân theo phương trình động học biểu kiến bậc 1. Ngược lại, đối với mô hình động học biểu kiến bậc 2, hệ số tương quan R^2 thu được cho ion Cd²⁺ khá cao (> 0,99), hơn nữa giữa các giá trị dung lượng hấp phụ tính theo phương trình động học bậc 2 và các giá trị dung lượng hấp phụ thu được từ thực nghiệm là gần nhau. Do đó, có thể nhận định quá trình hấp phụ ion Cd²⁺ trên vật liệu TBA được mô tả tốt bởi phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 2. Kết quả này cũng phù hợp với một số công trình nghiên cứu đã báo cáo trước đây [4, 6, 1].

Bảng 5. Các thông số cho động học hấp phụ ion Cd²⁺ trên vật liệu TBA.

C_0 (mg/L)	Động học bậc 1			Động học bậc 2			q_e thực nghiệm (mg/g)
	R^2	k_1 (1/phút)	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	
130	0,9183	0,0718	24,61	0,9998	$5,53.10^{-4}$	22,27	21,08
150	0,8966	0,0774	31,67	0,9998	$4,39.10^{-4}$	24,51	23,16
170	0,9069	0,0671	39,65	0,9985	$5,32.10^{-4}$	28,99	25,88

4 Kết luận

Đã tiến hành hoạt hóa thành công than bùn bởi H₃PO₄ ở nồng độ 2,0 M và tiến hành sấy mẫu ở 150 °C trong 6 giờ. Ở các điều kiện này vật liệu than bùn được hoạt hóa có diện tích bề mặt riêng (11,81 m²/g) và độ xốp lớn hơn so với mẫu than bùn thô. Các dữ liệu thực nghiệm hấp phụ ion Cd²⁺ trên TBA cho thấy được mô tả tốt theo cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich, tuy nhiên mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir tỏ ra phù hợp hơn. Vật liệu than bùn được hoạt hóa có giá trị dung lượng hấp phụ cực đại là 29,07 mg/g. Ngoài ra nghiên cứu còn cho thấy sự hấp phụ ion Cd²⁺ trên than bùn hoạt hóa tuân theo mô

hình động học biểu kiến bậc 2. Từ những kết quả nghiên cứu trên cho thấy vật liệu hấp phụ từ than bùn có nhiều tiềm năng trong việc loại bỏ ion Cd²⁺ nói riêng và các ion kim loại nặng nói chung trong dung dịch nước.

Mâu thuẫn lợi ích

Không có mâu thuẫn nào liên quan đến việc xuất bản bài báo này.

Tài liệu tham khảo

1. Carolin CF, Kumar PS, Saravanan A, Joshiba GJ, Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A

- review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(3):2782-99.
- Thắng HS. *Hóa keo và Hấp phụ*. Hà Nội: NXB Giáo dục Việt Nam; 2015.
 - Hemmati F, Norouzebeigi R, Sarbisheh F, Shayesteh H. Malachite green removal using modified sphagnum peat moss as a low-cost biosorbent: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;58:482-489.
 - Bartczak P, Norman M, Klapiszewski Ł, Karwańska N, Kawalec M, Baczyńska M, et al. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arabian Journal of Chemistry*. 2018;11(8):1209-22.
 - Zhirong L, Zhou Shaoqi. Effect of pH on the adsorption of uranyl Ions by peat moss. *28(3):243-51*.
 - Lee S-J, Park JH, Ahn Y-T, Chung JW. Comparison of Heavy Metal Adsorption by Peat Moss and Peat Moss-Derived Biochar Produced Under Different Carbonization Conditions. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2015;226(2).
 - Tinti A, Tugnoli V, Bonora S, Francioso O. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a review. *Journal of Central European Agriculture*. 2015;16(1):1-22.
 - Maneerung T, Liew J, Dai Y, Kawi S, Chong C, Wang CH. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresour Technol*. 2016;200:350-359.
 - Brown PA, Gill SA, Allen SJ. Metal removal from wastewater using peat. *Water Research*. 2000;34(16):3907-16.
 - Qin F, Wen B, Shan XQ, Xie YN, Liu T, Zhang SZ, et al. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. *Environ Pollut*. 2006;144(2):669-80.
 - Gabaldón C, Marzal P, Alvarez-Hornos FJ. Modelling Cd(II) removal from aqueous solutions by adsorption on a highly mineralized peat. Batch and fixed-bed column experiments. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2006;81(7):1107-1112.