

Nghiên cứu khả năng xử lý ion Cd^{2+} trong môi trường nước bằng halosyt khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ

Bùi Hoàng Bắc^{1,2,*}, Võ Thị Hạnh^{2,3}, Lê Thị Duyên^{2,3}, Nguyễn Thị Thanh Thảo¹, Khương Thế Hùng¹, Đỗ Mạnh An¹, Trịnh Thế Lực²



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ là khu vực có tiềm năng lớn về nguồn nguyên liệu kaolin phong hóa từ các đá pegmatit thuộc phức hệ Tân Phương. Kaolin tại đây có chất lượng khá tốt được sử dụng trong nhiều lĩnh vực ứng dụng truyền thống như làm men gốm sứ, gạch cao cấp. Tuy nhiên, việc sử dụng nguyên liệu này trong xử lý ô nhiễm môi trường nước còn hạn chế. Trong nghiên cứu này, kaolin tự nhiên khu vực Thạch Khoán với tỉ lệ halosyt dạng ống chiếm khoảng 87% được nghiên cứu sử dụng trong hấp phụ ion Cd^{2+} trong môi trường nước. Các yếu tố pH, thời gian tiếp xúc, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của Cd^{2+} lần lượt được nghiên cứu để đánh giá sự ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ ion Cd^{2+} của nguyên liệu. Kết quả chỉ ra rằng trong điều kiện pH₀ 6,5 và nhiệt độ phòng (25°C), với 16 g/L bột hấp phụ halosyt và nồng độ ban đầu của Cd^{2+} 30 mg/L, sự hấp phụ Cd^{2+} có thể đạt cân bằng sau khoảng 50 phút tiếp xúc và hiệu suất đạt được 86,31%. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại bằng 2,75 mg/g và tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Kết quả cho thấy, vật liệu tự nhiên halosyt khu vực nghiên cứu chưa xử lý biến tính có tiềm năng trong sử dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong nguồn nước ô nhiễm và cần được nghiên cứu mở rộng.

Từ khóa: Halosyt, cấu trúc dạng ống, xử lý môi trường, Thạch Khoán, Cd^{2+}

¹Bộ môn Tìm kiếm - Thăm dò, Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

²Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

³Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

Liên hệ

Bùi Hoàng Bắc, Bộ môn Tìm kiếm - Thăm dò, Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

Trung tâm Phân tích, Thí nghiệm Công nghệ cao, Trường Đại học Mở - Địa chất, Việt Nam

Email: buihoangbac@humg.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 13-12-2020
- Ngày chấp nhận: 17-3-2021
- Ngày đăng: 05-6-2021

DOI: 10.32508/stdjsec.v5i1.551



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



GIỚI THIỆU

Halosyt là một trong những khoáng vật thuộc nhóm kaolin (gồm có khoáng vật kaolinit, dickit, nacrit và halosyt) được phát hiện năm 1982¹. Công thức hóa học của halosyt khi ngâm nước là $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ (với khoảng cách giữa các mặt mạng tinh thể $d = 10 \text{ \AA}$) và khi ở dạng khử nước là $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ (khoảng cách $d = 7 \text{ \AA}$). Halosyt có thể tồn tại dưới nhiều dạng hình thái khác nhau như dạng ống, dạng cầu và dạng lớp². Tuy nhiên, halosyt 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. Kích thước của khoáng vật halosyt dạng ống điển hình được xác định có đường kính ngoài 30-50 nanomet (nm), đường kính trong 1-30 nm và chiều dài trung bình từ 100-2000 nm. Bề mặt ngoài của ống halosyt được cấu thành bởi các nhóm siloxane (O-Si-O và bề mặt trong của ống là nhóm aluminol (Al-OH)³. Trước đây, kaolin nói chung thường được sử dụng trong các lĩnh vực truyền thống như làm gốm sứ, giấy, sơn, cao su, gạch chịu lửa,... 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 halosyt 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 trường⁴. Trong lĩnh vực xử lý môi trường, một số công trình nghiên cứu đã sử dụng halosyt dạng ống chưa biến tính để hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước đem lại hiệu quả nhất định^{5,6}. Dong (2012)⁵ đã sử dụng halosyt để hấp phụ ion Zn^{2+} trong môi trường nước. Kết quả đã chỉ ra rằng với điều kiện thí nghiệm của dung dịch ban đầu là 10 mg L^{-1} , pH 2-9 thì dung lượng hấp phụ đạt tới $9,87 \text{ mg.g}^{-1}$. Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Co^{2+} sử dụng halosyt, Li (2013)⁶ đã cho thấy dung lượng hấp phụ đạt khoảng 6 mg.g^{-1} với pH nghiên cứu trong khoảng 3-11. Tuy nhiên, trong các nghiên cứu trên, nguyên liệu halosyt dạng ống được sử dụng là nguyên liệu thương phẩm, được mua của các công ty thương mại nên có độ tinh khiết cao và giá mua cao hơn nhiều so với kaolin tự nhiên. Khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ được ghi nhận là khu vực có tiềm năng về nguyên liệu kaolin⁷⁻⁹. Hiện tại, nguồn nguyên liệu kaolin chủ yếu được khai thác sử dụng trong công nghiệp gốm sứ. Với việc xác định sự tồn tại khoáng vật halosyt dạng ống với tỉ lệ đáng kể trong kaolin khu vực này có thể mở ra các ứng

Trích dẫn bài báo này: Bắc B H, Hạnh V T, Duyên L T, Thảo N T T, Hùng K T, An D M, Lực T T. **Nghiên cứu khả năng xử lý ion Cd^{2+} trong môi trường nước bằng halosyt khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ.** *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 5(1):312-322.

dụng khác ngoài ứng dụng làm gốm sứ truyền thống, góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế của nguyên liệu khoáng này. Trong bài báo này, halloysit vùng nghiên cứu Thạch Khoán, Phú Thọ được nghiên cứu để đánh giá khả năng giảm thiểu nồng độ ion Cd^{2+} trong môi trường nước.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Mẫu và xử lý mẫu

Mẫu halloysit nghiên cứu được lấy sau công đoạn tuyển của mỏ kaolin Láng Đông, 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 μm . 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 EM 1010 - Jeol tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương) được sử dụng.

Thành phần của halloysit trong mẫu được xác định theo phương pháp được đề xuất bởi Churchman & Theng (1984)¹⁰. Theo phương pháp này thì độ lớn tại vị trí peak 10 Å và 7 Å của kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) cho mẫu nghiên cứu trước và sau khi được tẩm chất hóa học Formamide (FA) (Công thức là CH_3NO) một thời gian nhất định khoảng 30 phút có sự thay đổi. Sự thay đổi này do chất FA đã đi vào cấu trúc dạng ống của khoáng vật halloysit, trong khi đó khoáng vật kaolinit gần như không bị ảnh hưởng. Do vậy, thành phần halloysit (α) trong hỗn hợp với kaolinit được xác định như sau: $\alpha = [I_{10}/(I_{10}+I_7)] \cdot 100\%$. Trong đó I_{10} , I_7 độ lớn của các đỉnh tại vị trí d ~ 10 Å và 7 Å sau khi tẩm chất Formamide¹⁰. Phân tích XRD được tiến hành trên máy D5005 Siemens tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.

Thực nghiệm khả năng xử lý ion Cd^{2+} trong nước của vật liệu halloysit

Xác định pH_{PZC} của vật liệu 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 0,25 g nguyên liệu halloysit được cho vào 50 mL dung dịch KCl 0,01 M có pH ban đầu (pH_0) khác nhau, được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc NaOH 0,01 M. 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 $\Delta pH = 0$.

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

Hấp phụ ion Cd^{2+}

Khả năng hấp phụ Cd^{2+} của halloysit được nghiên cứu bằng cách cho một lượng nguyên liệu halloysit đã được nghiên cứu ở trên vào bình chứa 50 ml dung dịch giả thải chứa ion Cd^{2+} ở các điều kiện cần nghiên cứu. Dung dịch giả thải được chuẩn bị trong phòng thí nghiệm, sử dụng muối $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ hòa tan vào nước ở các nồng độ khác nhau, dung dịch được điều chỉnh pH bằng dung dịch HCl 0,01 M hoặc NaOH 0,01 M.

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 Cd^{2+} ban đầu đã được khảo sát theo số liệu ở Bảng 1.

Thực nghiệm được tiến hành bằng cách cho một lượng nguyên liệu halloysit vào bình chứa 50 ml dung dịch Cd^{2+} có nồng độ ban đầu thay đổi từ 20 ÷ 80 mg/L, thời gian hấp phụ biến đổi từ 10 ÷ 120 phút, pH của dung dịch được khảo sát từ 2,95 ÷ 7,5, khối lượng bột halloysit thay đổi 0,3 ÷ 1 g. 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 Cd^{2+} còn lại bằng phương pháp khối phổ cảm ứng Plasma (ICP-MS) (thiết bị Thermo Scientific iCAP Q 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)¹¹.

$$Q = (C_0 - C) \cdot V/m \quad (2)$$

$$H = (C_0 - C) \cdot 100/C_0 \quad (3)$$

Trong đó: Q (mg/g) và H (%) lần lượt là dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ C_0 (mg/L) và C (mg/L) lần lượt là nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu và còn lại sau hấp phụ V là thể tích dung dịch hấp phụ (L) m là khối lượng bột halloysit (g).

Khả năng hấp phụ Cd^{2+} của bột halloysit được tính toán dựa trên đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich^{11,12}.

Phương trình tuyến tính Langmuir:

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (4)$$

Phương trình tuyến tính Freundlich:

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (5)$$

Bảng 1: Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion Cd²⁺ của halloysit

STT	Thời gian tiếp xúc (phút)	pH dung dịch giả thải	Khối lượng chất hấp phụ (g/L)	Nồng độ dung dịch Cd ²⁺ ban đầu (mg/L)
1	10	2	6	20
2	20	4	10	30
3	30	5	14	40
4	40	5,5	16	50
5	50	6	18	60
6	60	6,5	20	70
7	70	7	-	80
8	80	-	-	-
9	100	-	-	-
10	120	-	-	-

Với C_e (mg/L) là nồng độ ion Cd²⁺ 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)¹¹:

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$t/Q_t = t/Q_e + 1 / (k_2/Q_e^2) \quad (7)$$

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), k_1 và k_2 lần lượt là các hằng số tốc độ bậc 1 (phút⁻¹) và bậc 2 (g/mg/phút).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc điểm vật liệu halloysit

Hình ảnh phân tích SEM chụp nguyên liệu halloysit sấy khô cho thấy trong mẫu phân tích có các khoáng vật dạng hình que nằm chồng lẫn lên nhau tạo thành những lớp bông (Hình 1). Ngoài ra, kết quả phân tích thành phần sử dụng đầu dò EDS ghi nhận sự có mặt các nguyên tố chính trong khoáng vật này gồm Al và Si, tương ứng với công thức hóa học của khoáng vật nhóm kaolin (Al₂Si₂O₅(OH)₄.nH₂O). Các kết quả nghiên cứu này chỉ ra sự tồn tại của khoáng vật halloysit dạng ống trong trong mẫu nghiên cứu.

Kết quả phân tích XRD cho mẫu halloysit ở hai trường hợp là trước và sau khi tẩm chất formamide (Hình 2). Kết quả cho thấy độ lớn đỉnh tại vị trí 10 Å thay đổi lớn sau khi được tẩm chất formamide. Điều này do

chất formamide đã xâm nhập vào cấu trúc dạng ống của halloysit, trong khi đó kaolinit gần như không bị ảnh hưởng và vị trí đỉnh 7,2 Å vẫn giữ nguyên. Tỷ lệ halloysit trong mẫu được xác định là khoảng 87% ($\alpha = [586,4/(586,4+85)] * 100\% = 87,3\%$).

Xác định pH_{PZC} của vật liệu halloysit

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 halloysit bằng 5,99.

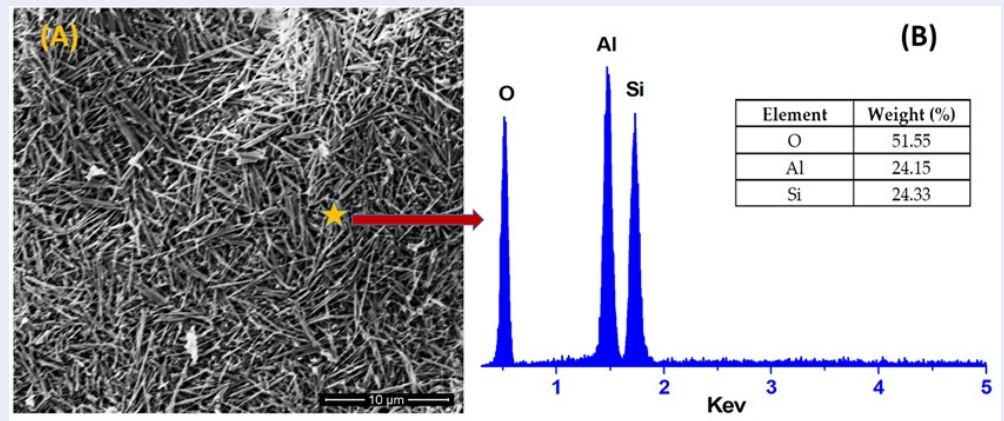
Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cd²⁺ của bột halloysit

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

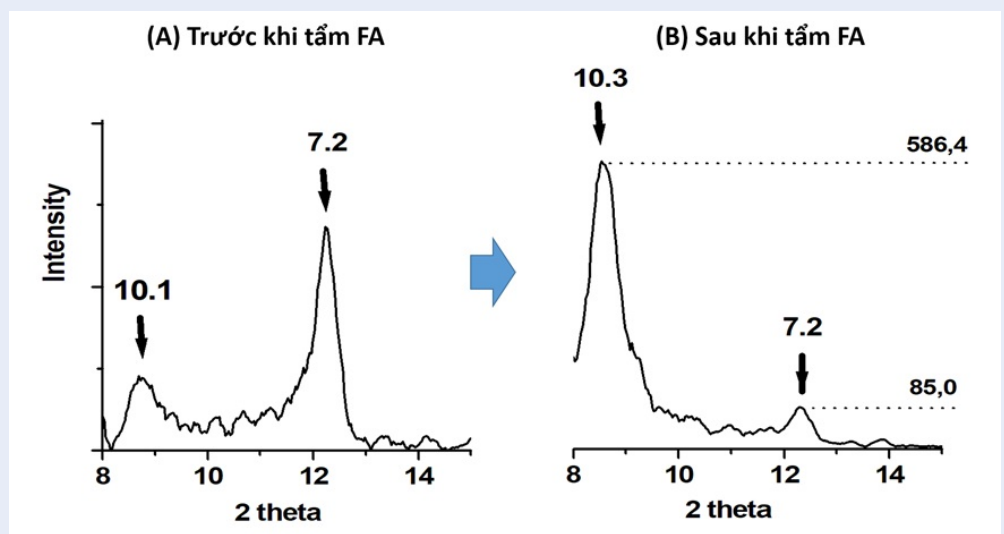
Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ Cd²⁺ của bột halloysit theo thời gian được thể hiện trên Hình 4. Kết quả cho thấy khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng. Trong khoảng thời gian khảo sát, dung lượng cũng như hiệu suất hấp phụ tăng nhanh ở 20 phút đầu, sau đó tăng chậm và gần như ổn định từ 50 phút trở đi do sự hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Do vậy, thời gian 50 phút được lựa chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của pH

Việc loại bỏ ion Cd²⁺ phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch vì pH làm thay đổi tính chất bề mặt của chất hấp phụ. Từ giá trị pH_{PZC} = 5,99, tiến hành khảo sát ở các pH xung quanh 5,99, nhưng để tránh hiện tượng tạo kết tủa Cd(OH)₂ trong môi trường kiềm (pH > 7,5), ảnh hưởng của pH đã được khảo sát trong điều kiện pH ≤ 7,5. Kết quả theo dõi biến thiên dung



Hình 1: Kết quả phân tích hình ảnh SEM (A) và phổ EDS (B) của vật liệu halloysit



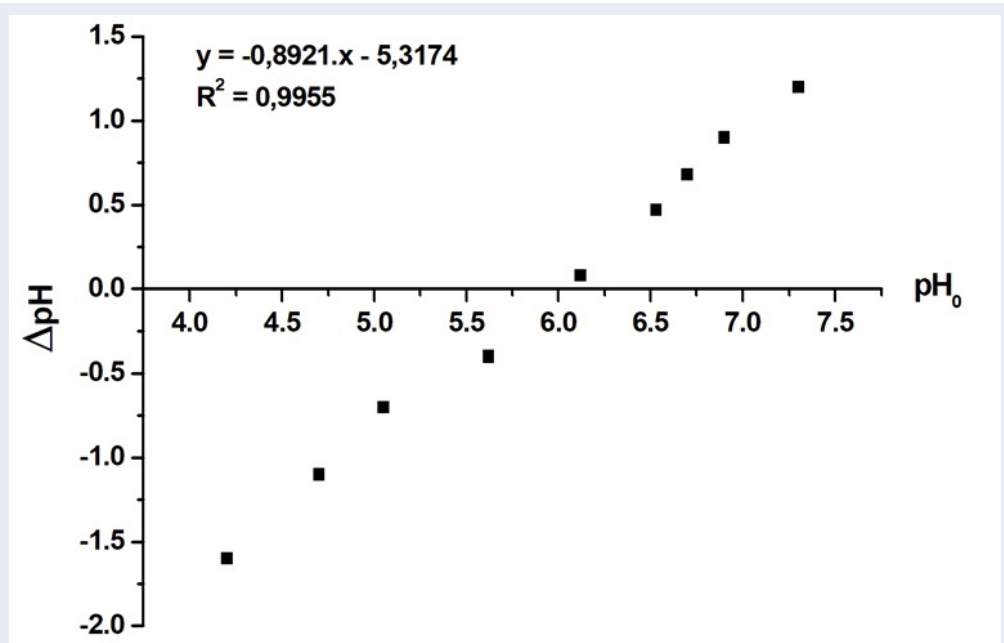
Hình 2: Kết quả phân tích XRD cho mẫu nguyên liệu halloysit trước (A) và sau khi tẩm chất formamide (B)

lượng và hiệu suất hấp phụ của bột halloysit theo pH được giới thiệu trên Hình 5. Kết quả cho thấy, trong khoảng pH khảo sát, hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng khi pH tăng. Điều này được giải thích là do trong môi trường axit, halloysit bị proton hóa và khi đó bề mặt của hạt sẽ tích điện dương nên làm giảm số lượng tâm hấp phụ của hạt và xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa ion H^+ và ion Cd^{2+} do đó làm giảm khả năng hấp phụ.

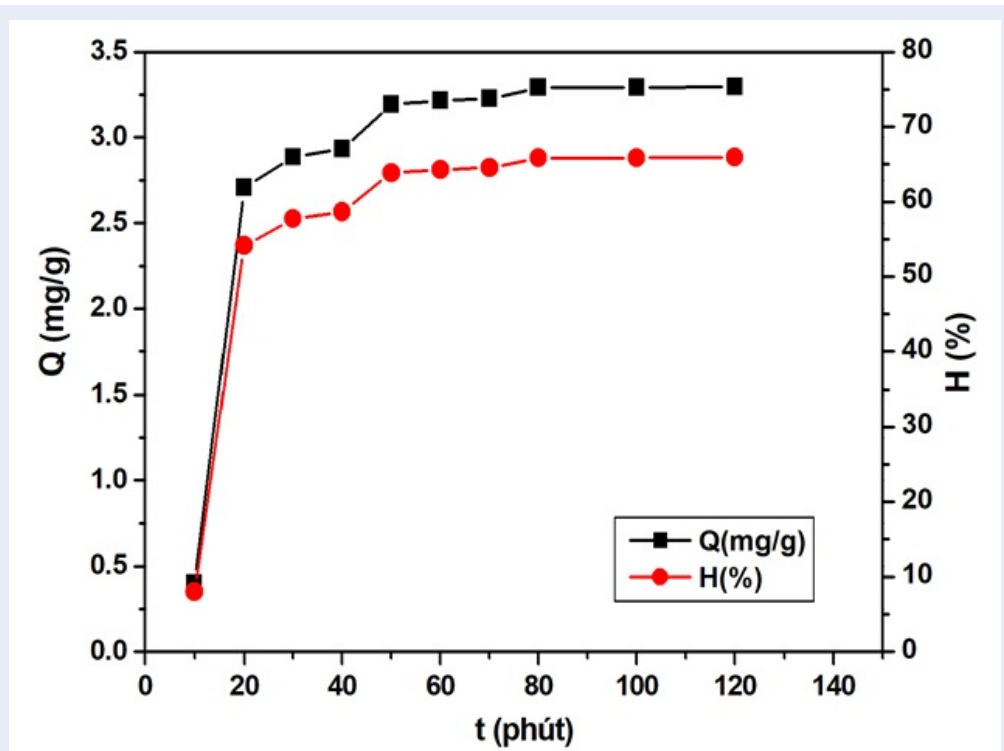
Khi $pH > pHPZC$ thì bề mặt hạt tích điện âm, thuận lợi cho sự hấp phụ ion dương Cd^{2+} . Vì vậy, có thể chọn pH trong khoảng $pH = 6,0 \div 7,5$. Tuy nhiên, để thuận lợi cho quá trình xử lý nhất là xử lý với lượng lớn, pH tự nhiên ($\approx 6,5$), được chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.

Ảnh hưởng của khối lượng halloysit

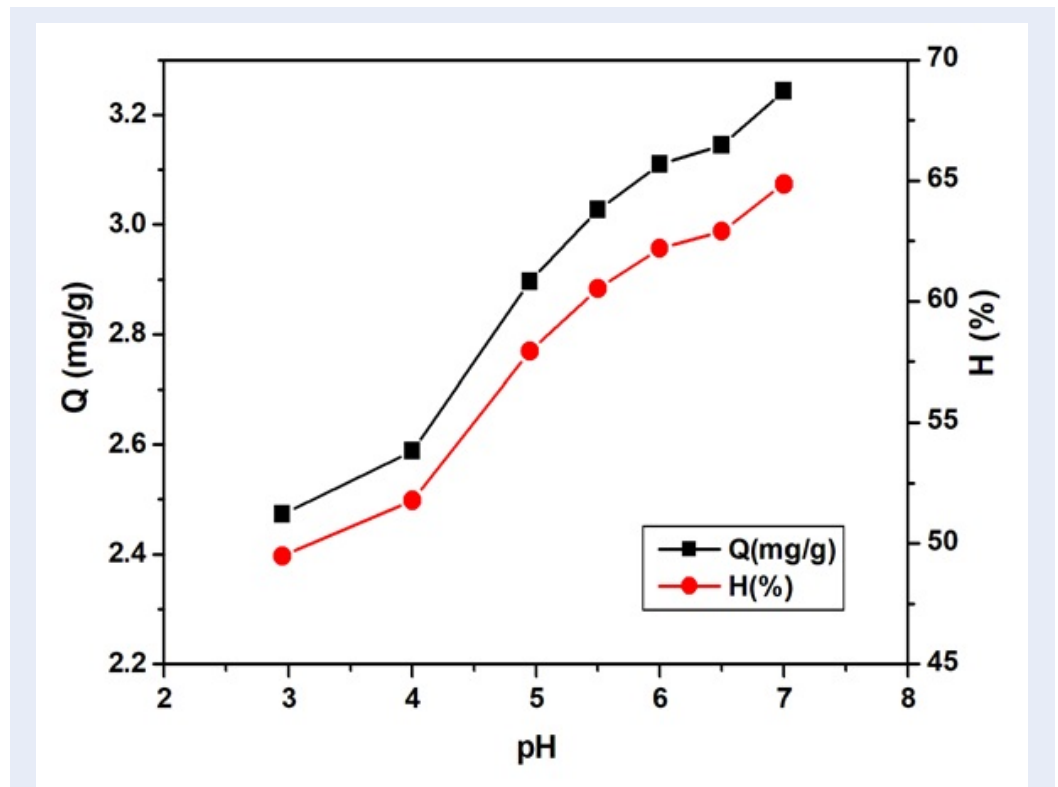
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng bột halloysit đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý Cd^{2+} 50 mg/L được thể hiện trên Hình 6. Khi khối lượng tăng từ 6 đến 14 g/L, dung lượng hấp phụ giảm nhanh từ 4,41 xuống 2,29 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng từ 52,96 đến 64,19 %. Khi khối lượng chất hấp phụ tăng từ 16 đến 20 g/L, dung lượng giảm dần chậm từ 2,03 xuống 1,78 mg/g và hiệu suất hấp phụ tăng đến 71,19 % do sự hấp phụ tiến tới trạng thái cân bằng. Để thu được dung lượng và hiệu suất hấp phụ đồng thời cao thì có thể sử dụng lượng chất hấp phụ trong khoảng $10 \div 16$ g/L. Tuy nhiên, halloysit là vật liệu có sẵn trong tự nhiên, giá thành rẻ nên có thể sử dụng lượng chất hấp phụ nhiều với mục đích đạt được hiệu



Hình 3: Sự biến đổi ΔpH theo pH_0



Hình 4: Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo thời gian $m_{Halosyt} = 10$ g/L; $C_0 = 50$ mg/L; $pH_0 = 6,5$; $T = 25$ °C



Hình 5: Sự biến đổi dung lượng và hiệu suất hấp phụ theo pH của dung dịch ban đầu $m_{\text{Halloysit}} = 10 \text{ g/L}$, $C_0 = 50 \text{ mg/L}$; $t = 50 \text{ phút}$; $T = 25^\circ\text{C}$

suất hấp phụ cao thì khối lượng halloysit 16 g/L được lựa chọn để nghiên cứu xử lý Cd^{2+} .

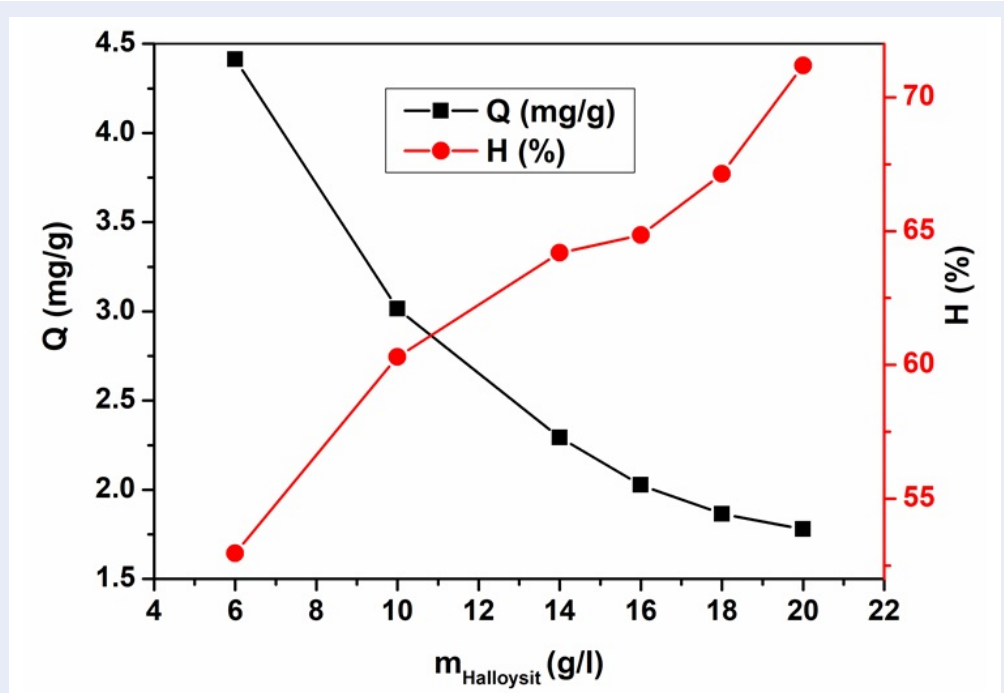
Ảnh hưởng của nồng độ Cd^{2+} ban đầu

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ ion Cd^{2+} ban đầu đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ được thể hiện trên Hình 7. Khi nồng độ Cd^{2+} tăng, dung lượng hấp phụ tăng dần còn hiệu suất hấp phụ giảm dần. Để đạt được hiệu suất và dung lượng hấp phụ đồng thời cao, nồng độ Cd^{2+} thích hợp có thể lựa chọn trong khoảng $30 \div 50 \text{ mg/L}$ và để đạt hiệu suất cao (86,31%) thì nồng độ Cd^{2+} 30 mg/L được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo. Hiệu suất xử lý này cao hơn các nghiên cứu khả năng hấp phụ ion Cd^{2+} của kaolinit dạng tấm chưa biến tính khác như nghiên cứu của Michael (1997)¹³ (hiệu suất đạt 25-45%) và Prashant (2004)¹⁴ (hiệu suất đạt 50-60%). Điều này cho thấy rằng, halloysit với cấu trúc dạng ống có khả năng hấp phụ Cd^{2+} tốt hơn kaolinit dạng tấm. Ngoài ra, hiệu suất hấp phụ Cd^{2+} của halloysit trong nghiên cứu này cao hơn với các loại nguyên liệu khác như than hoạt tính (hiệu suất đạt 66-85%)¹⁵ và bảng bùn thải mỏ sắt (hiệu suất đạt 9,8 - 56,3 %)¹⁶.

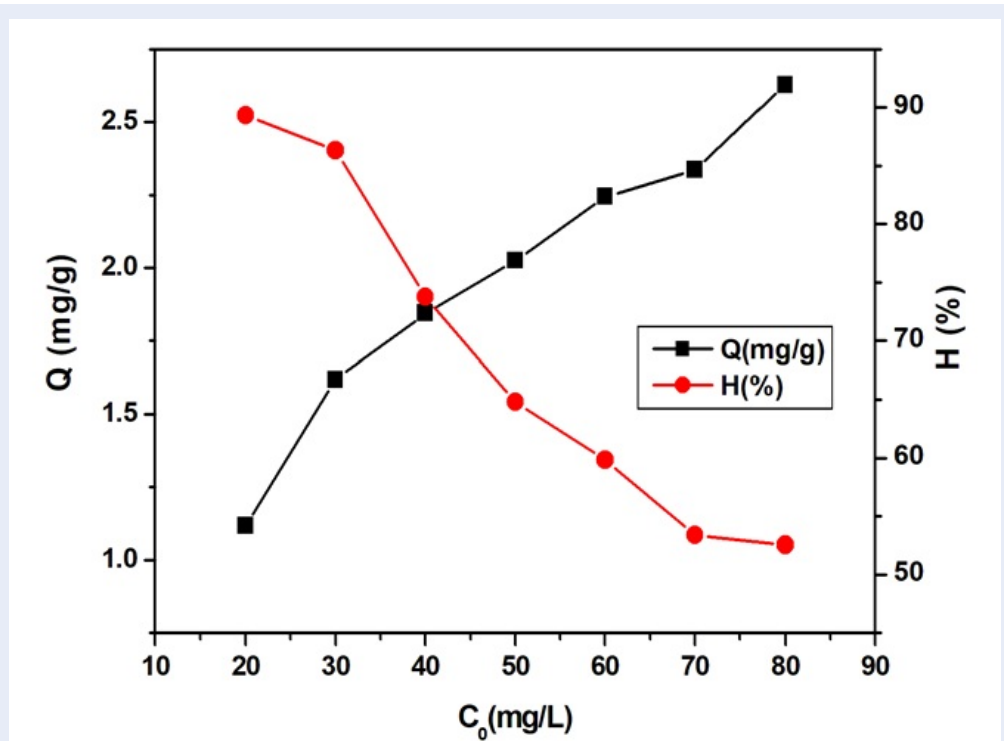
Nghiên cứu đường đẳng nhiệt hấp phụ

Tiến hành hấp phụ Cd^{2+} trong điều kiện tối ưu đã nghiên cứu: 16 g/L bột halloysit với thời gian hấp phụ 50 phút ở $\text{pH}_0 = 6,5$ và nồng độ Cd^{2+} ban đầu thay đổi từ 20 đến 80 mg/L, tại nhiệt độ phòng (25°C). Sau đó, xác định nồng độ Cd^{2+} còn lại ở trạng thái cân bằng (C_e), từ đó có thể tính được các giá trị $\ln C_e$, $\ln Q$ và tỉ số C_e/Q , kết quả được tóm tắt trong Bảng 2.

Dựa vào kết quả Bảng 2 để xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (theo phương trình 4) và Freundlich (phương trình 5), kết quả được thể hiện trên Hình 8a và Hình 8b. Trên cơ sở các đường đẳng nhiệt hấp phụ này có thể tính được các hằng số thực nghiệm Langmuir và Freundlich tương ứng. Kết quả tính toán được đưa ra ở Bảng 3. Kết quả thu được cho thấy, sự hấp phụ Cd^{2+} trên halloysit đều có thể được mô tả theo cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Tuy nhiên, theo mô hình Langmuir cho kết quả tốt hơn ($R^2 = 0,9852$) so với mô hình Freundlich ($R^2 = 0,9426$) do cơ chế hấp phụ ion Cd^{2+} lên vật liệu halloysit chủ yếu là đơn lớp.



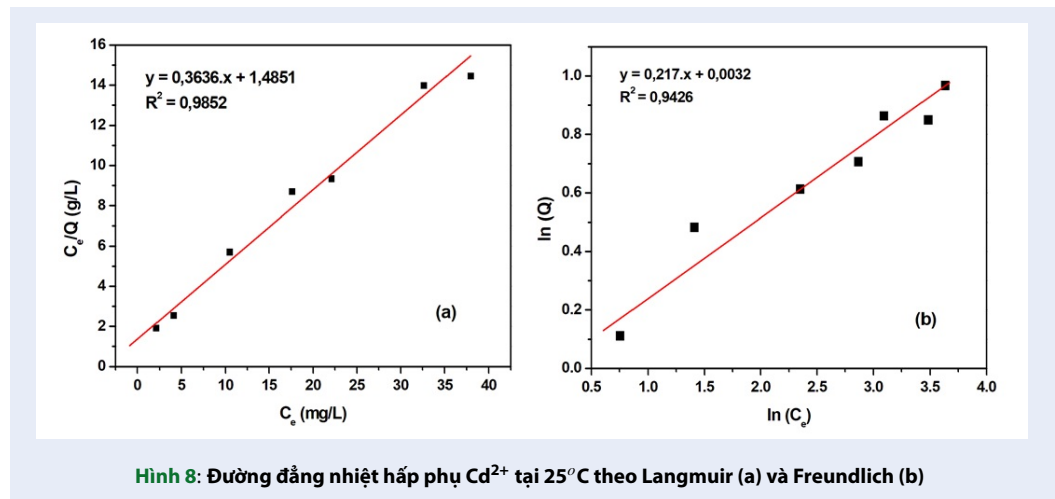
Hình 6: Ảnh hưởng của khối lượng halloysit đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd^{2+} : $C_0 = 50$ mg/L; $pH_0 = 6,5$; $t = 50$ phút; $T = 25$ °C



Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của Cd^{2+} đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ: $m_{halloysit} = 16$ g/L; $pH_0 = 6,5$; $t = 50$ phút; $T = 25$ °C

Bảng 2: Các giá trị $\ln C_e$, $\ln Q$, C_e/Q tại các nồng độ Cd^{2+} ban đầu khác nhau

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	$\ln C_e$	Q (mg/g)	$\ln Q$	C_e/Q (g/L)
20	2,13	0,76	1,12	0,11	1,91
30	4,11	1,41	1,62	0,48	2,54
40	10,50	2,35	1,84	0,61	5,69
50	17,60	2,87	2,02	0,71	8,69
60	22,10	3,10	2,37	0,86	9,33
70	32,64	3,49	2,34	0,85	13,98
80	37,96	3,64	2,63	0,97	14,45



Hình 8: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Cd^{2+} tại $25^\circ C$ theo Langmuir (a) và Freundlich (b)

Bảng 3: Các hằng số thực nghiệm Q_m , K_L , K_F , n trong phương trình Langmuir và Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R^2	n	K_F	R^2
2,75	0,24	0,9852	3,82	1,00	0,9426

Động học của quá trình hấp phụ

Dựa vào kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới dung lượng hấp phụ Cd^{2+} trong điều kiện: nồng độ Cd^{2+} ban đầu 30 mg/L; 10 g/L halosit ở pH = 6,5 và tại nhiệt độ phòng ($25^\circ C$). Từ đó 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.

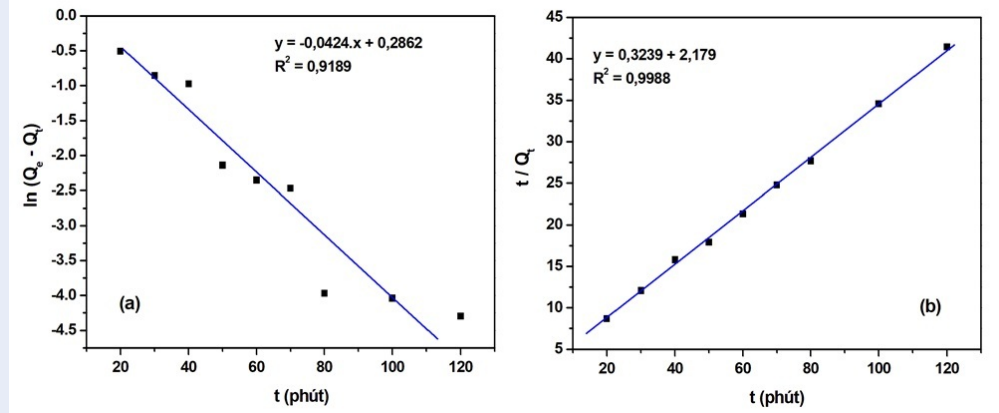
Dựa vào các đồ thị thu được trên Hình 8 tính được các hằng số tốc độ hấp phụ (k) và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng (Q_e). Kết quả tính toán được giới thiệu trong Bảng 4. Giá trị Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 1 (1,33 mg/g) khác xa giá trị Q_e xác định từ thực nghiệm (2,91 mg/g). Trong khi đó Q_e tính theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2 (3,09 mg/g) không khác nhiều so với Q_e xác

định từ thực nghiệm, đồng thời hệ số hồi quy $R^2 = 0,9988 \approx 1$. Kết quả này chứng tỏ quá trình hấp phụ Cd^{2+} bằng halosit tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Hằng số tốc độ hấp phụ xác định được bằng 0,048 g/mg/phút.

KẾT LUẬN

Kết quả phân tích hình ảnh SEM-EDS cho thấy nguyên liệu kaolin tự nhiên khu vực Thạch Khoán, Phú Thọ được sử dụng trong nghiên cứu có tồn tại khoáng vật halosit dạng ống. Dựa trên kết quả phân tích XRD sau khi mẫu tẩm chất formamide, tỉ lệ halosit được xác định chiếm khoảng 87%.

Kết quả nghiên cứu xử lý ion Cd^{2+} của nguyên liệu này trong môi trường nước cho thấy quá trình hấp phụ Cd^{2+} chịu sự ảnh hưởng nhất định của các yếu



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

Bảng 4: Các giá trị k và Qe 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			Qe thực nghiệm (mg/g)
Qe (mg/g)	k ₁ (phút ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	k ₂ (g/mg/phút)	R ²	
1,33	0,042	0,9189	3,09	0,048	0,9988	2,91

tốt pH, thời gian tiếp xúc, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ ban đầu của Cd²⁺. Trong điều kiện pH₀ 6,5 và nhiệt độ phòng (25°C), với 16 g/L bột hấp phụ halloysit và nồng độ ban đầu của Cd²⁺ 30 mg/L, sự hấp phụ Cd²⁺ có thể đạt cân bằng sau khoảng 50 phút tiếp xúc và hiệu suất đạt được 86,31%.

Quá trình hấp phụ Cd²⁺ của halloysit tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với dung lượng hấp phụ đơn lớp cực đại bằng 2,75 mg/g và tuân theo phương trình động học hấp phụ giả bậc 2. Kết quả cho thấy, vật liệu tự nhiên halloysit khu vực nghiên cứu chưa xử lý biến tính có tiềm năng trong sử dụng loại bỏ ion kim loại nặng trong nguồn nước ô nhiễm. Tuy nhiên, để ứng dụng trong môi trường thực tế với nhiều loại ion khác nhau cần có nghiên cứu sâu về việc biến tính nguyên liệu khoáng này nhằm nâng cao hiệu suất hấp phụ.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

SEM (Scanning Electron Microscopy): Kính hiển vi điện tử quét.

EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy): Phổ tán sắc năng lượng tia X.

TEM (Transmission electron microscopy): Kính hiển vi điện tử truyền qua

XRD (X-ray diffraction): Nhiễu xạ tia X

ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry): Phương pháp khối phổ cảm ứng Plasma

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả cam đoan không có xung đột lợi ích trong công bố bài báo này.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Tập thể tác giả đều tham gia vào quá trình đi thực địa, lấy mẫu, thí nghiệm và phân tích mẫu. Quá trình viết bản thảo, sửa chữa bản thảo do các tác giả Bùi Hoàng Bắc, Võ Thị Hạnh và Lê Thị Duyên thực hiện.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 105.99-2017.317.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Berthier P. Analyse de l'halloysite. Ann. Chim. Phys. 1826;32:332-335.
- Joussein E, et al. Halloysite clay minerals - a review. Clay Miner. 2005;40:383-426. Available from: <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- Guimaraes L, et al. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. Journal of Physical Chemistry C. 2010;114:11358-11363. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp100902e>.
- Yuan P, et al. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects. Appl. Clay Sci. 2015;112-113:75-93. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>.
- Dong Y, et al. Removal of Zn(II) from aqueous solution by natural halloysite nanotubes. Radioanal Nucl Chem. 2012;292:435-443. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10967-011-1425-z>.

6. Li J, et al. Removal of Zn(II) from aqueous solution by natural halloysite nanotubes. *J Radioanal Nucl Chem.* 2013;295:431–438. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1823-x>.
7. Bac BH, Dung NT. Finding of halloysite nanotubes in Lang Dong kaolin deposit, Phu Tho province. *Tạp chí CÁC KHOA HỌC TRÁI ĐẤT.* 2016;34(3):275–280. Available from: <https://doi.org/10.15625/0866-7187/37/4/8058>.
8. Bac BH, Dung NT, et al. Distribution and Characteristics of Nanotubular Halloysites in the Thach Khoan Area, Phu Tho, Vietnam. *Minerals.* 2018;8(290):1–13. Available from: <https://doi.org/10.3390/min8070290>.
9. Bắc BH, et al. Đặc điểm khoáng vật và đặc tính lý hóa của khoáng vật halloysit có cấu trúc dạng ống tại mỏ Hang Dơi, Thạch Khoán, Phú Thọ. *Tạp chí Công nghiệp Mỏ.* 2018;5:80–86.
10. Churchman GJ, Theng BKG. Interactions of halloysites with amides: Mineralogical factors affecting complex formation. *Clay Miner.* 1984;19:161–175. Available from: <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.2.04>.
11. Neha G, Atul K, et al. Adsorption studies of cationic dyes onto Ashoka (*Saraca asoca*) leaf powder. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2012;43(1):125–131. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2012.01.008>.
12. Mobasherpour I, Salahi E. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arabian Journal of Chemistry.* 2012;5(4):439–446. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.12.022>.
13. Michael JA. Adsorption of cadmium(II) on kaolinite. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1997;126:137–147. Available from: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03990-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03990-8).
14. Prashant S, Balwant S, Michael JA. Competitive adsorption of cadmium (II) onto kaolinite as affected by pH. 3rd Australian New Zealand Soils Conference. 2004;p. 1–6.
15. Ilyas S, et al. Bioremoval of heavy metals from recycling industry electronic waste by a consortium of moderate thermophiles: process development and optimization, *Journal of Cleaner Production.* 2014;70:194–202. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.02.019>.
16. Hải NT, et al. Đánh giá khả năng xử lý đồng thời As, Cd và Pb trong điều kiện lọc qua hạt vật liệu chế tạo từ bùn thải mỏ sắt Bản Cùn, tỉnh Bắc Kạn. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường.* 2016;32(25):198–205.

Study on the ability to remove Cd^{2+} ions in water environment by using halloysite mixture from Thach Khoan area, Phu Tho

Bui Hoang Bac^{1,2,*}, Vo Thi Hanh^{2,3}, Le Thi Duyen^{2,3}, Nguyen Thi Thanh Thao¹, Khuong The Hung¹, Do Manh An¹, Trinh The Luc²



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Thach Khoan, Phu Tho area is the area with great potential for weathered kaolinite source from pegmatites of the Tan Phuong complex. This kaolin has quite good quality and is used in many traditional applications such as high quality ceramic glaze, high-grade bricks. However, the use of this material in the treatment of water pollution is still limited. In this study, the natural kaolin material from Thach Khoan area, Phu Tho province with about 87% amount of tubular halloysites was used to remove Cd^{2+} ion from water. The factors of pH, contact time, the adsorbent weight, and initial concentration of Cd^{2+} were studied to access their effects on the Cd^{2+} ion adsorption process using this raw material. The results indicated that under the conditions of pH_0 of 6.5 and at room temperature ($25^{\circ}C$), with 0.8 g of halloysite powder and Cd^{2+} initial concentration of 30 mg/L, the adsorption of Cd^{2+} could reach equilibrium after 50 minutes with an efficiency of 86.31%. The adsorption process follows the Langmuir adsorption isotherm model with the maximum monolayer adsorption capacity of 2.75 mg/g and follows the second-order pseudo-adsorption kinetic equation. The results show that the natural halloysite material without treatment has the potential in using to remove heavy metal ions in polluted water and needs to be studied further.

Key words: Halloysite, tubular structure, environmental treatment, Thach Khoan, Cd^{2+}

¹Department of Exploration Geology, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

²Centre for Excellence in Analysis and Experiment, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

³Department of Chemistry, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

Correspondence

Bui Hoang Bac, Department of Exploration Geology, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

Centre for Excellence in Analysis and Experiment, Hanoi University of Mining and Geology, Vietnam

Email: buihoangbac@hmg.edu.vn

History

- Received: 13-12-2020
- Accepted: 17-3-2020
- Published: 05-6-2020

DOI : 10.32508/stdjsee.v5i1.551



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Bac B H, Hanh V T, Duyen L T, Thao N T T, Hung K T, An D M, Luc T T. **Study on the ability to remove Cd^{2+} ions in water environment by using halloysite mixture from Thach Khoan area, Phu Tho.** *Sci. Tech. Dev. J. - Sci. Earth Environ.*; 5(1):312-322.