Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ – Natural Sciences 2025, ():1-10

Open Access Full Text Article

Bài nghiên cứu

Nghiên cứu khả năng xử lý asen trong môi trường nước bằng vật liệu bùn thải tại mỏ sắt Trại Cau, tỉnh Thái Nguyên : mô hình động học và cân bằng hấp phụ

Nguyễn Thị Hải[1,2,*], Nguyễn Quốc Tuấn[2], Tạ Thị Hoài[1,2], Nguyễn Thiên Phương Thảo[2]

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

TÓM TẮT

Asen (As) là một trong những nguyên tố độc hại trong nguồn nước. Ô nhiễm (As) trong nước ngầm và những tác động tiêu cực của chúng đối với sức khỏe con người đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu tại nhiều quốc gia trên thế giới, trong đó có Việt Nam. Bài báo này trình bày về việc vật liệu bùn thải từ đập quặng đuôi mỏ sắt Trại Cau, tỉnh Thái Nguyên (STC) được thu thập nhằm đánh giá khả năng loại bỏ 2 dạng asen (As) phổ biến trong môi trường nước gồm As(III) và As(V) thông qua chuỗi thí nghiệm mẻ bao gồm ảnh hưởng pH dung dịch, ảnh hưởng thời gian tiếp xúc và ảnh hưởng của nồng độ dung dịch chất ô nhiễm ban đầu. Kết quả nghiên cứu cho thấy STC có điểm điện tích không (pHPZC) là 6,5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng pH đến quá trình hấp phụ chỉ ra rằng, khả năng loại bỏ asenit [As(III)] và asenat [As(V)] của STC không bị ảnh hưởng nhiều khi pH dung dịch thay đổi từ pH 2 tới pH 10. Quá trình hấp phụ của STC đối với As(III) và As(V) tăng nhanh trong vòng 60 phút đầu và đạt cân bằng sau khoảng 400 phút tiếp xúc. Phân tích mô hình động học hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ As(III) và As(V) đều được mô tả chính xác hơn khi sử dụng mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 2 (PSO), với R^2 lần lượt là 0,94 và 0,94. Ngoài ra, quá trình hấp phụ của STC đối với As(III) và As(V) phù hợp biểu diễn bởi mô hình Langmuir. Dung lượng hấp phụ tối đa (q_{max}) được tính dựa vào phương trình đẳng nhiệt Langmuir đối với As(III) và As(V) của STC lần lượt đạt 0,49 và 0,54 mg/g. Khả năng hấp phụ của STC đối với As cao hơn nhiều so với nhiều vật liệu có nguồn gốc khác nhau từ tự nhiên (đá ong, zeolit), phế thải công nghiệp (bùn thải mỏ sắt, bùn đỏ), và dạng biến tính của chúng. Do đó, STC được đánh giá là vật liệu tiềm năng để xử lý asen trong môi trường nước.

Từ khoá: asen, hấp phụ, bùn thải mỏ sắt Trại Cau, môi trường nước

[1]*Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Địa Môi trường và Ứng phó Biến đổi Khí hậu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

[2]*Khoa Địa Chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Liên hệ

Nguyễn Thị Hải, Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Địa Môi trường và Ứng phó Biến đổi Khí hậu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Khoa Địa Chất, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Email: nguyenthihai128@hus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 30-12-2023
- Ngày sửa đổi: 7-5-2024
- Ngày chấp nhận: 13-6-2024
- Ngày đăng:

DOI :

Check for updates

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm As trong nước ngầm đã và đang là vấn đề nhận được sự quan tâm ở rất nhiều quốc gia trên thế giới[1]. Các hoạt động nhân sinh (khai khoáng, sản xuất công nghiệp, nông nghiệp và sinh hoạt) và quá trình tự nhiên (phong hóa, sói mòn, …) là nguyên nhân chính dẫn tới hàm lượng As cao trong nước ngầm. Theo thống kê, hàng triệu triệu người ở các quốc gia như Bangladesh, Ấn Độ, Pakistan, Nepal, Trung Quốc, Việt Nam, Thái Lan và Campuchia đang phải đối mặt với tình trạng phơi nhiễm As cao do liên tục sử dụng nguồn nước ngầm bị nhiễm As[2,3]. Sử dụng nước bị nhiễm As trong thời gian dài liên tục có thể gây ra những bệnh nguy hiểm cho con người như đột biến gene, ung thư, thiếu máu, các bệnh tim mạch, các loại bệnh ngoài da, tiểu đường, bệnh gan và các vấn đề liên quan tới hệ tiêu hóa, các rối loạn ở hệ thần kinh[2,4]. Do đó, tổ chức y tế thế giới WHO đã khuyến cáo hàm lượng As cho phép trong nước uống là dưới 0,01 mg/L. Tại Việt Nam, ô nhiễm As trong nước ngầm phổ biến ở đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long. Theo ước tính, có tới 10 triệu người ở đồng bằng sông Hồng và 1 triệu người ở đồng bằng sông Cửu Long đang có nguy cơ bị phơi nhiễm As cao[5].

Asenit As(III) và asenat As(V) là 2 dạng hợp chất vô cơ điển hình và phổ biến của As trong môi trường nước[6]. So với As(V), As(III) độc hơn và khó bị loại bỏ hơn. Nhiều công nghệ loại bỏ As ra khỏi nguồn nước khác nhau đã được phát triển và ứng dụng rộng rãi bao gồm công nghệ keo tụ[7], trao đổi ion[8], hấp phụ[9], oxi hóa[8], công nghệ màng[10] và công nghệ xử lý bằng thực vật. Trong đó, công nghệ hấp phụ với những ưu điểm như là khả năng xử lý cao, chi phí thấp, tiêu tốn ít năng lượng, đơn giản trong thiết kế và vận hành, giảm thải nguồn thải thứ cấp, vì thế nó được xem là công nghệ tối ưu phù hợp cho xử lý As quy mô phân tán (hộ gia đình) hoặc quy mô tập trung nhỏ[9,11]. Đi cùng với công nghệ hấp phụ, hàng loạt vật liệu hấp phụ với nguồn gốc khác nhau từ vật liệu tự nhiên, phế

Trích dẫn bài báo này: Hải N T, Tuấn N Q, Hoài T T, Thảo N T P. **Nghiên cứu khả năng xử lý asen trong môi trường nước bằng vật liệu bùn thải tại mỏ sắt Trại Cau, tỉnh Thái Nguyên : mô hình động học và cân bằng hấp phụ**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ():1-10.

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.

VNUHCM PRESS

thải nông nghiệp, phế thải công nghiệp hoặc là vật liệu tự tổng hợp đã được nghiên cứu. Nhiều nghiên cứu đã thực hiện nhằm tận dụng chất thải từ quá trình sản xuất công nghiệp như bùn đỏ [12–14], tro bay [15,16], sỉ sắt [17] và bùn thải mỏ sắt [18,19] để làm vật liệu xử lý As và cho kết quả khả thi. Ngoài ra, nhiều sự cố môi trường từ các đập quặng đuôi như vỡ đê, tràn đập đe dọa tới môi trường, hệ sinh thái và sức khỏe của con người xung quanh khu vực mỏ. Chính vì thế đòi hỏi sự cần thiết trong nghiên cứu tái sử dụng, tận dụng nguồn thải từ hoạt động công nghiệp này để làm vật liệu xử lý ô nhiễm môi trường.

Mỏ sắt Trại Cau, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên là một trong những đơn vị khai thác quặng phục vụ sản xuất gang lò cao của công ty Cổ phần Gang thép Thái Nguyên với trữ lượng khai thác hơn 10 triệu tấn và công suất khai thác trên 200 nghìn tấn/năm. Hoạt động khai thác và chế biến đã tạo ra lượng lớn bùn thải được chứa trong các đập quặng đuôi. Bùn thải mỏ sắt Trại Cau có chứa thành phần hóa học và thành phần khoáng vật chứa nhiều tổ hợp các oxide sắt và các khoáng vật chứa sắt [20], những thành phần này rất có ích cho việc xử lý loại bỏ As. Tuy nhiên, theo Dương Hồng Việt và nnk [21] khai thác khoáng sản là nguyên nhân dẫn đến nhiều tác động tiêu cực đến môi trường và đời sống của người dân sống gần nơi khai thác. Vì vậy, tận dụng bùn thải mỏ sắt chế tạo thành vật liệu xử lý đã được nghiên cứu để xử lý Mn, Zn, Cd, Pb và As bởi Lê Sỹ Chính và nnk [18], xử lý Pb và Hg bởi Sarkar và nnk [22] hay xử lý As bởi Nguyen và nnk [19]. Tuy nhiên, cho tới nay chưa có nghiên cứu nào tiến hành sử dụng vật liệu bùn thải mỏ sắt Trại Cau trong xử lý đồng thời 2 dạng phổ biến của As gồm As(III) và As(V). Nghiên cứu của Lê Sỹ Chính và nnk [18] sử dụng bùn thải mỏ sắt Bản Cuôn nhưng chỉ tập trung xử lý As(V) và chưa tiến hành mô hình hóa động học hấp phụ và đẳng nhiệt hấp phụ. Vì vậy, bài báo này trình bày các sự việc gồm, 1/ Đánh giá tiềm năng loại bỏ 2 dạng As gồm As(III) và As(V) trong môi trường nước của bùn thải mỏ sắt Trại Cau; và 2/ Thực hiện việc mô hình hóa động học và cân bằng hấp phụ.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chuẩn bị vật liệu hấp phụ và hóa chất

Mẫu vật liệu được thu thập tại hồ đuôi thải mỏ sắt Trai Cau, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên. Sau khi được vận chuyển về phòng thí nghiệm, mẫu bùn thải được rửa sạch với nước cất ít nhất 3 lần trước khi đem đi sấy ở nhiệt độ 80°C bằng tủ sấy NIIVE OVER KD200 cho tới khi khô hoàn toàn. Mẫu thu được nghiền và rây đến kích thước 0,1–0,5 mm. Để bảo quản mẫu và thuận tiện trong quá trình thí nghiệm và xử lý số liệu, mẫu bùn thải mỏ sắt Trại Cau thu được sau khi rây được bảo quản trong túi zip kín và được ký hiệu là STC.

Đặc tính vật liệu hấp phụ

Điểm điện tích không của vật liệu STC được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH (drift method). Cụ thể, chuẩn bị 10 bình tam giác có chứa 100 mL dung dịch NaCl 0.01 mol/L có pH lần lượt là 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 và 9. Sử dụng 2 dung dịch gồm NaOH 0,1 mol/L và HNO_3 0,1 mol/L để điều chỉnh pH của dung dịch về giá trị mong muốn. 0,1 g vật liệu STC được thêm lần lượt vào 10 bình tam giác trên, sau đó được lắc trong điều kiện nhiệt độ phòng với tốc độ lắc 160 vòng/phút. Sau 24 giờ, thí nghiệm kết thúc, giá trị pH của hỗn hợp dung dịch được xác đinh. Sự dịch chuyển pH của hỗn hợp dung dịch trước và sau khi kết thúc thí nghiệm được xác định bằng phương trình (1):

$\Delta pH = pHi - pHf$ **(1)**

Trong đó, pHi và pHf lần lượt là giá trị pH của hỗn hợp dung dịch trước và sau thí nghiệm. Kết quả được vẽ trên đồ thị với sự dịch chuyển pH của hỗn hợp ΔpH trên trục y và giá trị pH ban đầu của dung dịch (pHi) trên trục x. Điểm giao nhau giữa đường biểu diễn với trục x (x = 0) được xác định là điểm điện tích pH_{PZC}.

Thí nghiệm hấp phụ As

Để khảo sát khả năng xử lý As của vật liệu STC, thí nghiệm hấp phụ được tiến hành trong điều kiện tĩnh với tỷ lệ rắn lỏng là 2,5 g/L. Hòa tan lần lượt 4,146 g muối $Na_2AsO_4.7H_2O$ hay 1,733 g muối $NaAsO_2$ vào trong 1000 mL nước cất để được tương ứng dung dịch gốc chứa As(V) hay As(III) có nồng độ 1000 mg/L. Dung dịch làm việc có nồng độ As ban đầu là 0,3 mg/L được pha loãng từ dung dịch gốc với nước cất. pH của dung dịch làm việc được điều chỉnh về mức pH mong muốn, bằng cách sử dụng dung dịch HNO_3 và NaOH 0,1 M. Các điều kiện khảo sát khả năng xử lý của STC đối với As(III) và As(V) gồm ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng thời gian, ảnh hưởng nồng độ As.

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch: pH dung dịch chứa As(III)/As(V) được điều chỉnh pH từ 2−10 bằng dung dịch HNO_3 và NaOH 0,1 M. Các dung dịch đều chứa As(III)/As(V) với nồng độ 0,3 mg/L. Cho vật liệu STC vào từng ống dung dịch có pH khác nhau, lắc trên máy ở nhiệt độ phòng trong vòng 24 giờ đảm bảo cho quá trình đạt cân bằng.

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ: Dung dịch làm việc được duy trì tại pH 7, với nồng độ As(III)/As(V) là 0,3 mg/L, ở nhiệt độ phòng thí nghiệm. Thời gian lấy mẫu là 1, 5, 10, 20, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600, 840, 960, 1080, 1200, 1440 phút.

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng nồng độ As(III)/As(V) ban đầu: pH dung dịch làm việc được duy trì tại pH 7, thời gian lắc 24 giờ tại nhiệt độ phòng. Nồng độ dung dịch As(III)/As(V) ban đầu lần lượt là 0,02; 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 7,5; 10 và 15 mg/L.

Khả năng hấp phụ As(III)/As(V) của vật liệu STC (qe; mg/g) tại thời điểm cân bằng và theo thời gian (qt; mg/g) được tính toán theo công thức **(2)** và **(3)**. Hiệu suất loại bỏ As(III)/As(V) bởi vật liệu STC được tính toán theo công thức **(4)**.

$q_e = (c_o - c_e)xV/m$ (2)

$q_t = (c_o - c_t)xV/m$ (3)

$H (\%) = (c_o - c_e)x100\%/c_o$ (4)

Trong đó: *Co*, *Ce* và *Ct* (mg/L) lần lượt là nồng độ As(III)/As(V) trong nước trước hấp phụ, sau hấp phụ ở thời điểm cân bằng và theo thời gian t; *m* (g) là trọng lượng khô của STC được sử dụng; và *V* (L) là thể tích dung dịch As(III)/As(V) được sử dụng

Phân tích và xử lý số liệu

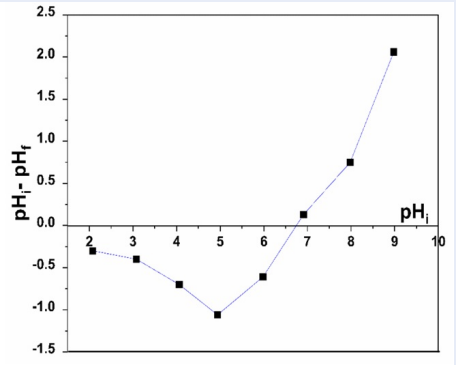
Hàm lượng As tổng trong các mẫu nước được xác định bằng trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS 280FS, Agilent). Xây dựng đường chuẩn trong vùng nồng độ từ 10−100 μg/L, với 5 mức nồng độ. Giới hạn phát hiện là 2 μg/L.

Thí nghiệm hấp phụ thực hiện ở các điều kiện khác nhau đều được lặp lại hai lần. Số liệu trình bày trong nghiên cứu là giá trị trung bình của hai lần lặp lại. Các thông số của mô hình động học và cân bằng hấp phụ được tính toán trên phần mềm Origin Pro 2022. Hai hệ số xác định điều chỉnh (adj-R^2) và kiểm định Chi bình phương giảm (red-χ^2) thu được từ quá trình tính toán và mô hình hóa bằng phần mềm Origin dùng để đánh giá sự phù hợp của số liệu thí nghiệm với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ và động học phấp phụ. Khi phương trình đẳng nhiệt hấp phụ hoặc động học hấp phụ nào giá trị adj-R^2 càng lớn (tiệm cận tới 1) và giá trị red-χ^2 càng nhỏ thì phương trình đó phù hợp để mô tả số liệu thí nghiệm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Điểm điện tích không (pH_{PZC}) của vật liệu STC

Trong thực nghiệm, đặc tính điện tích bề mặt vật liệu STC được đánh giá thông qua điểm điện tích không hay còn gọi là điểm trung hòa điện tích (point of zero charge—PZC). Giá trị pH_{PZC} là giá trị pH mà ở đó bề mặt vật liệu STC trung hòa về điện tích (tổng điện tích âm cân bằng tổng điện tích dương trên bề mặt vật liệu). Hình 1 biểu diễn đồ thị xác định giá trị pH_{PZC} của vật liệu STC. Kết quả tính toán cho thấy giá trị pH_{PZC} của STC là 6,75. Kết quả này tương đồng với giá trị pH_{PZC} của vật liệu bùn thải mỏ sắt (pH_{PZC} = 6,0) từ đập Samarco, Brazil[23]. Giá trị pH_{PZC} của STC giúp xác định được điện tích bề mặt của vật liệu trong các điều kiện pH dung dịch khác nhau, là một trong những cơ sở luận giải cơ chế hấp phụ chất ô nhiễm As. Cơ chế chiếm ưu thế trong quá trình hấp phụ As bởi vật liệu STC sẽ là lực hút tĩnh điện nếu pH dung dịch nhỏ hơn giá trị pH_{PZC} bởi vì khi đó bề mặt vật liệu sẽ điện tích dương, chúng dễ dàng tương tác và hấp phụ các chất ô nhiễm mang điện tích âm.



Hình 1: Đồ thị xác định điểm điện tích không

Ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý As của vật liệu STC

Khảo sát ảnh hưởng pH dung dịch đến quá trình hấp phụ As của vật liệu bùn thải mỏ sắt Trại Cau (STC) được thể hiện qua Hình 2. Kết quả phân tích cho thấy, quá trình hấp phụ cả 2 dạng As (As(III) và As(V) phụ thuộc không nhiều vào giá trị pH của dung dịch. Tuy nhiên, quá trình hấp phụ As(III) và As(V) có xu hướng trái ngược khi pH dung dịch thay đổi. Khi pH của dung dịch tăng từ 2,0 đến 10, hiệu suất và dung lượng hấp phụ As(V) giảm dần. Ngược lại, trong cùng điều kiện thay đổi pH với As(V), khả năng hấp phụ As(III) bởi vật liệu STC tăng nhẹ. Khả năng xử lý As(III) và As(V) của vật liệu STC dưới điều kiện ảnh hưởng của pH dung dịch trong nghiên cứu này có xu hướng tương tự như một vài kết quả nghiên cứu của vật liệu đá ong tự nhiên[24], vật liệu sét biến tính với FeOOH[25].

Trong điều kiện pH khác nhau, dạng tồn tại chính As có thể khác nhau. Vì lý do, As(V) có hằng số phân ly lần lượt là 2,3 (pKa1), 6,8 (pKa2) và 11,6 (pKa3)[6,26]. Như vậy, khi pH dung dịch lớn hơn giá trị pKa1 = 2,3 thì As(V) thường tồn tại dưới dạng các anion, thí dụ như $H_2AsO_4^-$ (pH dung dịch 2,3–6,8), hoặc

$HasO_4^{2-}$ (pH dung dịch 6,9–11, 6) hoặc AsO_4^{3-} (pH dung dịch 12–14)[26]. Do đó, khi thực hiện quá trình hấp phụ As ở pH dung dịch nhỏ hơn pHPZC (pH < pH_{PZC} 6,75), cơ chế hấp phụ lực hút tĩnh điện có thể chiếm ưu thế, bởi khi đó bề mặt điện tích của STC đã mang điện tích dương. Trong khi, thực hiện quá trình hấp phụ As ở pH dung dịch lớn hơn pHPZC, các cơ chế khác như tạo phức bề mặt, hấp phụ qua lỗ rỗng có thể giữ vai trò chính.

Đối với As(III), hằng số phân ly pKa1, pKa2 và pKa3 lần lượt là 9,2, 12,1 và 12,7. Do đó, trong môi trường pH dung dịch 0–9,2, As(III) tồn tại chủ yếu ở dạng H_3AsO_3, là dạng không có mang điện tích[6,26]. Như vậy, cơ chế hấp phụ thông qua lực hút tĩnh điện giữa vật liệu STC với H_3AsO_3 không điện tích là không xảy ra. Tuy nhiên, kết quả thực nghiệm thể hiện ở Hình 1 cho thấy, mặc dù khả năng xử lý STC đối với As(V) tốt hơn As(III), nhưng hiệu suất xử lý As(III) cho kết quả tương đối cao (59,8%–69,1%), chứng tỏ STC có khả năng xử lý As(III) thông qua các cơ chế khác, có thể gồm cơ chế tạo phức bề mặt, cơ chế hấp phụ qua lỗ rỗng và As(III) có thể bị khử thành As(V) sau đó hấp phụ bởi STC.

Động học hấp phụ

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ As (III) và As(V) bởi vật liệu bùn thải mỏ sắt Trại Cau được trình bày ở Hình 3. Kết quả cho thấy trong tốc độ hấp phụ As(V) và As(III) tăng nhanh trong vòng 60 phút đầu, sau đó giảm dần theo thời gian. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ (đối với cả 2 hợp chất ô nhiễm) đạt khoảng 400 phút. Kết quả về thời gian cân bằng hấp phụ trong khảo sát này khá tương đồng với kết quả của Nguyen và nnk[27]. Theo Nguyen và nnk[27] thời gian đạt cân bằng hấp phụ As(V) của vật liệu bùn thải mỏ sắt Bản Cuôn đạt 360 phút.

Thời gian đạt cân bằng của vật liệu STC đối với As(III) và As(V) tương đồng với thời gian đạt cân bằng của vật liệu bùn thải mỏ sắt Bản Cuôn đối với As(V) là 360 phút.

Trong khảo sát này để biểu diễn được động học quá trình hấp phụ hai dạng As bởi vật liệu STC, hai mô hình động học hấp phụ được sử dụng gồm mô hình động học biểu kiến bậc 1 (PFO)[28] và biểu kiến bậc 2 (PSO)[29]. Hai mô hình động học được biểu diễn ở dạng phi tuyến tính thể hiện lần lượt ở phương trình **(5)** và **(6)**.

$q_t = q_e\,[1\text{-}\exp(-k_1 t)]$ (5)

$q_t = (q_e^2 k_2 t)/(1+q_e k_2 t)$ (6)

Trong đó, các thông số q_t, q_e và C_t đã được định nghĩa ở công thức **(2)** và **(3)**; thông số k_1 (1/phút) là hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình động học bậc 1 (PFO) và k_2 [g/(mg×phút)] là hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình động học bậc 1 (PFO) bậc 2 (PSO).

Các thông số động học hấp phụ theo mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2 được thể hiện tại Bảng 1. Kết quả tính toán cho thấy chỉ ra rằng số liệu thí nghiệm quá trình hấp phụ As(III) bằng vật liệu STC được mô tả bởi mô hình động học biểu kiến bậc 2 (PSO) (adj-R^2 = 0,94 và red-χ^2 = 1,56 × 10^{-5}) phù hợp hơn mô hình PFO (adj-R^2 = 0,89 và red-χ^2 = 2,49 × 10^{-5}). Tương tự, quá trình hấp phụ As(V) giống với As(III), nghĩa là chúng phù hợp được mô tả bởi mô hình biểu kiến bậc 2 hơn bậc 1 với giá trị adj-R^2 và red-χ^2 lần lượt là 0,94, 2,60 × 10^{-5} và 0,90, 4,53 × 10^{-5}. Như vậy, thông số động học hấp phụ As (III) và As(V) của vật liệu STC là phù hợp với kết quả biểu thị các mô hình động học ở Hình 3. Do đó, tốc độ hấp phụ cả 2 dạng As được thảo luận thông qua hằng số k_2 dựa vào mô hình biểu kiến bậc 2 (PSO). Hằng số tốc độ hấp phụ As(V) (k_2 = 0,45 g/(mg×phút)) bởi vật liệu STC nhỏ hơn hằng số tốc độ hấp phụ As(III) (k_2 = 0,86 g/(mg×phút)). Do đó, vật liệu STC có khả năng loại bỏ As(III) trong nước nhanh hơn As(V).

Đẳng nhiệt hấp phụ

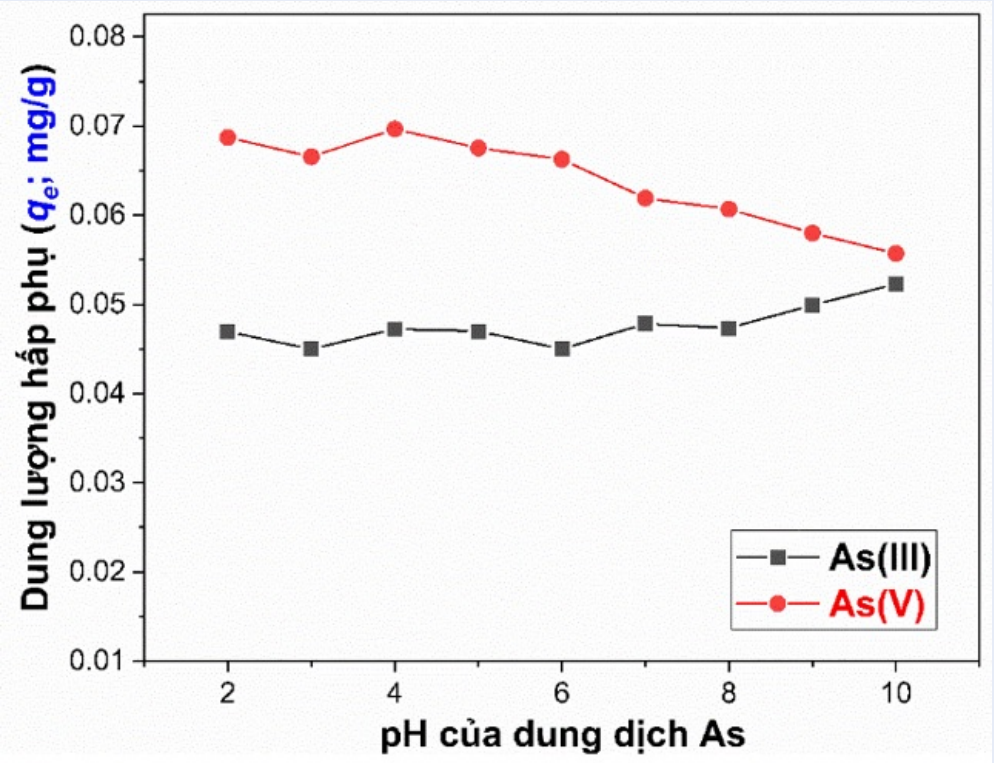
Quá trình đẳng nhiệt hấp phụ As bởi vật liệu STC được thực hiện tại điều kiện pH 7, nhiệt độ phòng. Hình 4 trình bày đường đẳng nhiệt As(III) và As(V) hấp phụ bằng vật liệu STC. Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ As bởi vật liệu STC phụ thuộc vào nồng độ chất hấp phụ ban đầu. Khả năng hấp phụ của STC tăng khi tăng nồng độ ban đầu của As. Ngoài ra, vật liệu bùn thải mỏ sắt Trại Cau STC có khả năng xử lý As(V) tốt hơn As(III). Kết quả thực nghiệm thể hiện ở Hình 4 cũng chỉ ra rằng, xu hướng hấp phụ As của các đường đẳng nhiệt hấp phụ được thể hiện bằng các đường phi tuyến tính có dạng L. Xu hướng các đường đẳng nhiệt hấp phụ As của của STC đối với các ion As(III) và As(V) giống với xu hướng đường đẳng nhiệt hấp phụ của một số vật liệu hấp phụ từ bùn thải như bùn thải sắt Bản Cuôn[27] và dạng biến tính của nó[18] hay vật liệu bùn đỏ biến tính[12].

Trong khảo sát này, hai mô hình đẳng nhiệt phổ biến nhất Langmuir[30] và Freundlich[31] được sử dụng để mô tả sự tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ As(III) và As(V) với bề mặt vật liệu STC. Dạng phi tuyến tính của hai mô hình được thể hiện lần lượt ở phương trình **(7)** và **(8)**.

$q_e = (Q_{max} K_L c_e)/(1+K_L c_e)$ (7)

$q_e = K_F c_e^2$ (8)

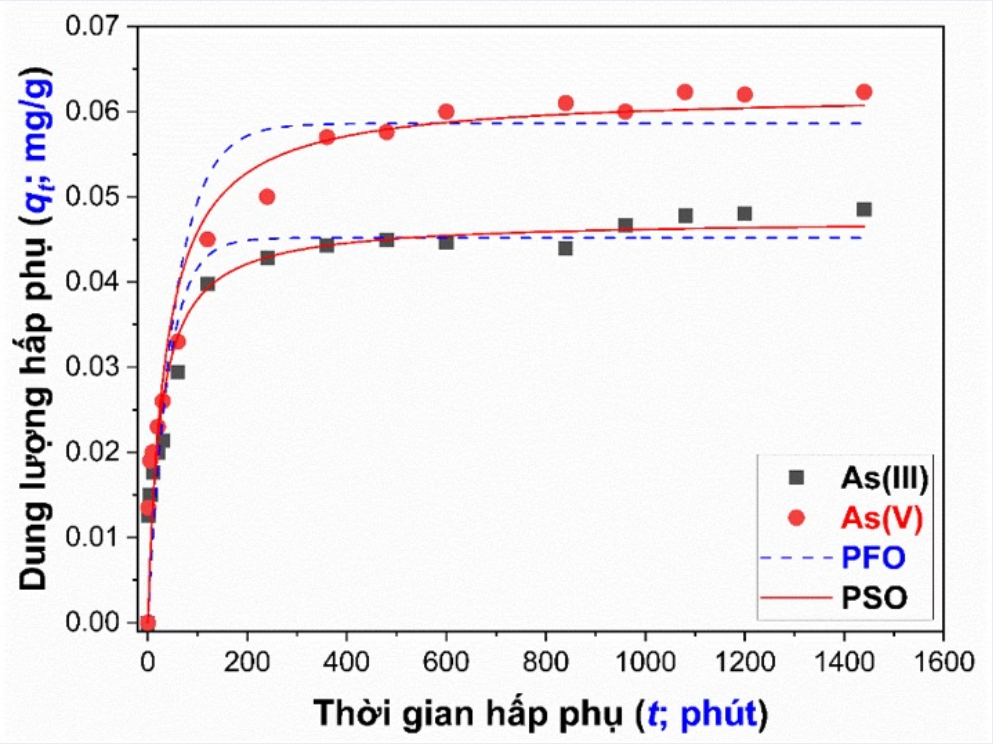
Trong đó, thông số q_e và C_e đã được định nghĩa ở công thức **(2)** và **(3)**, thông số Q_{max} (mg/g) là dung lượng hấp thụ tối đa của vật liệu STC đối với chất ô nhiễm;



Hình 2: Ảnh hưởng pH tới khả năng hấp phụ As(III) và As(V) của vật liệu STC

Bảng 1: Thông số động học hấp phụ As(III) và As(V) của vật liệu STC tính toán theo mô hình biểu kiến bậc 1 và bậc 2

Mô hình	Đơn vị	As(III)	As(V)
1. Mô hình biểu kiến bậc 1 (PFO)			
q_e	mg/g	0,045	0,058
k_1	1/phút	0,025	0,019
adj-R^2	–	0,890	0,900
red-χ^2	–	$2,49 \times 10^{-5}$	$4,53 \times 10^{-5}$
2. Mô hình biểu kiến bậc 2 (PSO)			
q_e	mg/g	0,047	0,062
k_2	g/(mg×phút)	0,860	0,450
adj-R^2	–	0,940	0,940
red-χ^2	–	$1,56 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$



Hình 3: Ảnh hưởng thời gian tiếp xúc đến quá trình hấp phụ As(III) và As(V) bởi vật liệu STC

thông số K_L (L/mg) là hằng số hấp phụ cân bằng của mô hình Langmuir; K_F [(mg/g)/(L/mg)^n] là hằng số của mô hình Freundlich, n (0 < n < 1) là hằng số mũ của phương trình Freundlich.

Các thông số đẳng nhiệt hấp phụ được tính toán theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được trình bày trong Bảng 2. Với giá trị adj-R^2 lần lượt là 0,96 và 0,97 tính theo phương trình Langmuir cho cả 2 chất hấp phụ lần lượt là As(III) và As(V) cao hơn giá trị tương ứng tính theo phương trình Freundlich (As(III), adj-R^2 = 0,88) và As(V), adj-R^2 = 0,91. Như vậy, mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ cả 2 dạng As bởi vật liệu STC hơn mô hình Freundlich. Kết quả tính toán cho thấy, dung lượng hấp phụ tối đa (Q_{max}; mg/g) của vật liệu STC đối với As(III) và As(V) lần lượt là 0,49 mg/g và 0,54 mg/g. STC có khả năng hấp phụ As(V) tốt hơn As(III).

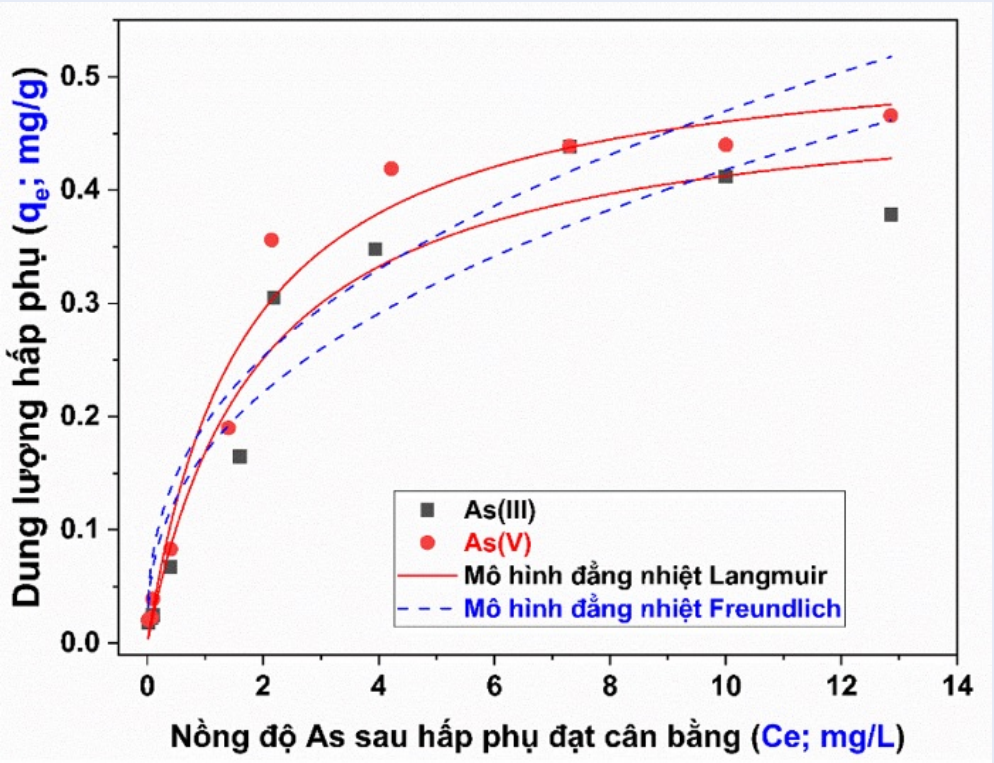
Bảng 3 trình bày kết quả so sánh dung lượng hấp phụ cực đại giữa vật liệu STC và một số vật liệu hấp phụ khác. Kết quả cho thấy STC có dung lượng hấp phụ As(III)/As(V) cực đại lớn hơn các có nguồn gốc tự nhiên như vật liệu đá ong[32], vật liệu có nguồn gốc phế thải công nghiệp gồm bùn đỏ[13] và bùn thải mỏ sắt biến tính[33], và những vật liệu biến tính phủ sắt như đá tự nhiên[34], zeolit[35] và cát[36].

KẾT LUẬN

Khả năng xử lý As(III) và As(V) của vật liệu bùn thải mỏ sắt Trại Cau (STC) không bị phụ thuộc nhiều bởi sự thay đổi pH dung dịch. Quá trình hấp phụ As(III) và As(V) bởi STC đạt cao nhất lần lượt tại pH10 và pH4. Quá trình hấp phụ As(III)/As(V) lên vật liệu STC xảy ra nhanh trong vòng 60 phút đầu và đạt cân bằng sau 400 phút. Khảo sát mô hình động học hấp phụ cho thấy, các kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ biểu kiến bậc 2. Dung lượng hấp phụ tối đa của STC đối với As(III) và As(V) lần lượt là 0,49 và 0,54 mg/g và cũng cao hơn nhiều so với các vật liệu đã được nghiên cứu trước đó. Bởi vậy, vật liệu bùn thải mỏ sắt Trại Cau STC được đánh giá là vật liệu xử lý tiềm năng có khả năng loại bỏ hiệu quả đồng thời 2 dạng As(III) và As(V) trong môi trường nước.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

As : Asen
As(III): Asenit
As(V): Asenat
PFO: Mô hình biểu kiến bậc 1
PSO: Mô hình biểu kiến bậc 2
pH_{PZC}: Điểm điện tích không
STC: Bùn thải mỏ sắt Trại Cau



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) và As(V) bởi vật liệu STC

Bảng 2: Thông số đẳng nhiệt hấp phụ As(III) và As(V) của vật liệu STC tính toán theo phương trình Langmuir và Freundlich

Mô hình	Đơn vị	As(III)	As(V)
1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir			
Q_{max}	mg/g	0,490	0,540
k_L	L/mg	0,520	0,603
adj-R^2	–	0,960	0,970
red-χ^2	–	0,0013	0,0010
2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich			
k_F	(L/mg)/(mg/g)n	0,168	0,193
n	–	0,395	0,385
adj-R^2	–	0,880	0,910
red-χ^2	–	0,0035	0,0036

Bảng 3: So sánh dung lượng hấp phụ cực đại của STC với một số vật liệu hấp phụ có nguồn gốc từ tự nhiên và phế thải công nghiệp

Vật liệu	Điều kiện thí nghiệm					Dung lượng hấp phụ cực đại (Qmax; mg/g)		Tài liệu tham khảo
	Nồng độ As ban đầu (mg/L)		pH	Thời gian tiếp xúc (phút)	Tỉ lệ rắn lỏng (g/L)	As(III)	As(V)	
	As(III)	As(V)						
STC	0,02 –15	0,02–15	7,0	1440	2,5	0,490	0,540	Khảo sát này
Đá ong tự nhiên	0,1–25	0,1–25	7,0	1440	7,5	0,510	0,580	[24]
Đá ong tự nhiên	0,25–5	0,25–5	7,0	4320	1	0.127	0.171	[32]
Bùn thải mỏ sắt biến tính	–	0–50	5,5	1440	20	–	0,452	[33]
Bùn đỏ	–	2,5–30	3,2	120	20	–	0,514	[13]
Đá tự nhiên phủ sắt	–	0,04	-	240	1–15	–	0,360	[34]
Zeolit tự nhiên phủ sắt	0,1–20	0,1–20	6,8	1440	20	0,100	0,050	[35]
Cát phủ sắt	0,1	0,1	7,6	240	–	0,043	0,041	[36]

WHO: Tổ chức y tế thế giới

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả đồng ý không có bất kỳ xung đột lợi ích nào liên quan đến các kết quả đã công bố.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Nguyễn Thị Hải thiết kế thực hiện thí nghiệm, xử lý các dữ liệu, viết bản thảo và hoàn chỉnh bản thảo. Nguyễn Quốc Tuấn hỗ trợ thu thập và xử lý các dữ liệu. Tạ Thị Hoài thực hiện thí nghiệm

Nguyễn Thiên Phương Thảo góp phần thảo luận các kết quả nghiên cứu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa họcTự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số TN.23.13.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Khan MA, Ho YS. Arsenic in drinking water: a review on toxicological effects, mechanism of accumulation and remediation. Asian J Chem. 2011;23:1889;.
2. Kim KW, Chanpiwat P, Hanh HT, Phan K, Sthiannopkao S. Arsenic geochemistry of groundwater in Southeast Asia. Front Med. 2011;5:420–33;Available from: https://doi.org/10.1007/s11684-011-0158-2.
3. Shaji E, Santosh M, Sarath K, Prakash P, Deepchand V, Divya B. Arsenic contamination of groundwater: A global synopsis with focus on the Indian Peninsula. Geosci Front. 2020;Available from: https://doi.org/10.1016/j.gsf.2020.08.015.
4. Chen CJ, Chen C, Wu M, Kuo T. Cancer potential in liver, lung, bladder and kidney due to ingested inorganic arsenic in drinking water. Br J Cancer. 1992;66:888–92;Available from: https://doi.org/10.1038/bjc.1992.380.
5. Berg M, Stengel C, Trang PTK, Viet PH, Sampson ML, Leng M, et al. Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas: Cambodia and Vietnam. Sci Total Environ. 2007;372:413–25;Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.010.
6. Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. Appl Geochem. 2002;17:517–68;.
7. Feenstra L, Erkel J, Vasak L. Arsenic in groundwater: Overview and evaluation of removal. Int Groundwater Res Assess Cent. 2007;.
8. Laatikainen M, Sillanpää M, Sainio TJD. Comparison of ion exchange process configurations for arsenic removal from natural waters. Desalination Water Treat. 2016;57:13770–81;Available from: https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1061456.
9. Hao L, Liu M, Wang N, Li G. A critical review on arsenic removal from water using iron-based adsorbents. RSC Adv. 2018;8:39545–60;Available from: https://doi.org/10.1039/c8ra08512a.
10. Shih MC. An overview of arsenic removal by pressure-driven membrane processes. Desalination. 2005;172:85–97;.
11. Asere TG, Stevens CV, Du Laing G. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: A review. Sci Total Environ. 2019;676:706–20;Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.237.
12. Phạm Thị Thúy, Nguyễn Thị Thanh Mai, Nguyễn Mạnh Khải. Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý asen trong nước từ bùn đỏ. VNU J Sci Earth Environ Sci. 2016;32;Available from: https://doi.org/10.15625/vap.2022.0170.
13. Altundoğan HS, Altundoğan S, Tümen F, Bildik M. Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. Waste Manag. 2000;20:761–7;Available from: https://doi.org/10.1016/s0956-053x(00)00031-3.
14. Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân. Nghiên cứu chế tạo vật liệu xử lý asen từ bùn đỏ biến tính. J Anal Chem Phys Biol. 2015;20:140–51;Available from: https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.70.2020.111-117.
15. Thế Nam Mai. Nghiên cứu xử lý asen trong nước bằng vật liệu Zeolit biến tính bởi sắt được điều chế từ tro bay. ĐHQG Hà Nội;Available from: https://doi.org/10.52714/dthu.11.2.2022.937.
16. Balsamo M, Di Natale F, Erto A, Lancia A, Montagnaro F, Santoro L. Arsenate removal from synthetic wastewater by adsorption onto fly ash. Desalination. 2010;263:58–63;Available from: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.035.
17. Tran Thi Thu Trang. Research on survey and assessment of the conditions affecting arsenic adsorption and removal by steel slag in water. Vietnam J Mar Sci Technol. 2015;15:280–7;Available from: https://doi.org/10.15625/1859-3097/15/3/7224.
18. Lê Sỹ Chính, Mai Trọng Nhuận, Nguyễn Xuân Hải, Nguyễn Thị Hải, Đặnh Ngọc Thăng, Nguyễn Tài Giang, et al. Đánh giá khả năng xử lý kim loại nặng trong nước sử dụng vật liệu chế tạo từ bùn thải mỏ chế biến sắt. VNU J Sci Earth Environ Sci. 2016;32;.
19. Nguyen TV, Nguyen TVT, Pham TL, Vigneswaran S, Ngo HH, Kandasamy J, et al. Adsorption and removal of arsenic from water by iron ore mining waste. Water Sci Technol. 2009;60:2301–8;Available from: https://doi.org/10.2166/wst.2009.667.
20. Vũ Văn Hà. Nghiên cứu công nghệ tuyển tận thu quặng sắt trong bùn thải nhà máy tuyển mỏ sắt Trại Cau Thái Nguyên. Khoa học và Công nghệ mỏ. 2007;.
21. Dương Hồng Việt, Hà Văn Tuyển, Trần Hải Đăng, Chu Thị Thơ. Nghiên cứu ảnh hưởng của khai thác khoáng sản tới tài nguyên đất tại thị trấn Trại Cau, huyện Đồng Hỷ, Thái Nguyên. J Sci Technol Thai Nguyen Univ. 2020;225:128–34;.
22. Sarkar S, Sarkar S, Biswas P. Effective utilization of iron ore slime, a mining waste as adsorbent for removal of Pb(II) and Hg(II). J Environ Chem Eng. 2017;5:38–44;Available from: https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.015.
23. Almeida CA, Oliveira AFd, Pacheco AA, Lopes RP, Neves AA, Lopes Ribeiro de Queiroz ME. Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil. Chemosphere. 2018;209:411–20;Available from: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.071.
24. Nguyen TH, Tran HN, Vu HA, Trinh MV, Nguyen TV, Loganathan P, et al. Laterite as a low-cost adsorbent in a sustainable decentralized filtration system to remove arsenic from groundwater in Vietnam. Sci Total Environ. 2020;699:134267;Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134267.
25. Ozola R, Krauklis A, Leitietis M, Burlakovs J, Vircava I, Ansone-Bertina L, et al. FeOOH-modified clay sorbents for arsenic removal from aqueous solutions. Environ Technol Innov. 2019;13:364–72;Available from: https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.06.003.
26. Sharma VK, Sohn M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. Environ Int. 2009;35:743–59;Available from: https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.01.005.
27. Nguyen KM, Nguyen BQ, Nguyen HT, Nguyen HT. Adsorption of arsenic and heavy metals from solutions by unmodified iron-ore sludge. Appl Sci. 2019;9:619;Available from: https://doi.org/10.3390/app9040619.
28. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar. 1898;24:1–39;.
29. Blanchard G, Maunaye M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. Water Res. 1984;18:1501–7;Available from: https://doi.org/10.1016/

0043-1354(84)90124-6.

30. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J Am Chem Soc. 1918;40:1361−403;Available from: https://doi.org/10.1021/ja02242a004.
31. Freundlich H. Über die adsorption in lösungen. Z Phys Chem. 1907;57:385−470;.
32. Glocheux Y, Pasarín MM, Albadarin AB, Allen SJ, Walker GM. Removal of arsenic from groundwater by adsorption onto an acidified laterite by-product. Chem Eng J. 2013;228:565−74;Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.043.
33. Bien NQ, Ha NTH. Adsorption of arsenic and heavy metals from solutions by modified iron ore sludge. Vietnam J Earth Sci. 2019;41:259−71;Available from: https://doi.org/10.15625/0866-7187/41/3/13947.
34. Maji SK, Kao YH, Liu CW. Arsenic removal from real arsenic-bearing groundwater by adsorption on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR). Desalination. 2011;280:72−9;Available from: https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.048.
35. Li Z, Jean JS, Jiang WT, Chang PH, Chen CJ, Liao L. Removal of arsenic from water using Fe-exchanged natural zeolite. J Hazard Mater. 2011;187:318−23;Available from: https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.030.
36. Thirunavukkarasu OS, Viraraghavan T, Subramanian KS. Arsenic Removal from Drinking Water using Iron Oxide-Coated Sand. Water Air Soil Pollut. 2003;142:95−111;Available from: https://doi.org/10.2166/wqrj.2001.004.

Science & Technology Development Journal – Natural Sciences 2025, ():1-1

Open Access Full Text Article

Research Article

Study On The Arsenic Removal Capacity In Water Environment By Iron Mining Waste Of Trai Cau Mine, Thái Nguyên Province: Kinetic And Equilibrium Adsorption Models

Nguyen Thi Hai[1,2,*], Nguyen Quoc Tuan[2], Ta Thi Hoai[1,2], Nguyen Thien Phuong Thao[2]

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

[1]*VNU Key Laboratory of Geo-environment and Climate Change Response, University of Science, Vietnam National University, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

[2]*Faculty of Geology, University of Science, Vietnam National University, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Correspondence

Nguyen Thi Hai, VNU Key Laboratory of Geo-environment and Climate Change Response, University of Science, Vietnam National University, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Faculty of Geology, University of Science, Vietnam National University, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

Email: nguyenthihai128@hus.edu.vn

History

- Received: 30-12-2023
- Revised: 7-5-2024
- Accepted: 13-6-2024
- Published Online:

DOI :

Check for updates

ABSTRACT

Arsenic (As) is one of the most toxic elements found in water resources. The As contamination in the ground water and its adverse effects on human health have been receiving much attention in various countries whole the world, including Vietnam. This paper presented the fact that the iron mining waste, collected at the tailings dam of Trai Cau mine, Thai Nguyen province (STC), was investigated for its performance in removing both arsenite [As(III)] and arsenate [As(V)] in an aqueous environment through a series of batch adsorption experiments under various conditions (i.e., solution pH, contact time, and initial arsenic concentrations). Results of the effect of pH solution indicated that both the As(III) and As(V) adsorption processes were insignificantly affected by the initial pH solution (pH 2−10). The adsorption process of STC toward both As(III) and As(V) increased quickly in the first hour of contact and then reached equilibrium at about 400 minutes of contact. The kinetic study showed that both As(III) and As(V) adsorption processes onto STC adsorbent were represented by the second−order model (PSO) with the R^2 = 0.94 and 0.94, respectively. The equilibrium adsorption isotherm study suggested that the adsorption process of As(III) and As(V) were adequately described by the Langmuir model. The maximum adsorption capacity (q_{max}) of STC toward As(III) and As(V), calculated by the Langmuir model, were 0.49 and 0.54 mg/g, respectively. In addition, the adsorption capacity of STC toward As ions was generally higher than those reported in the literature where many other adsorbents were used, i.e., natural materials (laterite, zeolite), industrial wastes, or even their modified forms (iron mining waste, red mud). The results suggest that STC would be considered as a promising adsorbent for the removal of As ions from water media.

Key words: arsenic removal, adsorption, iron mining waste, water environment

Cite this article : Hai N T, Tuan N Q, Hoai T T, Thao N T P. **Study On The Arsenic Removal Capacity In Water Environment By Iron Mining Waste Of Trai Cau Mine, Thái Nguyên Province: Kinetic And Equilibrium Adsorption Models**. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2025; ():1-1.