

## REMOVAL OF PHOSPHATE ( $PO_4^{3-}$ ) FROM AQUEOUS SOLUTION USING MAGNETIC MATERIAL DERIVED FROM SNAIL SHELL

Hoang Le Phuong

TNU - University of Technology

| ARTICLE INFO         |           | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|----------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Received:            | 10/7/2023 | The aim of this study was to create a magnetic adsorbent from snail shell (TVO) and use it to remove phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) from aqueous solution. Snail shell powder was modified with $FeCl_3$ solution at different weight ratios to determine the most suitable impregnation rate. Batch adsorption experiments were conducted to investigate the adsorption isotherm, kinetics and adsorption mechanism of phosphorus on TVO. The results illustrated that the adsorption of $PO_4^{3-}$ on TVO is quite good. The kinetics of the adsorption process could be well described by the pseudo-first order model and pseudo-second order model. The Langmuir model was the most suitable model describing the adsorption isotherm of $PO_4^{3-}$ on TVO. The maximum adsorption capacity can be reached 53.48 mg/g. The ion exchange chemisorption is the main mechanism of the process. This study shows that TVO is a low-cost promising adsorbent to remove phosphate from aqueous solution. |
| Revised:             | 21/8/2023 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Published:           | 22/8/2023 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| KEYWORDS             |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Adsorption           |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Phosphate adsorption |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Magnetic snail shell |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Magnetic adsorbent   |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Phosphate            |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

## HẤP PHỤ PHOSPHATE ( $PO_4^{3-}$ ) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU TỪ TÍNH NGUỒN GỐC TỪ VỎ ỐC

Hoàng Lê Phương

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên

| THÔNG TIN BÀI BÁO |           | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ngày nhận bài:    | 10/7/2023 | Mục đích của nghiên cứu là tạo ra chất hấp phụ từ tính từ vỏ ốc (TVO) và sử dụng để loại bỏ phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) khỏi dung dịch nước. Bột vỏ ốc được biến tính với dung dịch $FeCl_3$ ở các tỷ lệ khối lượng khác nhau để xác định tỷ lệ biến tính thích hợp nhất. Các thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được tiến hành để khảo sát đường đẳng nhiệt hấp phụ, động học và cơ chế hấp phụ của phosphorus lên TVO. Kết quả cho thấy sự hấp phụ của $PO_4^{3-}$ lên TVO là khá tốt. Động học của quá trình hấp phụ được mô tả bởi mô hình động học bậc 1 và bậc 2. Mô hình Langmuir là mô hình phù hợp nhất mô tả đẳng nhiệt hấp phụ của $PO_4^{3-}$ lên TVO, dung lượng hấp phụ cực đại có thể đạt 53,48 mg/g. Cơ chế hấp phụ hoá học trao đổi ion là cơ chế chính của quá trình. Nghiên cứu này cho thấy TVO là chất hấp phụ có triển vọng với chi phí thấp để loại bỏ phosphorus ra khỏi dung dịch nước. |
| Ngày hoàn thiện:  | 21/8/2023 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Ngày đăng:        | 22/8/2023 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| TỪ KHÓA           |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Hấp phụ           |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Hấp phụ phosphate |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Vỏ ốc từ tính     |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Vật liệu từ tính  |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Phosphate         |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.8309>

Email: [phuongqtn@tnut.edu.vn](mailto:phuongqtn@tnut.edu.vn)

<http://jst.tnu.edu.vn>

465

Email: [jst@tnu.edu.vn](mailto:jst@tnu.edu.vn)

## 1. Mở đầu

Trong hệ sinh thái, phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) là một trong những hợp chất cần thiết cho sự sống. Tuy nhiên việc dư thừa phosphate trong hệ sinh thái nước ngọt dẫn đến hiện tượng phú dưỡng hoá và gây ô nhiễm nguồn nước. Phosphate được giải phóng ra môi trường chủ yếu do các hoạt động của con người như hoạt động sinh hoạt, công nghiệp và nông nghiệp [1]. Mặc dù luôn có yêu cầu xử lý nước thải trước khi xả thải vào môi trường, hiện tượng ô nhiễm phosphate trong nước vẫn ngày càng gia tăng.

Hiện nay có rất nhiều công nghệ được sử dụng để xử lý phosphate như trao đổi ion, lọc màng, kết tủa hoá học và hấp phụ [2]. Trong đó hấp phụ được xem là một trong những công nghệ có hiệu quả xử lý phosphate cao với quy trình vận hành đơn giản [3]. Nhiều chất hấp phụ đã được nghiên cứu để loại bỏ  $PO_4^{3-}$  trong nước như hydroxit, tro bay, khoáng đất sét, than hoạt tính và than sinh học... Gần đây, vỏ ốc với thành phần 95 – 99% canxi được xem như chất hấp phụ tiềm năng với chi phí thấp và hiệu quả cao trong loại bỏ chất ô nhiễm trong nước [4]. Xiong và cộng sự [5] đã sử dụng vật liệu hấp phụ từ vỏ ốc và vỏ sò để loại bỏ phosphate trong nước, kết quả cho thấy khả năng hấp phụ của hai loại vật liệu này là khá cao. Trong nghiên cứu của Frazer-Williams [6] bốn loại vỏ ốc được sử dụng để hấp phụ phosphate trong nước, kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ có thể đạt từ 13 – 33 mg/g.

Tại Việt Nam, lượng lớn vỏ ốc được thải ra môi trường từ các hoạt động ăn uống hàng ngày của con người như từ các nhà hàng, các hộ gia đình gây ảnh hưởng không nhỏ tới môi trường. Việc thu hồi vỏ ốc làm vật liệu hấp phụ sẽ mang lại ý nghĩa lớn về môi trường và kinh tế trong việc sử dụng chất thải để xử lý chất thải.

Chất hấp phụ từ tính hiện đang được các nhà nghiên cứu rất quan tâm do hiệu quả hấp phụ cao và dễ thu hồi vật liệu sau quá trình hấp phụ [7]. Vật liệu hấp phụ từ tính có thể được tổng hợp bằng cách ngâm tẩm ion sắt với các loại vật liệu khác nhau như than sinh học [8], than hoạt tính [9]. Tuy nhiên, vật liệu hấp phụ từ tính được chế tạo từ việc ngâm tẩm ion sắt với vật liệu vỏ ốc để loại bỏ phosphate trong nước chưa được biết đến trong giới hạn tìm kiếm của tác giả. Do đó mục đích của nghiên cứu này là tạo ra vật liệu từ tính bằng cách ngâm tẩm ion sắt với bột vỏ ốc và đánh giá khả năng hấp phụ phosphate trong nước của vật liệu thu được.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên liệu và hoá chất

Vỏ ốc sử dụng trong nghiên cứu là vỏ ốc nước ngọt được thu thập từ một số nhà hàng trên địa bàn thành phố Thái Nguyên. Các hoá chất sử dụng trong nghiên cứu gồm  $KH_2PO_4$ ,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  và  $NaOH$  đều có xuất xứ Merck.

### 2.2. Chế tạo vật liệu vỏ ốc tính từ

Vỏ ốc được đưa đi rửa nhiều lần với nước máy để loại bỏ bụi bẩn, cặn bám. Sau đó vỏ ốc được ngâm với dung dịch axit Sulfuric 0,1M trong 8 giờ và được rửa nhiều lần bằng nước máy và nước cất [10]. Vỏ ốc sau làm sạch được sấy khô ở 100 °C trong 48 giờ và được đưa đi nghiền, sàng thu được bột vỏ ốc có kích thước  $\leq 0,5$  mm (VO) sử dụng cho nghiên cứu.

Vật liệu vỏ ốc từ tính được chế tạo theo phương pháp của He và cộng sự [11]: bột vỏ ốc được ngâm trong dung dịch  $FeCl_3$  nồng độ 100 g Fe/L theo các tỷ lệ Fe/VO về khối lượng như sau: 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% và 30%. Hỗn hợp được khuấy trộn trong 2 giờ và sấy khô ở 80 °C. Sản phẩm thu được được dán nhãn tương ứng với các tỷ lệ ngâm tẩm: TVO0, TVO5, TVO10, TVO15, TVO20, TVO25 và TVO30.

Các vật liệu cần thiết được xác định một số đặc tính hoá lý cơ bản gồm diện tích bề mặt riêng, thể tích rỗng xốp bằng phương pháp BET (thiết bị Micromeritics TriStar 3000 V6.07A); xác định thành phần nguyên tố hoá học bằng phương pháp tán xạ tia X (EDX, thiết bị Hitachi S-4800).

### 2.3. Nghiên cứu hấp phụ theo mẻ

Thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được thực hiện để đánh giá khả năng hấp phụ phosphate của vật liệu vỏ ốc (VO) và các vật liệu vỏ ốc từ tính (TVO); đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ gồm pH (2-12), thời gian lắc (5 – 240 phút), nồng độ phosphate ban đầu (5 - 80 mg/L). Thí nghiệm theo mẻ được thực hiện trong bình tam giác 50 mL có chứa 25 mL dung dịch  $PO_4^{3-}$  ( $KH_2PO_4$ ) và lượng chất hấp phụ 0,01 g/25 mL; và được lắc ở tốc độ 120 vòng/phút trên máy lắc (PH-2A, xuất xứ Trung Quốc). pH ban đầu của dung dịch  $PO_4^{3-}$  được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1M. Sau quá trình hấp phụ hỗn hợp được lọc qua giấy lọc kích thước 11  $\mu$ m. Nồng độ  $PO_4^{3-}$  còn lại trong dung dịch được xác định bằng phương pháp Vanadomolybdophosphoric axit.

Dung lượng hấp phụ  $PO_4^{3-}$  của các vật liệu hấp phụ ở thời gian  $t$  ( $q_t$ , mg/g) và ở trạng thái cân bằng ( $q_e$ , mg/g) được xác định theo công thức (1) và (2); Hiệu suất hấp phụ  $H$  (%) được xác định theo công thức (3):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \times 100\%}{C_0} \quad (3)$$

Trong đó:  $C_0$ ,  $C_t$  và  $C_e$  (mg/L) là nồng độ  $PO_4^{3-}$  trong dung dịch lúc đầu, ở thời gian  $t$  và ở trạng thái cân bằng;  $V$  (L) là thể tích dung dịch  $PO_4^{3-}$  và  $m$  (g) là khối lượng chất hấp phụ sử dụng;  $H$  (%) là hiệu suất hấp phụ

### 2.4. Mô hình động học hấp phụ

Mô hình động học bậc 1 và mô hình bậc 2 được sử dụng để phân tích động học của quá trình hấp phụ, dạng tuyến tính của mô hình bậc 1 và bậc 2 được thể hiện ở công thức (4) và (5):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Trong đó:  $q_t$  (mg/g) và  $q_e$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở thời gian  $t$  và ở trạng thái cân bằng;  $k_1$  ( $\text{phút}^{-1}$ ) và  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$ ) là hằng số mô hình bậc 1 và bậc 2.

### 2.5. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Nghiên cứu sử dụng mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich xác định cơ chế quá trình hấp phụ. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện ở công thức (6) và (7):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

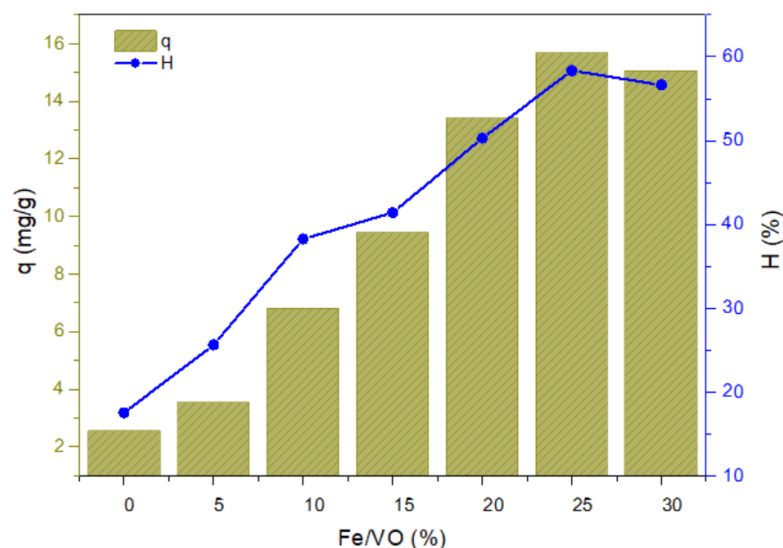
$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

Trong đó:  $q_m$  (mg/g) và  $q_e$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại và dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng;  $C_e$  (mg/L) là nồng độ của  $PO_4^{3-}$  trong dung dịch ở trạng thái cân bằng;  $K_L$  (L/mg): hằng số hấp phụ Langmuir;  $K_F$  (mg/g): hằng số hấp phụ Freundlich;  $n$  là cường độ hấp phụ.

## 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

### 3.1. Tỷ lệ ngâm tẩm tối ưu giữa ion sắt và bột vỏ ốc tạo vật liệu từ tính hấp phụ phosphate

Để xác định tỷ lệ ngâm tẩm tối ưu giữa ion sắt và bột vỏ ốc tạo vật liệu từ tính hấp phụ phosphate, nghiên cứu đã dùng 20 mg chất hấp phụ (ở các tỷ lệ ngâm tẩm Fe/VO khác nhau) hấp phụ  $PO_4^{3-}$  trong 25 mL dung dịch nồng độ 20 mg/L ở nhiệt độ phòng ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Lượng  $PO_4^{3-}$  bị hấp phụ bởi các loại vật liệu được thể hiện ở hình 1.



**Hình 1.** Ảnh hưởng của tỷ lệ ngâm tẩm Fe/VO đến khả năng hấp phụ của vật liệu từ tính vỏ ốc

Kết quả hình 1 cho thấy vật liệu ở tỷ lệ ngâm tẩm Fe/VO 25% về khối lượng (TVO25) có dung lượng và hiệu suất hấp phụ  $PO_4^{3-}$  cao hơn so với các vật liệu ở tỷ lệ ngâm tẩm khác. Cụ thể: khi tỷ lệ ngâm tẩm Fe/VO tăng từ 0 đến 25%, dung lượng hấp phụ  $PO_4^{3-}$  tăng từ 2,54 mg/g đến 15,67 mg/g; hiệu suất hấp phụ tăng từ 17,49% đến 58,34%. Sự tăng này do có mặt của các hạt ion sắt trong chất hấp phụ từ tính thu được. Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ ngâm tẩm Fe/VO tăng lên 30% (TVO30), dung lượng và hiệu suất hấp phụ giảm xuống còn 15,06 mg/g và 56,63%. Điều này có thể được giải thích ở tỷ lệ ngâm tẩm quá cao, các hạt ion sắt chiếm một phần tâm hoạt hoá, do đó vật liệu từ tính vỏ ốc TVO30 không còn khả năng hấp phụ thêm các ion  $PO_4^{3-}$  [12]. Như vậy, theo kết quả nghiên cứu ở tỷ lệ ngâm tẩm Fe/VO 25% vật liệu từ tính vỏ ốc thu được TVO25 có dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao nhất và được chọn sử dụng cho những nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2. Một số đặc tính hoá lý của vật liệu hấp phụ

Vật liệu TVO25 và TVO0 (bột vỏ ốc ban đầu) được xác định diện tích bề mặt riêng, thể tích rỗng xốp và thành phần nguyên tố hoá học. Kết quả cho thấy diện tích bề mặt riêng và thể tích rỗng xốp của TVO0 thấp, lần lượt là 2,0 m<sup>2</sup>/g và 0,0001 cm<sup>3</sup>/g, tuy nhiên ở vật liệu TVO25 các giá trị này tăng lên lần lượt là 69,69 m<sup>2</sup>/g và 0,104 cm<sup>3</sup>/g. Điều này chỉ ra rằng việc ngâm tẩm với dung dịch ion sắt đã thành công trong việc làm thay đổi cấu trúc của bột vỏ ốc, giúp gia tăng diện tích bề mặt và thể tích rỗng xốp của vật liệu.

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố đối với vật liệu TVO0 bao gồm C (28,15%), O (62,28%), Ca (9,57%). Trong khi đó thành phần các nguyên tố của vật liệu TVO25 bao gồm C (6,05%), O (70,84%), Cl (9,31%), Ca (6,64%), Fe (7,16%). Kết quả này cho thấy khi bột vỏ ốc được ngâm tẩm với dung dịch ion sắt đã tạo ra sự khác biệt về thành phần hoá học cũng như về diện tích bề mặt riêng và thể tích rỗng xốp giữa vật liệu TVO0 và vật liệu TVO25.

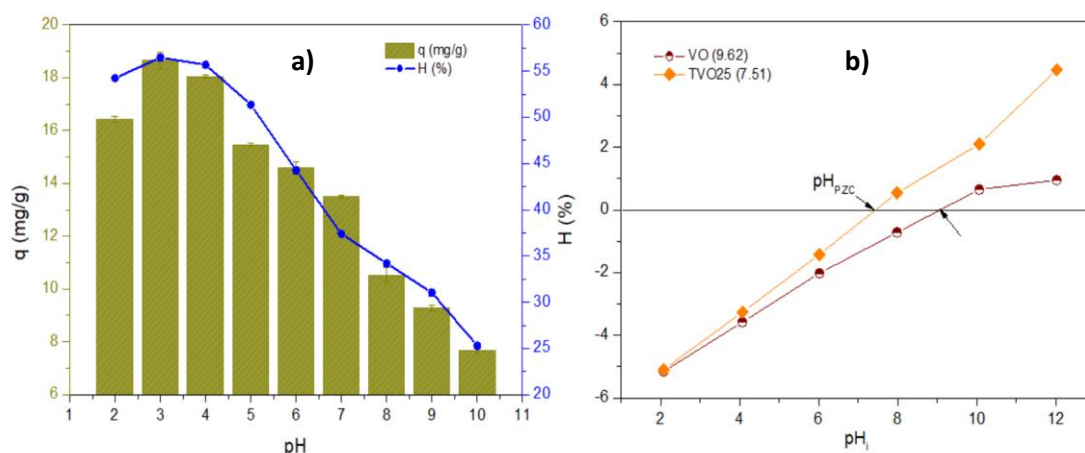
### 3.3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

Giá trị pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ phosphate. Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 được thực hiện trong khoảng pH từ 2 – 10, kết quả được thể hiện ở hình 2a.

Kết quả cho thấy, ở pH bằng 3 dung lượng và hiệu suất hấp phụ đạt cực đại với các giá trị lần lượt là 18,65 mg/g và 56,47%. Khi giá trị pH tăng từ 3 đến 10, dung lượng hấp phụ giảm từ 18,65

mg/g xuống còn 7,67 mg/g và hiệu suất hấp phụ giảm từ 56,47% xuống 25,29%. Kết quả này có xu hướng giống với báo cáo của một số nghiên cứu khác [13]. Giá trị pH của dung dịch quyết định dạng tồn tại của nhóm hydroxyt phosphate như  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  và  $PO_4^{3-}$  [2]. Trong môi trường axit, dạng tồn tại chính của phosphate là các ion  $H_2PO_4^-$  và  $HPO_4^{2-}$ , trong môi trường kiềm, ion  $PO_4^{3-}$  lại là dạng tồn tại chính của phosphate dẫn đến giảm khả năng hấp phụ do sự cạnh tranh giữa các ion  $OH^-$  và ion  $PO_4^{3-}$  tại các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu TVO25 [14].

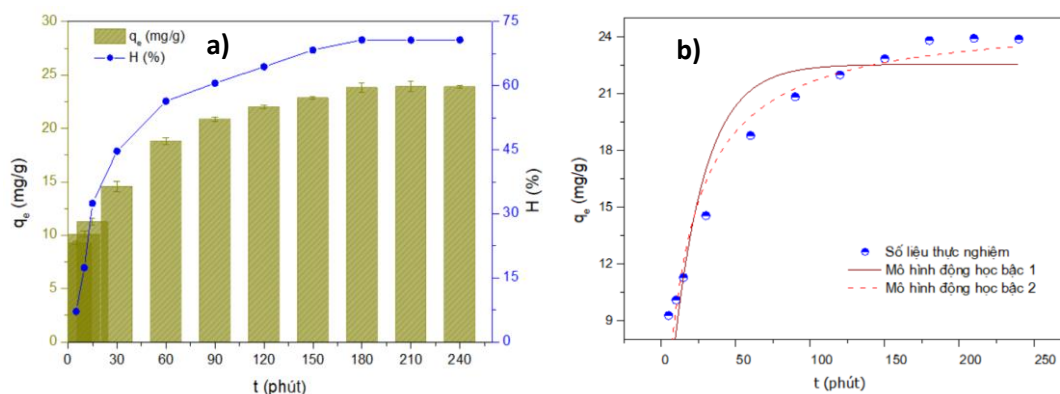
Hơn nữa,  $pH_{PZC}$  của TVO25 là 7,51 (hình 2b), khi pH dung dịch  $> pH_{PZC}$  của vật liệu hấp phụ bề mặt vật liệu mang điện tích âm, lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu và các ion phosphate trong dung dịch tăng, đây cũng là một trong những nguyên nhân khiến khả năng hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 giảm khi pH dung dịch tăng. Như vậy, theo kết quả nghiên cứu, pH dung dịch đầu bằng 3 là thích hợp nhất cho hấp phụ  $PO_4^{3-}$  của vật liệu TVO25 và được chọn sử dụng cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 (a) và giá trị  $pH_{PZC}$  của vật liệu VO và TVO25 (b)

### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian và động học quá trình hấp phụ

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 được thực hiện ở các mốc thời gian  $t = 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240$  phút; nồng độ phosphate ban đầu 20 mg/L; pH dung dịch đầu bằng 3; lượng vật liệu TVO25 sử dụng 0,01 g/25 mL. Kết quả được thể hiện ở hình 3a.



Hình 3. (a) Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 và (b) động học quá trình hấp phụ

Kết quả cho thấy khi thời gian hấp phụ tăng từ 5 phút đến 60 phút, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh lần lượt từ 9,27 mg/g lên 18,8 mg/g và từ 7,14% lên 56,38%. Nguyên nhân do trong khoảng thời gian đầu, số lượng vị trí tâm hoạt hoá trên bề mặt vật liệu hấp phụ còn nhiều nên quá trình hấp phụ phosphate tăng nhanh [15]. Trong khoảng thời gian hấp phụ tăng từ 60 phút đến 180 phút, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng chậm dần lên 23,82 mg/g và 70,7%; khi thời gian hấp phụ tăng từ 180 phút lên 240 phút quá trình hấp phụ dần đạt trạng thái bão hoà, dung lượng hấp phụ gần như không tăng. Theo kết quả nghiên cứu, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 180 phút, thời gian này được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Trên cơ sở kết quả ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25, nghiên cứu đã sử dụng mô hình động học bậc 1 và mô hình động học bậc 2 để phân tích động học của quá trình hấp phụ. Kết quả được thể hiện ở hình 3b và bảng 1.

**Bảng 1.** Thông số động học quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25

| Mô hình bậc 1      |                   |       | Mô hình bậc 2      |                             |       | $q_{e, m} (mg/g)$ |
|--------------------|-------------------|-------|--------------------|-----------------------------|-------|-------------------|
| $q_{e, b1} (mg/g)$ | $k_1 (phút^{-1})$ | $R^2$ | $q_{e, b2} (mg/g)$ | $k_2 (g.mg^{-1}.phút^{-1})$ | $R^2$ |                   |
| 22,56              | 0,0465            | 0,86  | 25,07              | 0,0025                      | 0,94  | 23,82             |

Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ phù hợp với cả hai mô hình bậc 1 và bậc 2. Tuy nhiên hệ số tương quan  $R^2$  đạt được từ mô hình bậc 2 là 0,94 cao hơn so với mô hình bậc 1 (0,86), dung lượng hấp phụ tính toán từ mô hình bậc 2 là 25,07 mg/g khá gần với dung lượng hấp phụ thu được từ kết quả thí nghiệm (23,82 mg/g). Như vậy mô hình động học bậc 2 phù hợp với dữ liệu nghiên cứu hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 tốt hơn so với mô hình bậc 1, do vậy hấp phụ hoá học chiếm ưu thế hơn trong quá trình hấp phụ [16]. Kết quả này tương đồng với một số kết quả nghiên cứu khác [17]. Theo báo cáo của Bingbing Qiu và cộng sự, quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu biến tính than sinh học nguồn gốc từ mùn cưa gỗ tùng cũng tuân theo mô hình động học bậc 2 và quá trình hấp phụ hoá học chiếm ưu thế [17].

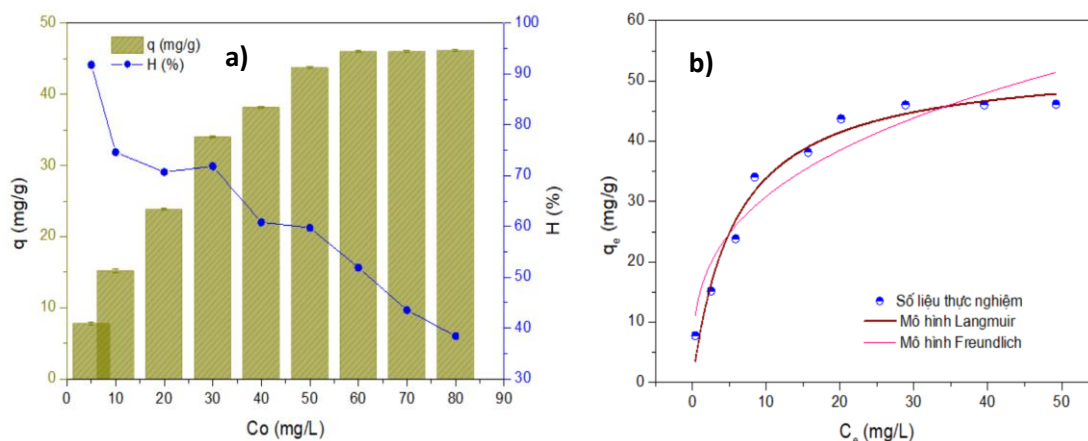
### 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch phosphate và đẳng nhiệt quá trình hấp phụ

Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ dung dịch phosphate ban đầu đến hiệu quả hấp phụ của vật liệu TVO25 được thực hiện ở các nồng độ ban đầu  $C_0 = 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$  mg/L; thời gian hấp phụ 180 phút; pH dung dịch đầu bằng 3. Kết quả được thể hiện ở hình 4a. Có thể thấy khi tăng nồng độ dung dịch phosphate ban đầu từ 5 mg/L lên 60 mg/L dung lượng hấp phụ cũng tăng lên đến 46,02 mg/g. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng nồng độ dung dịch đầu lên 80 mg/L, dung lượng hấp phụ gần như không tăng và giữ ổn định. Mặt khác hiệu suất hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 giảm từ 91,80% xuống 38,45% khi nồng độ dung dịch tăng từ 5 mg/L lên 80 mg/L. Nguyên nhân của hiện tượng này do ở nồng độ dung dịch ban đầu thấp, lượng phosphate cần hấp phụ ít nên hiệu suất quá trình hấp phụ là khá cao. Tuy nhiên khi nồng độ dung dịch phosphate tăng lên, lượng chất hấp phụ TVO25 sử dụng không đổi, số lượng tâm hoạt hoá không đổi do đó sẽ có nhiều ion phosphate không được hấp phụ vào vị trí tâm hoạt hoá của chất hấp phụ, dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm. Xu hướng tương tự về ảnh hưởng của nồng độ phosphate ban đầu đến quá trình hấp phụ cũng đã được báo cáo bởi các nghiên cứu khác, như nghiên cứu hấp phụ phosphate bằng vật liệu than hoạt tính có gắn các hạt nano bạc của Trịnh Văn Tuyên và cộng sự [2], nghiên cứu sử dụng vật liệu cacboxymethyl konjac glucoman gắn lanthan hấp phụ phosphate của Zhang Xiaonuo và cộng sự [15].

**Bảng 2.** Thông số mô hình đẳng nhiệt hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25

| Langmuir     |              |       | $n$  | Freundlich   |       | $q_{e, m} (mg/g)$ |
|--------------|--------------|-------|------|--------------|-------|-------------------|
| $q_e (mg/g)$ | $K_L (L/mg)$ | $R^2$ |      | $K_F (mg/g)$ | $R^2$ |                   |
| 53,48        | 0,1724       | 0,96  | 3,11 | 14,73        | 0,91  | 46,02             |

Trên cơ sở kết quả ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25, nghiên cứu đã sử dụng mô hình Langmuir và Freundlich để phân tích đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ. Kết quả được thể hiện ở hình 4b và bảng 2.



**Hình 4.** (a) Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 và (b) đẳng nhiệt quá trình hấp phụ

Kết quả cho thấy cả hai mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều có thể sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25. Tuy nhiên hệ số tương quan  $R^2$  đạt được từ mô hình Langmuir là 0,96 cao hơn so với mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,91$ ), dung lượng hấp phụ đạt được từ mô hình Langmuir là 53,48 mg/g gần với dung lượng đạt được từ kết quả thí nghiệm (46,02 mg/g). Điều này cho thấy quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn so với mô hình Freundlich và quá trình hấp phụ xảy ra trên bề mặt đơn lớp của vật liệu TVO25. Bên cạnh đó giá trị  $n$  đạt được từ mô hình Freundlich là 3,11 > 1 là giá trị thuận lợi cho quá trình hấp phụ, điều này cho thấy các ion phosphate trong dung dịch được hấp phụ tốt bởi vật liệu TVO25. Kết quả của một số nghiên cứu cũng cho thấy quá trình hấp phụ phosphate tuân theo mô hình Langmuir [13], [18].

#### 4. Kết luận

Vật liệu từ tính chế tạo từ vỏ ốc (TVO25) có nhiều hứa hẹn trong việc hấp phụ loại bỏ phosphate trong dung dịch nước với phương pháp chế tạo khá đơn giản, chi phí thấp và hiệu quả khá tốt. Quá trình hấp phụ phosphate chịu ảnh hưởng lớn bởi giá trị pH của dung dịch, trong nghiên cứu này giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ phosphate của vật liệu TVO25 bằng 3. Kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng hiệu quả hấp phụ tăng khi thời gian hấp phụ tăng và đạt trạng thái bão hòa ở 180 phút. Dung lượng hấp phụ phosphate của vật liệu vỏ ốc đã gia tăng mạnh sau khi được biến tính từ tính, cụ thể dung lượng hấp phụ của vật liệu TVO25 đạt được theo mô hình Langmuir là 53,48 mg/g ở nồng độ phosphate ban đầu 60 mg/L. Quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình động học bậc 2 hơn so với mô hình bậc 1 và cơ chế hấp phụ hoá học chiếm ưu thế hơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] N. N. Dao, T. H. C. Nguyen, T. D. Doan, V. D. Nguyen, and T. L. Duong, "Research on the adsorption of phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) from aqueous solution using a mixed oxide of  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ," *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 387–390, 2016, doi: 10.15625/0866-7144.2016-00324.
- [2] V. T. Trinh, T. M. P. Nguyen, H. T. Van, L. P. Hoang, T. V. Nguyen, L. T. Ha, X. H. Vu, T. T. Pham, T. N. Nguyen, N. V. Quang, and X. C. Nguyen, "Phosphate Adsorption by Silver Nanoparticles-Loaded Activated Carbon derived from Tea Residue," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-60542-0.
- [3] Q. Yin, H. Ren, R. Wang, and Z. Zhao, "Evaluation of nitrate and phosphate adsorption on Al-modified biochar: Influence of Al content," *Sci. Total Environ.*, vol. 631–632, pp. 895–903, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.091.
- [4] A. Hossain and G. Aditya, "Cadmium biosorption potential of shell dust of the fresh water invasive

- snail *Physa acuta*,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 1, no. 3, pp. 574–580, 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.06.030.
- [5] J. Xiong, Y. Qin, and E. Islam, “Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions by waste snail and clam shells,” *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 14, pp. 1053–1058, 2015, doi: 10.30638/eemj.2015.116.
- [6] F.-W. RAD, “Preliminary Studies on the Potential of Locally Available Shells in Sierra Leone for Phosphorous Removal,” *Int. J. Earth Sci. Geophys.*, vol. 5, pp. 1-5, 2019, doi: 10.35840/2631-5033/1830
- [7] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, S. P. Sohi, and J. Chen, “Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size,” *Chemosphere*, vol. 145, pp. 336–341, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.050.
- [8] J. Shang, J. Pi, M. Zong, Y. Wang, W. Li, and Q. Liao, “Chromium removal using magnetic biochar derived from herb-residue,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 68, pp. 289–294, 2016, doi: 10.1016/j.jtice.2016.09.012.
- [9] Z. Hao, C. Wang, Z. Yan, H. Jiang, and H. Xu, “Magnetic particles modification of coconut shell-derived activated carbon and biochar for effective removal of phenol from water,” *Chemosphere*, vol. 211, pp. 962–969, 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.038.
- [10] H. T. Van, L.H. Nguyen, V. D. Nguyen, X.H. Nguyen, T.H. Nguyen, T.V. Nguyen, S. Vineswaran, J. Rinklebe, and H. N. Tran, “Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption onto biogenic aragonite shells-derived biosorbent: Batch and column studies,” *J. Environ. Manage.*, vol. 241, pp. 535–548, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.09.079.
- [11] R. He, Z. Peng, H. Lyu, H. Huang, Q. Nan, and J. Tang, “Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal,” *Sci. Total Environ.*, vol. 612, pp. 1177–1186, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.016.
- [12] J.-H. Park, J. J. Wang, R. Xiao, N. Tafti, R. D. DeLaune, and D.-C. Seo, “Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 249, pp. 368–376, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.10.030.
- [13] C. Fang, T. Zhang, P. Li, R. F. Jiang, and Y. C. Wang, “Application of magnesium modified corn biochar for phosphorus removal and recovery from swine wastewater,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 11, no. 9, pp. 9217–9237, 2014, doi: 10.3390/ijerph110909217.
- [14] J. Liu, Q. Zhou, J. Chen, L. Zhang, and N. Chang, “Phosphate adsorption on hydroxyl–iron–lanthanum doped activated carbon fiber,” *Chem. Eng. J.*, vol. 215–216, pp. 859–867, 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.067.
- [15] X. Zhang, X. Lin, Y. He, Y. Chen, J. Zhou, and X. Luo, “Adsorption of phosphorus from slaughterhouse wastewater by carboxymethyl konjac glucomannan loaded with lanthanum,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 119, pp. 105–115, 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.07.140.
- [16] L. P. Hoang, H. T. Van, L. H. Nguyen, D. H. Mac, T. T. Vu, L. T. Ha, and X. C. Nguyen, “Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using a Magnetite Snail Shell,” *Water, Air, Soil Pollut.*, vol. 231, no. 1, p. 28, 2020, doi:10.1007/s11270-020-4406-4.
- [17] B. Qiu and F. Duan, “Synthesis of industrial solid wastes/biochar composites and their use for adsorption of phosphate: from surface properties to sorption mechanism,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 571, pp. 86-93, 2019.
- [18] W. Huang, J. Chen, F. He, J. Tang, D. Li, Y. Zhu, and Y. Zang, “Effective phosphate adsorption by Zr/Al-pillared montmorillonite: Insight into equilibrium, kinetics and thermodynamics,” *Applied Clay Science*, vol. 104, pp. 252–260, 2015, doi: 10.1016/j.clay.2014.12.002.