

**TỔNG HỢP VẬT LIỆU MANGAN DIOXIT KÍCH CỠ NANOMET TRÊN CHẤT MANG
LATERIT VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CỦA VẬT LIỆU ĐỐI VỚI ASEN**
MANUFACTURING NANOMETER-SIZED MANGANESE DIOXIDE BASED LATERITIC
AND RESEARCHING ADSORPTION ABILITY OF THIS MATERIAL FOR ARSENIC

ThS. NGUYỄN THỊ KIM DUNG

Đại học Dân lập Hải Phòng

KS. NGUYỄN THỊ NHƯ NGỌC, KS. ĐOÀN HÀ HUYỀN

Khoa Máy TB, Trường ĐHHH

Tóm tắt

Bài báo đưa ra kết quả tổng hợp Mangan đioxit có kích cỡ nanomet phủ lên chất mang Laterit làm vật liệu xử lý Asen. Các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ của vật liệu đã được nghiên cứu như: pH, thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu, và tải trọng hấp phụ của vật liệu. Đồng thời bài báo cũng đã chỉ ra rằng vật liệu tổng hợp có khả năng giải hấp tốt bằng dung dịch NaOH 0,1M và có khả năng tái sinh cao do đó có thể ứng dụng vào thực tế xử lý nguồn nước nhiễm Asen.

Abstract

This article shows all results of manufacturing nanometer-sized Manganese dioxide based Lateritic to remove As from drinking water. Optimized conditions of adsorption process: pH, time to reach equilibrium adsorption and load adsorption of material. Besides, this article shows that the material can be de-adsorbed by NaOH 0,1M solution and can be re-used. So that it can be applied to remove As from polluted water.

1. Đặt vấn đề

Nước là một trong những yếu tố vô cùng quan trọng đối với sự tồn tại và phát triển của con người. Đặc biệt, hiện nay với sự bùng nổ dân số thế giới, vấn đề cung cấp nước sạch phục vụ nhu cầu ăn uống và sinh hoạt của con người đang là một vấn đề lớn mà xã hội quan tâm. Trong khi nguồn nước mặt: sông, suối, ao, hồ đang ngày càng bị ô nhiễm nặng bởi nước thải sinh hoạt, nước thải từ các nhà máy công nghiệp thì việc sử dụng nguồn nước ngầm như là một giải pháp hữu hiệu. Tuy nhiên trong quá trình khai thác nước ngầm, sự tồn tại của Asen là một trong những vấn đề nổi cộm thời gian gần đây. Ô nhiễm Asen trong nước là một thực trạng đáng lo ngại không chỉ của Việt Nam mà của cả Thế Giới. Điều này dẫn tới những quy định về nồng độ Asen trong nước uống ngày càng xuống thấp. Chính vì vậy, nghiên cứu nhằm loại bỏ Asen ra khỏi nước ngầm đang là một vấn đề cấp bách và được rất nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu [3,4].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu Mangan đioxit kích cỡ nanomet trên chất mang Laterit với phương pháp chế tạo đơn giản, đi từ những hóa chất rẻ tiền, vật liệu có tải trọng hấp phụ khá cao và khả năng tái sử dụng tốt, hy vọng vật liệu có thể đưa vào ứng dụng trong một tương lai không xa.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp xác định Asen

Xác định Asen bằng phương pháp so màu trên giấy tẩm $HgBr_2$ ($HgCl_2$).

2.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu

Điều chế Mangan đioxit kích cỡ nanomet, sử dụng phương pháp tạo keo trên cơ sở nguyên lý bottom - up (từ dưới lên trên) nghĩa là lắp ghép những hạt cỡ phân tử hay nguyên tử lại để thu được hạt có kích thước nano. Sau đó phủ lên Laterit bằng phương pháp ngâm tẩm [2], [5].

2.2.1. Chuẩn bị vật liệu

a, Chuẩn bị Laterit

❖ Bước 1: Bién tính Laterit:

Laterit tự nhiên được nung ở $900^{\circ}C$ để thành phần sét trong đó được thiêu kết hết, đảm bảo là chất hấp phụ có độ bền cơ học cao. Sau đó đem nghiền nhỏ, rây lấy cỡ hạt có kích thước 0,5 - 1 mm rồi rửa sạch và sấy khô ở nhiệt độ $105^{\circ}C$ trong 8h ta thu được laterit bién tính nhiệt.

❖ Bước 2: Hoạt hóa Laterit bién tính nhiệt:

Cân 150g Laterit đã bién tính nhiệt ở trên ngâm trong dung dịch axit HCl 2M trong thời gian 2 giờ. Sau đó chất bỏ lượng axit dư rồi ngâm tiếp trong dung dịch NaOH 2M trong thời gian 1 giờ. Rửa sạch vật liệu bằng nước cất trung tính cho hết kiềm rồi đem sấy khô.

b, Tổng hợp Mangan đioxit kích cỡ nanomet phủ trên chất mang Laterit

Lấy 50ml nước và 50ml cồn tuyệt đối (C_2H_5OH) cho vào cốc 250 ml, khuấy đều trên máy

khuyến từ. Sau đó cho tiếp vào cốc 8ml dung dịch KMnO_4 0,1 M, khuấy đều. Nhỏ rất từ từ dung dịch H_2O_2 5% vào cốc cho đến khi toàn bộ dung dịch chuyển sang màu nâu đen trong suốt thì dừng lại (hết khoảng 5ml dung dịch H_2O_2 5%). Cân 100 gam Laterit biến tính nhiệt đã được hoạt hóa ở trên cho vào ngâm trong dung dịch vừa điều chế được.

Tiến hành ngâm tẩm vật liệu 3 lần, và phơi khô tự nhiên. Sau đó tiến hành rửa sạch muối trên bề mặt vật liệu (sử dụng phễu lọc và bơm hút chân không). Cuối cùng đem sấy khô vật liệu ở 105°C trong 2 giờ,

2.3. Phương pháp nghiên cứu hình thái và kích thước của vật liệu

Vật liệu tạo ra được khảo sát hình thái và kích thước hạt bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM - Scanning Electron Microscope).

2.4. Phương pháp khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ của vật liệu. [1]

2.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Cho vào 8 bình tam giác dung tích 250ml, mỗi bình 100ml dung dịch Asen (III) có nồng độ ban đầu là 1000ppb và 1gam vật liệu, điều chỉnh pH của dung dịch lần lượt theo các bình là 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10. Sau đó đặt lên máy lắc, lắc trong 5h rồi để lắng, lọc rồi lấy chính xác 50ml dung dịch đem phân tích xác định nồng độ Asen còn lại.

2.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Cho vào 10 bình tam giác 250ml, mỗi bình 100ml dung dịch Asen (III) có nồng độ ban đầu là 1000ppb. Sau đó thêm vào mỗi bình 1g vật liệu, lắc trên máy lắc trong các khoảng thời gian khác nhau rồi để lắng lọc và lấy chính xác 50ml dung dịch đem xác định nồng độ Asen còn lại.

2.5. Nghiên cứu xác định tải trọng hấp phụ Asen của vật liệu trong điều kiện tĩnh. [1]

Cho vào 10 bình tam giác 250ml, mỗi bình 50ml dung dịch Asen (III) có nồng độ ban đầu là: 5ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm, 60ppm, 80ppm, 100ppm, 200ppm, 300ppm, 400ppm. Sau đó thêm vào mỗi bình 0,5g vật liệu, chỉnh pH các dung dịch bằng 7, lắc trên máy lắc trong 6h. Sau đó tiến hành lọc và lấy 50ml dung dịch đem phân tích xác định nồng độ Asen còn lại.

2.6. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Asen của vật liệu trong điều kiện động [1]

Quá trình nghiên cứu hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động như sau: Mẫu nước sử dụng trong thí nghiệm có nồng độ Asen đầu vào là 300ppb (nồng độ của Sắt là 5,286 mg/l, nồng độ của Mangan là 1,058 mg/l, độ cứng là 196,52 mg/l).

Khối lượng chất hấp phụ là 1g được nhồi vào cột có đường kính $d = 1,15\text{cm}$, lưu lượng dung dịch Asen chảy qua cột là 1ml/phút, $V_{\text{vật liệu}}$ (Bed volume) = 1ml. Hàng ngày lấy mẫu dung dịch chạy qua cột xác định nồng độ Asen.

2.7. Nghiên cứu khả năng giải hấp – tái sinh của vật liệu [1]

Vật liệu muốn ứng dụng được thì phải có khả năng tái sử dụng. Để nghiên cứu vấn đề này chúng tôi nghiên cứu quá trình giải hấp vật liệu trên cột.

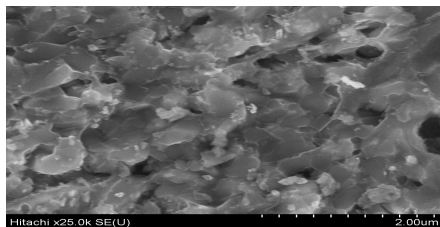
Cho lượng Asen 5mg hấp phụ trên vật liệu. Sau đó tiến hành dội dung dịch NaOH 1M chạy qua cột để giải hấp Asen hấp phụ trên cột.

Tiếp tục cho vật liệu hấp phụ asen lần tiếp theo để nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu.

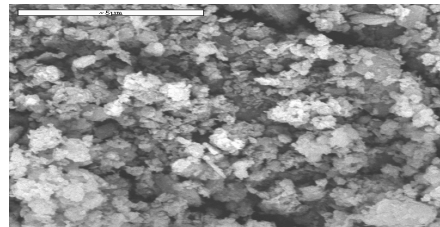
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Kết quả khảo sát hình thái và kích thước của vật liệu

Qua các hình ảnh thu được: bề mặt vật liệu tổng hợp có rất nhiều khe hổng và lỗ xốp, bề mặt xốp hơn rất nhiều so với bề mặt Laterit chỉ biến tính nhiệt. Đặc biệt là trên bề mặt vật liệu tổng hợp còn xuất hiện các hạt MnO_2 kích thước chỉ khoảng vài chục nanomet được cố định trên các khe, lỗ rỗng và chính các hạt này sẽ trở thành các tâm hấp phụ, làm tăng hoạt tính hấp phụ Asen của vật liệu.



Hình 1. Hình ảnh bề mặt Laterit biến tính nhiệt, độ phóng đại 25.000 lần.



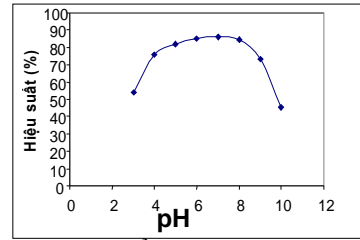
Hình 2. Hình ảnh bề mặt vật liệu, phóng đại 10.000 lần.

3.2. Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu được thể hiện trong hình dưới đây:

Kết quả cho thấy ở cùng một điều kiện nhiệt độ, thời gian và tốc độ lắc như nhau, khả năng hấp phụ Asen bị ảnh hưởng rõ rệt bởi pH. Khả năng hấp phụ Asen tốt nhất của vật liệu là tại pH = 7, giảm dần trong môi trường axit và bazơ. Như vậy khoảng pH hấp phụ tối ưu của vật liệu từ 6 đến 8, hiệu suất hấp phụ đạt 85,23 ÷ 87,74%.

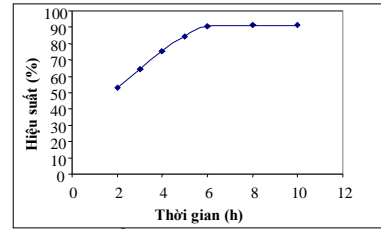


Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Asen.

3.1.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu thể hiện trên hình 4.

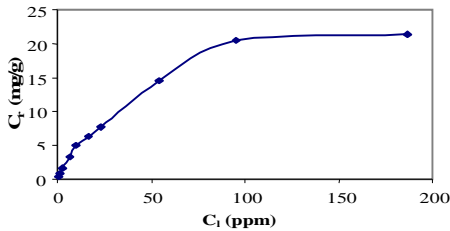
Hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần theo thời gian, sau 6 h thì gần như không thay đổi. Như vậy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu là 6 giờ. Điều này cho thấy tốc độ khuếch tán của các ion arsenic xảy ra trên bề mặt vật liệu là khá nhanh, chứng tỏ rằng lớp hấp phụ phải mỏng, xốp, bề mặt hấp phụ của vật liệu phải rộng và lực hấp phụ là khá mạnh.



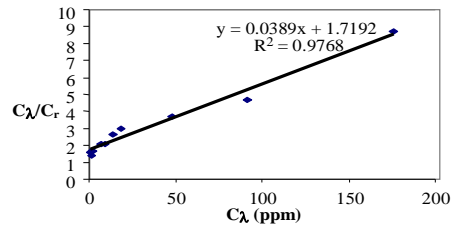
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Asen.

3.2. Nghiên cứu xác định tải trọng hấp phụ Asen của vật liệu trong điều kiện tĩnh

Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ arsen của vật liệu trong điều kiện tĩnh thể hiện hình 5.



Hình 5. Đường cong hấp phụ Asen của vật liệu



Hình 6. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_λ/C_r vào C_λ của vật liệu

*** Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu:**

Giả thiết quá trình hấp phụ Asen của vật liệu phù hợp với phương trình Langmuir, chúng tôi sử dụng phương trình Langmuir để tìm tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.

Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu: $C_m = \frac{1}{x}$, $x = \text{tgc}$

Các kết quả khảo sát cho thấy mô hình Langmuir mô tả tốt số liệu thực nghiệm, điều này thể hiện qua hệ số hồi quy R².

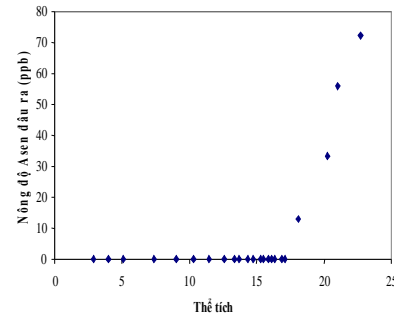
Tải trọng hấp phụ cực đại C_m tính theo mô hình Langmuir của vật liệu hấp phụ là

$$C_m = \frac{1}{0,0389} = 25,71 \text{ (mg/g)}.$$

3.3. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động

Cho dung dịch có nồng độ Asen đầu vào là 300ppb (Sắt là 5,286 mg/l, Mangan là 1,058 mg/l, độ cứng là 196,52 mg/l) chảy liên tục qua cột hấp phụ. Cứ sau 24h lấy mẫu một lần dung dịch chảy qua cột đem phân tích Asen. Kết quả thu được trên hình 7.

Kết quả khảo sát quá trình hấp phụ động của vật liệu



Hình 7. Kết quả hấp phụ của vật liệu điều kiện động.

cho thấy, 1g vật liệu có thể xử lý được 17,5 lít nước đạt tiêu chuẩn Việt Nam về nồng độ Asen trong nước ngầm (50ppb) (QCVN 09:2008/BTNMT).

Như vậy với 1kg vật liệu có thể xử lý được 17,5 m³ nước có nồng độ As ban đầu 300 ppb (Sắt: 5,286 mg/l, Mangan : 1,058 mg/l, độ cứng là 196,52 mg/l).

3.3. Nghiên cứu khả năng giải hấp - tái sinh của vật liệu

Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp vật liệu thể hiện bằng 1

Bảng 1. Kết quả giải hấp Asen bằng dung dịch NaOH 1M lần 1.

Thể tích NaOH (ml)	Nồng độ asen đầu ra (ppm)	Hiệu suất giải hấp (%)
25	3,13	62,6
45	4,348	86,96
60	4,853	97,06

Như vậy chỉ cần 60 ml dung dịch NaOH 1M thì lượng Asen hấp phụ trên vật liệu (5mg) được giải hấp gần như hoàn toàn (97,06 %).

Để nghiên cứu khả năng tái sinh của vật liệu chúng tôi tiếp tục tiến hành quá trình hấp phụ động như ở trên đối với vật liệu sau giải hấp lần 1. Sau đó tiếp tục cho 5 lít nước với nồng độ Asen đầu vào là 1000ppb chạy qua cột, kết quả phân tích cho dung dịch nước đầu ra nồng độ Asen vẫn đạt QCVN 09:2008/BTNMT.

Tiến hành giải hấp lần 2 vật liệu hấp phụ bằng dung dịch NaOH 1M như trên, kết quả thu được như ở bảng 2:

Bảng 2. Kết quả giải hấp Asen bằng dung dịch NaOH 1M lần 2

Thể tích NaOH (ml)	Nồng độ asen đầu ra (ppm)	Hiệu suất giải hấp (%)
25	3,044	60,88
45	4,203	84,06
60	4,79	95,8

Từ kết quả thu được ta thấy, hiệu suất giải hấp lần 2 (95,8 %) vẫn rất cao, đạt gần bằng hiệu suất giải hấp lần 1 (97,06%), lượng Asen hấp phụ trên vật liệu gần như được giải hấp hoàn toàn.

4. Kết luận

Vật liệu tổng hợp từ Mangan đioxit có kích cỡ nanomet phủ lên chất mang Laterit có bề mặt xốp và có nhiều khe, lỗ hổng, đặc biệt trên đó cố định được các hạt Mangan đioxit kích cỡ nanomet hứa hẹn khả năng hấp phụ Asen cao.

Trong điều kiện tĩnh, pH tối ưu cho sự hấp phụ của vật liệu: pH khoảng 6-8, thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 6h, tải trọng hấp phụ đối Asen: 25,71 mg/g.

Nghiên cứu sơ bộ khả năng hấp phụ Asen trong điều kiện động, 1kg vật liệu có thể xử lý được 17,5 m³ nước, với nồng độ Asen đầu vào khoảng 300ppb (Sắt 5,286 mg/l, Mangan 1,058 mg/l, độ cứng 196,52 mg/l).

Vật liệu tổng hợp có khả năng tái sử dụng tốt, và sau khi hấp phụ Asen có thể dễ dàng giải hấp bằng dung dịch NaOH 1M với hiệu suất 97%.

Tất cả kết quả trên thể hiện vật liệu có khả năng ứng dụng vào trong thực tế để xử lý nguồn nước bị nhiễm Asen.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thống Kê, Hà Nội, 2002.
- [2] Nguyễn Đức Nghĩa, *Hóa học nano*, NXB Khoa Học Tự Nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 2007.
- [3] Hội đồng Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, *Khoa học và công nghệ nano*, Hội thảo khoa học, Trường Đại học Quốc gia Hà Nội, 2003.
- [4] Michael Berg, Hong Con Tran, Thi Chuyen Nguyen, Hung Viet Pham, Roland Schertenleib, and Walter Giger (2001), "Arsenic Contamination of Groundwater and Drinking Water in Vietnam: A Human Health Threat", *Environmental Science & Technology*, 35 (13), pp 2621 - 2626.
- [5] A. S. Edelstein and R. C. oammart, *Nanomaterials*, Institute of physics publishing bristol and philadelphia, 1998.

Người phản biện: ThS. Bùi Đình Hoàn