

# LOẠI BỎ ARSENATE ION ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) TRONG NƯỚC BẰNG HYDROTALCITE

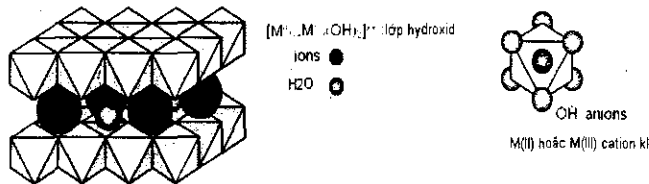
NGUYỄN THỊ MAI THƠ, BÙI QUANG CƯ, BÙI QUANG MINH,  
TĂNG BÁ QUANG, NGUYỄN DUY LINH

## 1. GIỚI THIỆU

Hydrotalcite (HT) là khoáng vật hiếm trong tự nhiên có màu trắng, cùng họ với khoáng sét anion [4]. Năm 1966, ứng dụng những thành quả nghiên cứu về khoáng sét tự nhiên, Hocholetter tổng hợp điều chế thành công được hydrotalcite công nghiệp từ các muối kim loại [2]. HT có công thức tổng quát là:  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}_{x/n}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{M}^{2+}$  là kim loại hóa trị 2: Mg, Zn, Ca, Fe, Ni...,  $\text{M}^{3+}$  là kim loại hóa trị 3 Al, Fe, Cr.....  $\text{A}^{n-}$  là các anion rất đa dạng có thể là phức anion, anion hữu cơ, x là tỉ số nguyên tử  $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$   $0,2 \leq x \leq 0,33$ . HT có cấu tạo dạng lớp gồm:

Lớp hydroxit  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}$  là hỗn hợp của các hydroxyt của kim loại hóa trị 2 và 3 trong đó một phần kim loại hóa trị 2 được thay thế bằng kim loại hóa trị 3 nên mang điện tích dương, tại đỉnh là các nhóm OH, tâm là các kim loại, có cấu trúc tương tự như cấu trúc brucite trong tự nhiên [1].

Lớp xen giữa:  $[\text{A}^{n-}_{x/n}]\cdot m\text{H}_2\text{O}$  là các anion mang điện tích âm và các phân tử nước nằm xen giữa lớp hydroxyt trung hòa lớp điện tích dương của lớp hydroxyt [1].



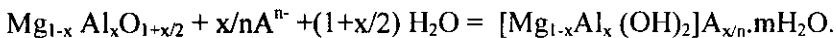
Hình 1. Cấu tạo một lớp hydrotalcite

Lớp hydroxyt liên kết với lớp xen giữa bằng lực hút tĩnh điện. Liên kết giữa các phân tử nước và các anion trong lớp xen giữa là liên kết hydrogen.

HT  $[\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2}\cdot m\text{H}_2\text{O}$  sau khi nung (HTC) tạo thành các oxit



Các oxit này có thể kết hợp với các anion đa hóa trị để tái tạo lại cấu trúc HT [7]



Với A là anion cần hấp phụ ví dụ như  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ .....

## 2. ĐIỀU CHẾ HT $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Sử dụng phương pháp đồng kết tủa điều chế hydrotalcite cho ra sản phẩm có kích thước nhỏ đều đặn, độ đồng nhất cao, ít lẫn tạp chất, diện tích bề mặt lớn, tỉ trọng nhỏ [4].

Cho dung dịch gồm hỗn hợp  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  và  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  theo tỉ lệ mol Mg/Al là 3 : 1 nhỏ giọt với tốc độ ổn định vào becher có  $Na_2CO_3$ . Khuấy đều hỗn hợp, hỗn hợp trong becher bắt đầu kết tủa, dùng NaOH 0,5 N điều chỉnh cho hỗn hợp trong becher ổn định ở pH = 9 - 10 cho đến khi phản ứng kết thúc hoàn toàn. Cho becher cho vào bể ổn nhiệt ở  $100^\circ C$  trong 12 giờ. Lọc và rửa tủa sạch tủa để loại bỏ  $Cl^-$  tự do và các tạp chất. Dùng  $AgNO_3$  thử  $Cl^-$  trong nước rửa cho đến khi nước rửa hết tạo tủa  $AgCl$  (kết tủa HT đã hết  $Cl^-$ ). Sấy khô ta thu được hydrotalcite  $Mg_3Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ . Nung HT ở các nhiệt độ khác nhau  $350^\circ C$ ,  $450^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $700^\circ C$  [3 - 6].

### 3. THỰC NGHIỆM

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ As(V) của HTC như nồng độ, nhiệt độ nung, pH, thời gian hấp phụ, sự cạnh tranh giữa các ion... nhằm tìm ra điều kiện hấp phụ tối ưu nhất. As(V) sử dụng trong thí nghiệm là acid  $H_3AsO_4$ .

Cho 50 mg HTC vào 50 ml dung dịch asenat As(V) có nồng độ  $C_{0As(V)}$  bằng  $330 \mu g/l$ , tốc độ khuấy ổn định. Dùng máy đo phổ hấp thụ nguyên tử AAS ngọn lửa xác định nồng độ As sau hấp phụ (trạng thái cân bằng)  $C_{eAs(V)}$ . Dung lượng hấp phụ As(V) được tính theo công thức

$$a = \frac{(C_{0As(V)} - C_{eAs(V)}) \cdot V}{m}$$

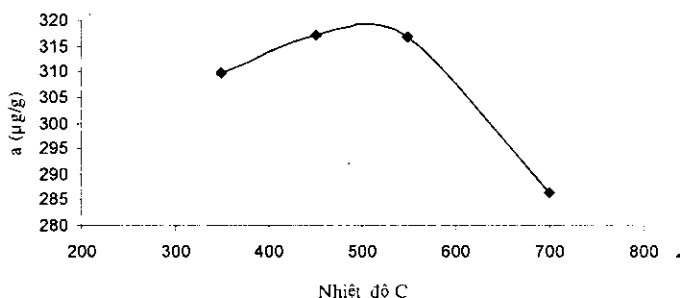
a: dung lượng hấp phụ khi cân bằng ( $\mu g/g$ );  $C_{0As(V)}$ ,  $C_{eAs(V)}$ : nồng độ của asenat ban đầu và sau hấp phụ ( $\mu g/l$ ); V: thể tích dung dịch (l); m: khối lượng chất hấp phụ (g).

### 4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 4.1. Ảnh hưởng nhiệt độ nung

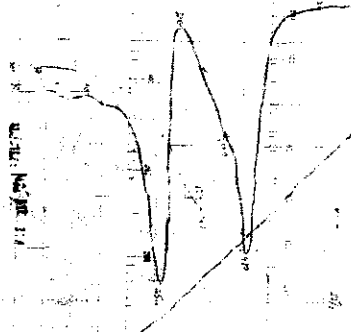
Bảng 1. Khối lượng hydrotalcite  $m=50mg$  nung ở  $350^\circ C$ (HTC350),  $450^\circ C$ (HTC450),  $550^\circ C$  (HTC550),  $700^\circ C$  (HTC700), nồng độ As(V) ban đầu  $C_{0As(V)} = 330 \mu g/l$  thể tích dung dịch  $V = 50 ml$ , pH = 10, thời gian hấp phụ 20 phút, nồng độ As(V) sau hấp phụ  $C_{eAs(V)}$ , a dung lượng hấp phụ ( $\mu g/g$ )

Nhiệt độ nung $^\circ C$	350	450	550	700
$C_{eAs(V)}$ ( $\mu g/l$ )	20,27	12,60	13,1	27,6
a ( $\mu g/g$ )	309,73	317,4	316,9	286,4



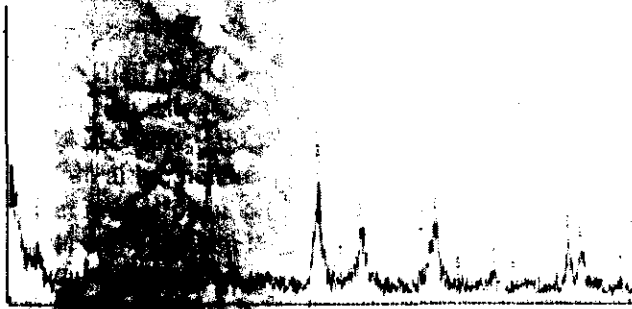
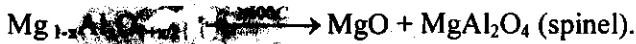
Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung HT đến khả năng hấp phụ As(V)

Kết quả phân tích DTA của HT: có 3 peak thu nhiệt. peak 1 ở 252°C xảy ra quá trình mất nước lớp xen giữa peak 2 ở 380°C và peak 3 ở 440°C xảy ra các quá trình mất nước tinh thể, nước cấu trúc và quá trình decacbonat thêm vào đó phá vỡ mối liên kết giữa nhóm OH và  $Mg^{2+}$ , giữa OH và  $Al^{3+}$ , hình thành các oxit  $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$ .

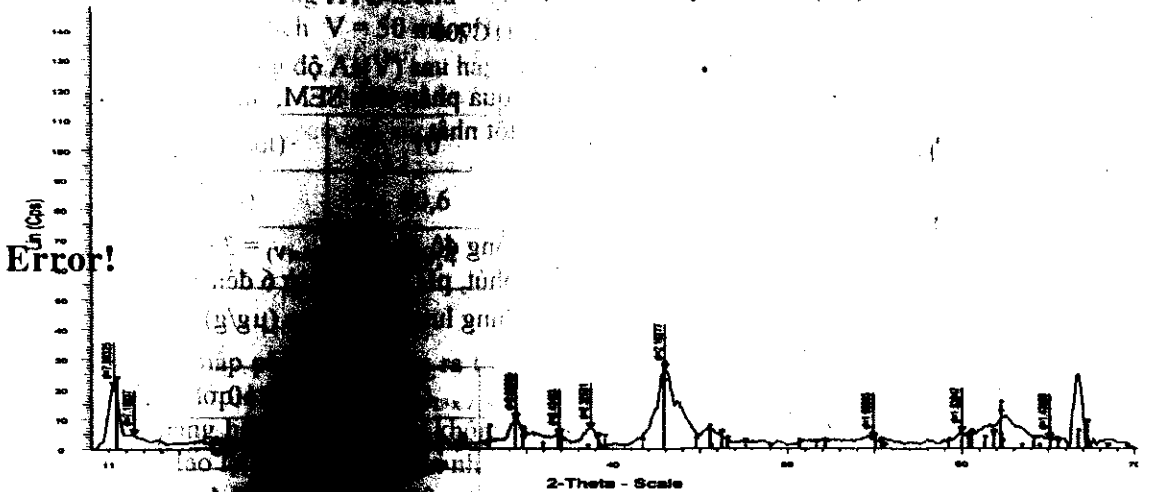


Hình 3. Kết quả phân tích DTA của HT

Khi nung HT ở 700°C do phổ nhiễu xạ tia X của HTC700 thấy xuất hiện spinel và MgO. các HTC bắt đầu phá vỡ cấu trúc lớn chuyển dần sang cấu trúc đảo của spinel  $MgAl_2O_4$

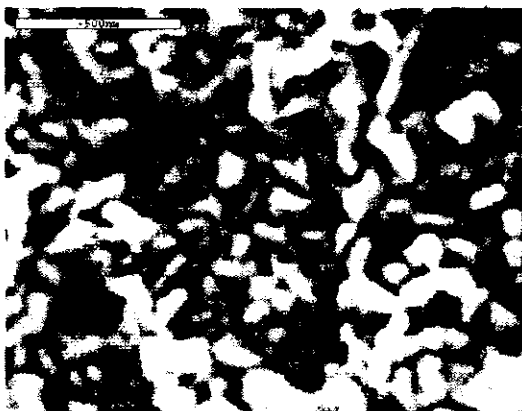


Hình 4. Kết quả nhiễu xạ tia X mẫu Hydrotalcite (HT)



Kết quả nhiễu xạ tia X mẫu HTC-700

Trên kết quả chụp hình SEM các mẫu HT nung ở nhiệt độ khác nhau cho thấy mẫu HTC450 trên ảnh có tinh thể có hình kim, rời rạc, kích thước nhỏ.



Hình 6. Hình SEM HTC450

Hình SEM mẫu HTC700 cho thấy rõ nét sự tái kết tinh của các oxyt, có tập hợp tinh thể có kích thước lớn diện tích bề mặt các tinh thể sẽ giảm, làm giảm khả năng hấp phụ.



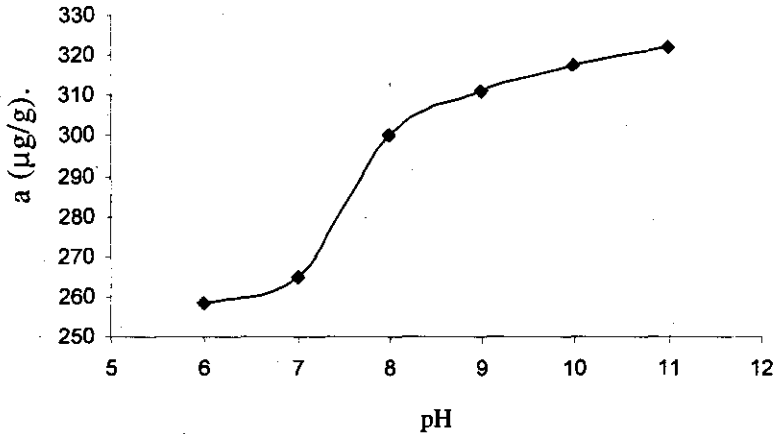
Hình 7. Ảnh SEM HTC700

Kết hợp nhiều yếu tố từ thực nghiệm và các kết quả phân tích SEM, nhiễu xạ tia X có thể thấy hydroxalcalite nung ở 450°C có khả năng hấp phụ tốt nhất.

#### 4.2. Ảnh hưởng pH

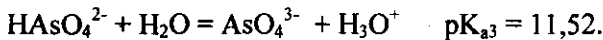
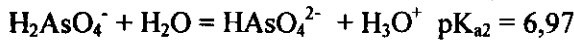
Bảng 2: Khối lượng HTC450  $m = 50$  mg, nồng độ As(V)  $C_{0As(V)} = 330$   $\mu\text{g/l}$   
 thể tích  $V = 50$  ml, thời gian hấp phụ 20 phút, pH thay đổi từ 6 đến 11,  
 nồng độ As(V) sau hấp phụ  $C_{eAs(V)}$ , a dung lượng hấp phụ ( $\mu\text{g/g}$ )

pH	6	7	8	9	10	11
$C_{eAs(V)}$ ( $\mu\text{g/l}$ )	71,7	65,3	35,3	29,9	12;60	7,9
a ( $\mu\text{g/g}$ )	258,3	264,7	294,7	300,1	317,4	322,1



Hình 8. Ảnh hưởng pH của dung dịch đến khả năng hấp phụ HTC

Khi cho HTC450 hấp phụ As(V) trong dung dịch có pH từ 6 - 11. Tùy theo độ pH của dung dịch, arsenic axit  $H_3AsO_4$ , sẽ phân ly theo các nấc:



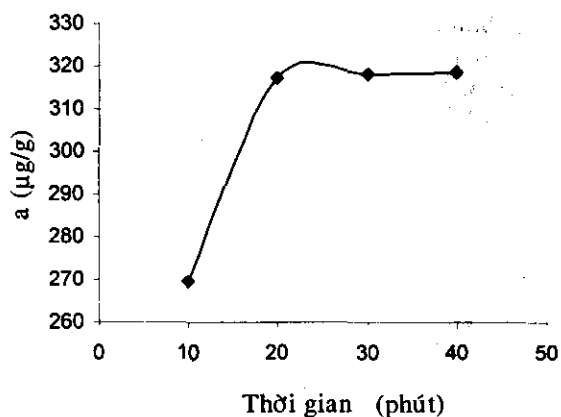
Tùy thuộc vào pH dung dịch mà tỉ lệ giữa  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  sẽ biến đổi; pH cao thì thành phần các ions có điện tích cao càng lớn. Ở khoảng pH > 7 và pH < 12 thì dạng anion  $HAsO_4^{2-}$ , chiếm ưu thế. Khi pH >  $pK_{a3}$  thì lượng ion  $AsO_4^{3-}$  nhiều.  $AsO_4^{3-}$  có khả năng hấp phụ cao hơn do điện tích càng lớn ái lực liên kết tĩnh điện càng mạnh. Tuy nhiên, khi pH > 12 lượng MgO trong HTC450 sẽ tan ra một phần kết hợp với OH<sup>-</sup> tạo thành Mg(OH)<sub>2</sub> làm thay đổi cấu trúc bề mặt lớp của HTC và dẫn đến giảm khả năng hấp phụ của HTC.

#### 4.3 Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Bảng 3. Khối lượng HTC450 m = 50 mg, nồng độ As(V) ban đầu  $C_{0As(V)} = 330 \mu\text{g/l}$  thể tích dung dịch V = 50 ml, pH = 10, thời gian hấp phụ thay đổi 10, 20, 30, 40 phút, nồng độ As(V) sau hấp phụ  $C_{eAs(V)}$ , a dung lượng hấp phụ (µg/g)

Thời gian(phút)	10	20	30	40
$C_{eAs(V)}$ ( µg/l)	60,6	12,6	11,8	11,4
a (µg/g)	269,4	317,4	318,2	318,6

Thời gian hấp phụ As(V) xảy ra trong khoảng 20 phút. Thời gian đầu tiếp xúc với dung dịch As(V) các lớp oxit  $Mg_{1-x}Al_xO_{1+x/2}$  chưa bão hòa nên hấp phụ rất mạnh, kéo dài thời gian hấp phụ khả năng hấp phụ hầu như không tăng đáng kể, lúc này các tâm hấp phụ bão hòa, cân bằng, HTC tái tạo lại cấu trúc lớp gần như hoàn chỉnh.



Hình 9. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ AS(V) lên HTC45

#### 4.4. Ảnh hưởng của các ion $\text{SO}_4^{2-}$ và $\text{Cl}^-$ đến quá trình hấp phụ As(V)

Cho 50 mg HTC450 vào 50 ml dung dịch có chứa As(V) và muối NaCl với nồng độ lần lượt là  $C_{0\text{As(V)}} = 330 \mu\text{g/l}$ ,  $C_{\text{NaCl}} = 250 \text{ mg/l}$ . Khi khảo sát ảnh hưởng của ion  $\text{SO}_4^{2-}$  cho 50 mg HTC450 vào dung dịch có chứa As(V) và muối  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  với nồng độ lần lượt là  $C_{0\text{As(V)}} = 330 \mu\text{g/l}$ ,  $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 250 \text{ mg/l}$ , thời gian hấp phụ 20 phút, pH = 10, nồng độ As(V) sau hấp phụ  $C_{\text{eAs(V)}}$  và dung lượng hấp phụ As (V) lên HTC450 ( $\mu\text{g/g}$ )

Bảng 4. Kết quả ảnh hưởng của  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  đến quá trình hấp phụ As(V)

Nồng độ muối	Trắng	NaCl 250 (mg/l)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 250 (mg/l) ●
$C_{\text{eAs(V)}} (\mu\text{g/l})$	12,6	18,1	38,2
a ( $\mu\text{g/g}$ )	317,4	311,9	281,8

Ion clorua ở nồng độ 250 (mg/l) hầu như không ảnh hưởng đến sự hấp phụ của As (V) lên HTC450. Trong dung dịch lúc này tồn tại các ion:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  và  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Các ion  $\text{HAsO}_4^{2-}$  và  $\text{AsO}_4^{3-}$  có điện tích lớn hơn  $\text{Cl}^-$  sẽ có ái lực mạnh hơn nên ưu tiên hấp phụ trước.

Khả năng hấp phụ As(V) của HTC450 bị ảnh hưởng bởi ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , có lẽ do ion  $\text{SO}_4^{2-}$  cùng điện tích với  $\text{HAsO}_4^{2-}$  nên có sự cạnh tranh hấp phụ của các anion này đối với HTC450 dẫn đến hấp phụ asenat lên HTC450 giảm nhưng không đáng kể.

### 5. KẾT LUẬN

Hydrotalcite được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hydroxyt magie và nhôm muối clorua trong dung dịch pH 9 - 10 điều chỉnh bằng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  và NaOH sau khi rửa sạch là khô và nung ở nhiệt độ  $450^\circ\text{C}$  có cấu trúc lớp và có khả năng hấp phụ anion, giống như sét anion tự nhiên. Khả năng hấp phụ của hydrotalcite đối với arsenate ion là  $317,4 \mu\text{g/g}$ , ion clorua nồng độ 250 mg/l không ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ arsenate của hydrotalcite. Hydrotalcite có thể sử dụng làm vật liệu hấp phụ asen trong nước.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Toshiyuki Hibino - Synthesis and Applications of Hydrotalcite – type Anionic Clays, Report of the Nation institute for resources and environment **28** (1999).
2. Ranko P. Bontchev, ShirleyLiu, James L.Krumhansl - Intercalation and ion exchanger properties of hydrotalcite  $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2A_x \cdot nH_2O$  derivatives, Sandia National Laboratories, 2002, pp. 1-20.
3. Tsugio Sato, Kazuhiro Kato, and Tadashi Endo - Preparation and chemical properties of magnesium aluminium oxid solid solutions, Reactivity of solids **2** (1986) 253-260.
4. Tomohito Kameda, Fumiko Yabuuchi - New method of treating dilute mineral axit using magnesium-aluminum oxid, Water research **37** (2002) 1545-1550.
5. Takayoshi Wakabayashi - Adsorption of Various Anions by Magiesium Aluminium Oxides', I & EC product reseasech & development, 1996, 28-89.
6. Norhiro Murayama, Junji shibata - Synthesis of hydrotalcite –like material from various waster in aluminum regeneration process, Resources processing **53** (2006) 6-11.

## SUMMARY

The study of adsorption of arsenate ion onto calcinated hydrotalcite was carried out. Hydrotalcite was synthesised from magnesium chloride ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) and aluminium chloride ( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) with the molar ratio of Mg: Al = 3 : 1 in the solution of  $Na_2CO_3$  at pH 9.0 – 10.0. The hydrotalcite was calcinated at different temperatures 350°C, 450°C, 550°C and 700°C and were testet for adsorption of As(V) from the water. Among calcinated hydrotalcites the product calcinated at 450°C gives the highest adsorption capacity for asenate ion in solution having pH value from 8.0 to 10.0. The adsorption capacity of hydrotalcite calcinated at 450°C for arsenate ion is 317,4  $\mu g/g$ . Presence of chloride and sulphate anions in solution lower than 250 ppm does not affect on adsorption of arsenate onto hydrotalcite.

Địa chỉ:

Nguyễn Thị Mai Thơ  
Trường Đại học Tiền Giang  
Bùi Quang Cư, Bùi Quang  
Viện Công nghệ Hóa học, Viện CN Việt Nam.  
Nguyễn Duy Linh

Nhận bài ngày 25 tháng 7 năm 2006

Viện Công nghệ Môi trường