

# NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ ASEN TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU Zr(IV) CỐ ĐỊNH TRÊN THAN HOẠT TÍNH TRONG MÔI TRƯỜNG NH<sub>3</sub>

ĐÀO THỊ PHƯƠNG THẢO

Khoa Hóa lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự

ĐỖ QUANG TRUNG, NGUYỄN VĂN NỘI, PHẠM THỊ VÂN

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu và điều chế bằng cách cố định Zr(IV) trên than hoạt tính trong môi trường NH<sub>3</sub> có tải trọng hấp phụ arsen trong nước cao. Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng vật liệu điều chế được ở nhiệt độ phòng, pH= 5-6 trong 6h có tải trọng hấp phụ arsen cao. Đặc tính hấp phụ arsen của vật liệu được khảo sát cân bằng hấp phụ, pH, nồng độ Zr(IV), ion cản, giải hấp. Vật liệu điều chế được có thể ứng dụng để xử lý các nguồn nước ô nhiễm.

**Từ khóa:** than hoạt tính, arsen, zirconi.

## A STUDY ON ARSENIC(III) REMOVAL FROM WATER BY ZIRCONIUM (IV) MATERIAL IMMOBILIZED ON ACTIVATED CARBON IN NH<sub>3</sub> MEDIUM

Summary

A new material with high adsorbent capacity based on Zr(IV) immobilized on activated carbon in NH<sub>3</sub> medium for the removal of arsenic in water has been studied and synthesized. The results have shown that Zr(IV) on activated carbon in NH<sub>3</sub> medium at room temperature, pH 5-6 for 6 hours can highly adsorb arsenic. The arsenic adsorption characteristics of the materials have been examined with respect to the adsorption equilibrium, pH, concentration of Zr(IV), effect of co-existing ions, desorption. The synthesized Zr(IV) can be applied to treat contaminated water sources.

**Keywords:** activated carbon, arsenic, zirconium.

### Mở đầu

Trong vùng nước tự nhiên, thạch tín vô cơ tồn tại chủ yếu ở dạng arsenat - As(V) và arsenic - As(III). Trong đó, As(III) độc hơn nhiều, hòa tan và tồn tại linh động hơn so với As(V). Một số nghiên cứu loại bỏ arsen trong nước bằng phương pháp trao đổi ion, hấp phụ... đã được thực hiện [1, 2]. Đặc biệt, phương pháp hấp phụ hứa hẹn nhiều triển vọng vì khả năng xử lý hiệu quả và hoạt động đơn giản. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, các hợp chất của Zr có ái lực đặc biệt với các oxi-anion như arsen và selen... Tuy nhiên, việc sử dụng trực tiếp các hợp chất Zr(IV) là không thuận tiện và đắt tiền, do đó người ta nghiên cứu cố định chúng trên các chất mang như: nhựa vòng cang, than hoạt tính, nhựa polyme xốp... Than hoạt tính có khả năng hấp phụ rất tốt các kim loại khi gắn thêm Zr(IV) [3]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ arsen bằng cách cố định Zr(IV) trên than hoạt tính để đánh giá khả năng hấp phụ arsen và kiểm tra ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng của các ion cản tới khả năng xử lý arsen.

### Phương pháp nghiên cứu

#### Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm: ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, arsenazo (III), HNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>OH... tinh khiết phân tích (Merk), than hoạt tính.

Hàm lượng Zr và cấu trúc bề mặt vật liệu được xác định bằng phân tích tán sắc năng lượng tia X (EDS). Dạng tồn tại của Zr được xác định bằng phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD). Diện tích bề mặt hấp phụ được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET). Tải trọng hấp phụ cực đại được xác định theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

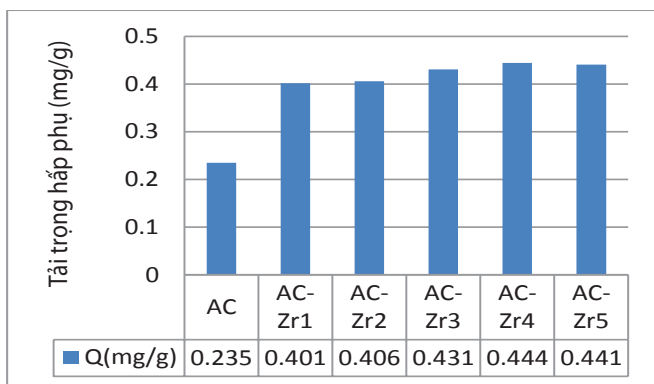
**Quy trình cố định zirconium trên than hoạt tính**

Than hoạt tính trước khi sử dụng được hoạt hóa (ký hiệu vật liệu AC). Than đã hoạt hóa vào bình nón chứa lượng Zr(IV) có nồng độ lần lượt là 0,1M, 0,2M, 0,3M, 0,4M, 0,5M ký hiệu mẫu lần lượt là AC-Zr<sub>1</sub>, AC-Zr<sub>2</sub>, AC-Zr<sub>3</sub>, AC-Zr<sub>4</sub>, AC-Zr<sub>5</sub>. Các mẫu được lắc trong 4h, sau đó thêm vào mỗi mẫu NH<sub>3</sub> 6M, lắc tiếp trong 2h và gạn bỏ dung dịch, sau đó rửa sạch. Lọc, sấy khô các mẫu ở 80°C.

**Kết quả và thảo luận**

**Khảo sát điều kiện cố định Zr(IV)**

**Ảnh hưởng của nồng độ Zr(IV) tới khả năng hấp phụ asen:** đem các mẫu vật liệu AC-Zr<sub>1</sub>, AC-Zr<sub>2</sub>, AC-Zr<sub>3</sub>, AC-Zr<sub>4</sub>, AC-Zr<sub>5</sub> hấp phụ asen 10 ppm trong 6h. Tải trọng hấp phụ của các vật liệu được biểu diễn ở hình 1.

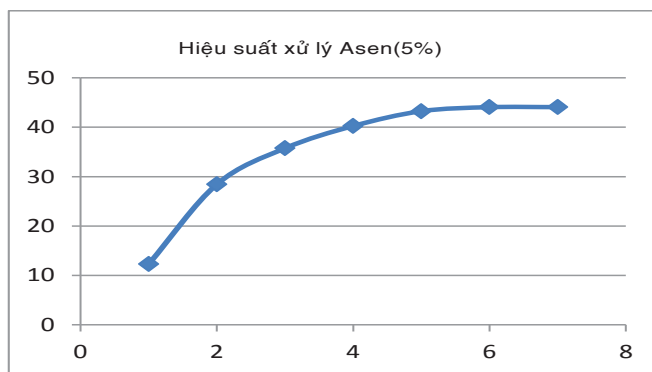


Hình 1: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các hàm lượng Zr(IV) khác nhau

Kết quả ở hình 1 cho thấy, các vật liệu AC-Zr<sub>1</sub>, AC-Zr<sub>2</sub>, AC-Zr<sub>3</sub>, AC-Zr<sub>4</sub>, AC-Zr<sub>5</sub> có khả năng hấp phụ asen cao hơn vật liệu AC. Vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> có tải trọng hấp phụ cao hơn các vật liệu khác. Do vậy, chúng tôi chọn AC-Zr<sub>4</sub> để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ asen.

**Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu:** đem vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> hấp phụ dung dịch

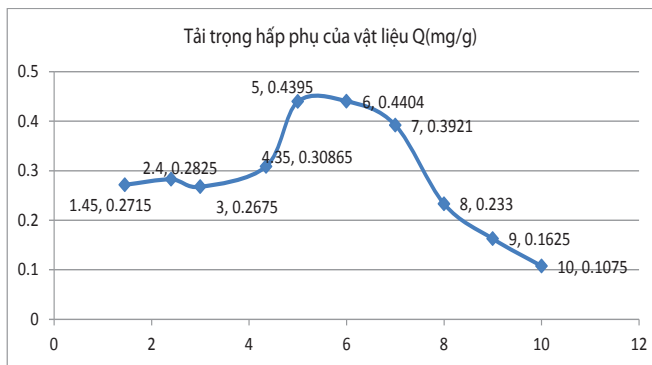
asen 10 ppm trong các khoảng thời gian khác nhau. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu được biểu diễn ở hình 2.



Hình 2: ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>

Kết quả ở hình 2 cho thấy, sau 6h hiệu suất hấp phụ As của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> đạt 44,07% và không đổi theo thời gian. Vậy thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> là 6h.

**Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu:** cho vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> vào các bình chứa dung dịch As 10 ppm điều chỉnh pH 1-10. Sau 6h xác định tải trọng hấp phụ của vật liệu, kết quả được thể hiện ở hình 3.

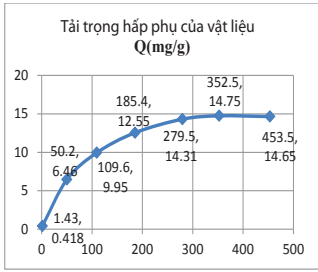


Hình 3: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các pH khác nhau

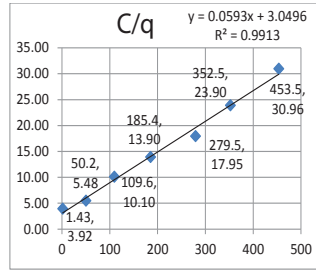
Kết quả hình 3 cho thấy: pH = 5-6 thì vật liệu hấp phụ asen là tốt nhất.

**Ảnh hưởng của nồng độ asen ban đầu tới tải trọng hấp phụ của vật liệu**

Đem vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> hấp phụ các dung dịch As có nồng độ ban đầu từ 10 đến 600 ppm trong 6h. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực của vật liệu (Q<sub>max</sub> (mg/g)) được biểu diễn ở hình 4 và hình 5.



Hình 4: đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>



Hình 5: đường thẳng xác định hệ số của phương trình Langmuir

Kết quả hình 4 và hình 5 cho thấy phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu  $Q_{max} = 16,86$  (mg/g).

**Ảnh hưởng của các ion lạ tới khả năng xử lý arsen**

Khảo sát ảnh hưởng của các ion lạ: Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Mn<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> tới khả năng hấp phụ arsen của vật liệu. Vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> đem hấp phụ dung dịch As 10 ppm có nồng độ các ion thay đổi, ở pH=5-6 trong 6h. Hiệu suất hấp phụ As của vật liệu khi có mặt các ion lạ được biểu diễn ở bảng 1.

Bảng 1: ảnh hưởng của các ion cản tới quá trình hấp phụ của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>

STT		Nồng độ ion a/h (ppm)	Co(ppm)	C(ppm)	Q(mg/g)	H%
0	Mẫu so sánh		10	1,117	0,444	100
1	Cl <sup>-</sup>	100	10	1,242	0,438	98,629
		300	10	3,349	0,333	74,899
		500	10	4,563	0,272	61,225
2	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	10	2,635	0,368	82,943
		40	10	4,599	0,270	60,823
		80	10	5,742	0,213	47,953
3	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	100	10	2,560	0,372	83,784
		300	10	3,540	0,323	72,748
		500	10	4,780	0,261	58,784
4	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	200	10	3,450	0,328	73,761
		400	10	4,230	0,289	64,977
		500	10	5,230	0,239	53,716
5	Mn <sup>2+</sup>	1	10	3,540	0,323	72,748
		2	10	3,940	0,303	68,243
		5	10	4,567	0,272	61,182

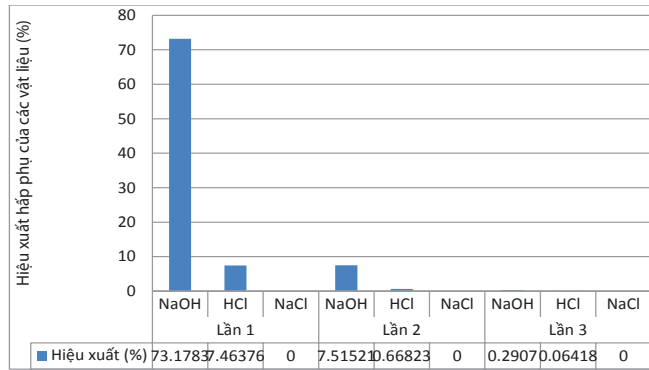
So sánh hiệu suất hấp phụ khi có mặt các ion cản theo phương trình:

$$H\% = \frac{\text{Tải trọng hấp phụ As khi có mặt ion ảnh hưởng}}{\text{Tải trọng hấp phụ As khi không có mặt ion ảnh hưởng}} \times 100\%$$

Từ bảng 1 cho thấy, các ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ảnh hưởng mạnh tới khả năng hấp phụ arsen của vật liệu, các ion Cl<sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mn<sup>2+</sup> ít ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của vật liệu.

**Khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu**

Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu, tiến hành giải hấp Arsen ra khỏi vật liệu bằng NaOH 0,5M, HCl 0,5M, NaCl 0,5M. Kết quả giải hấp được biểu diễn ở hình 6.

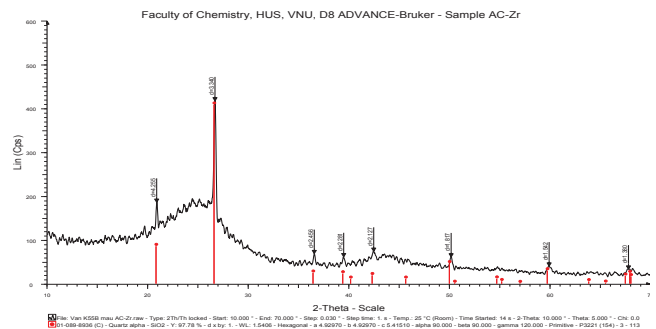


Hình 6: đồ thị so sánh khả năng giải hấp của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>

Từ hình 6 cho thấy, khả năng giải hấp vật liệu của NaOH là tốt hơn cả, khả năng giải hấp của NaCl kém.

**Đặc tính của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>**

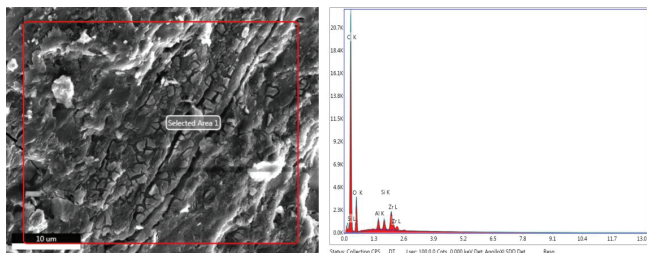
Kết quả chụp nhiễu xạ tia X (XRD): từ hình 7 cho thấy kết quả chụp XRD của vật liệu điều chế được thì không thấy xuất hiện các pic đặc trưng của ZrO<sub>2</sub> do vậy chúng tôi kết luận Zr(IV) gắn trên than hoạt tính tồn tại ở dạng vô định hình.



Hình 7: Xray của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>

Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS): kết quả chụp bề mặt vật liệu (hình 8) cho thấy trên bề mặt vật liệu có các hợp chất của Zr(IV). Vật liệu có

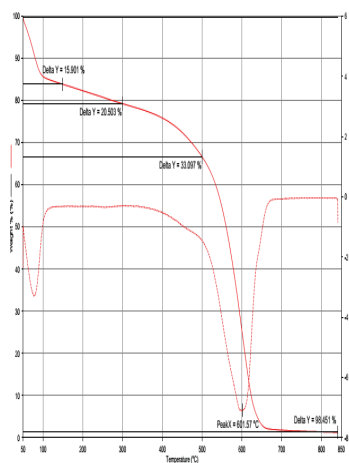
hiều khe rãnh và lỗ xốp. Vì vậy, khả năng hấp phụ Asen là tương đối tốt.



Hình 8: bề mặt vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>

Hình 9: kết quả phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub>

Hình 9 cho thấy, vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> có chứa thành phần phần trăm khối lượng của các nguyên tố: C 72,85%, O 22,77%, Si 0,73%, Zr 2,79%, và 0,86% là các nguyên tố khác.

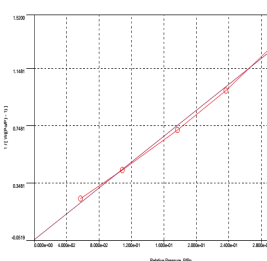


Hình 10: kết quả phân tích TGA

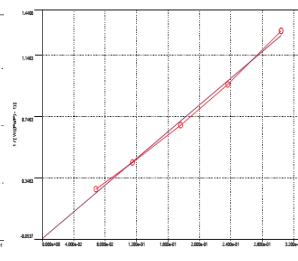
của than. Ở 500-650°C có sự giảm khối lượng lớn có thể do sự chuyển đổi cấu trúc tinh thể của các hợp chất Zirconium. Do vậy chúng tôi dự đoán Zr(IV) tồn tại trên vật liệu ở dạng vô định hình Zr(OH)<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

**Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET):** cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu được khẳng định dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub>. Từ hình 11 cho thấy, đây là một dạng đặc trưng cho cấu trúc mao quản trung bình. Trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> xuất hiện vòng trễ, đường cao hấp phụ ở dạng IV theo phân loại của IUPAC. Các kết quả tính toán từ đường hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub> cho thấy diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> là 778,634 m<sup>2</sup>/g.

Diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC là 809,069 m<sup>2</sup>/g, thể tích lỗ xốp là 0,305 cm<sup>3</sup>/g, diện tích bề mặt của ZrO<sub>2</sub> là 172 m<sup>2</sup>/g [4]. Như vậy, vật liệu tổng hợp được có diện tích bề mặt lớn, thể tích lỗ xốp nhỏ hẹp, nhiều khe rãnh làm cho vật liệu AC-Zr<sub>4</sub> có tải trọng hấp phụ cao hơn so với AC, Zr(IV). Giữa AC và Zr tạo ra các mối liên kết làm tăng khả năng trao đổi ion với dung dịch As(III) và tăng khả năng tạo phức chất giữa Zr(IV) và As(III), do đó làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu.



Hình 11: kết quả đo BET của vật liệu AC



Hình 12: kết quả đo BET của vật liệu AC

## Kết luận

Than hoạt tính sau khi gắn Zirconium có khả năng hấp phụ tốt asen trong nước ở pH=5-6, thời gian cân bằng hấp phụ là 6h và tải trọng hấp phụ cực đại là 17,2 mg/g. Các ion cản hầu như không ảnh hưởng tới khả năng xử lý của vật liệu. Khảo sát khả năng rửa giải asen trên vật liệu cho thấy, dung dịch NaOH có khả năng rửa giải tốt nhất, trong khi dung dịch NaCl hầu như không có khả năng rửa giải vật liệu.

## Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Ngọc Khánh (2010), Nghiên cứu xử lý các hợp chất As và photphat trong nguồn nước ô nhiễm với than hoạt tính cố định Zr (IV), Luận văn thạc sỹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội, tr. 6-17.
2. 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 and Technology, 35 (13) pp. 2621-2626.
3. Tatineni Balaji, T. Yokoyama, Hideyuki Matsunaga (2005), "Adsorption and removal of As(V) and As(III) using Zr-loaded lysine diacetic acid chelating resin", Chemosphere, 59, pp. 1169-1174.
4. J.M.E. Matos, F.M. Anjos Júnior, L.S. Cavalcante, V. Santos, S.H. Leal, L.S. Santos Júnior, M.R.M.C. Santosa, E. Longo, "Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO<sub>2</sub> nanopowders at low temperature", Materials Chemistry and Physics 117 (2009) 455-459.