NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ ASEN (III), AMONI TỪ DUNG DỊCH BẰNG VẬT LIỆU HỖN HỢP NANO CeO₂ – Mn₂O₃ TRÊN THAN HOẠT TÍNH

Đến tòa soạn 2-11-2018

Đào Hồng Đức

Học viên Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Trường Cao đẳng thủy lợi Bắc Bộ

Đào Ngọc Nhiệm

Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Phạm Ngọc Chức

Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Dương Thi Lịm

Viện địa lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTION OF ARSENIC (III) AND AMONIUM, FROM AQUEOUS SOLUTION BY MIXED Mn₂O₃-CeO₂ NANO MATERIAL COATED ON ACTIVATED CHARCOAL

The coating nanomixed oxides $CeO_2-Mn_2O_3$ on activated charcoal was synthesized by sol-gel method combustion method using polyvinyl alcohol (PVA). The percentage of mixed oxides in materials was varied at 8, 10, 12 and 15 %. Optimum conditions were applied to synthesize materials which is molar ratio of $Mn^{2+}/Ce^{4+} = 1/1$. Gel formation was obtained at temperature of 80°C, molar ratio of $(Mn^{2+}+Ce^{4+})/PVA=1/3$ pH 4 and calcination temperature of 350°C for 2 hours. The Ce(IV) concentration of synthesized material was determined by titration method using diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA) with asenazo indicator. Whereas, Mn(II) concentration was determined by atomic absorption spectrophotometry on Perkin Elmer Analyst 200 at wavelength of 279.5 nm. Arsenic and ammonium adsorption on materials were illustrated. The adsorption capacity of As(III) and ammonium by nanomixed oxides on activated charcoal is 4.10 mg/g and 2.89 mg/g, respectively. From the results, these composite materials promises a great application to treat As(III) and ammonium in aqueous solution.

Keywords: CeO₂-Mn₂O₃, PVA, sol – gel, ammonium, arsenic, adsorption.

1. GIỚI THIỆU

Việt Nam là quốc gia đang phát triển công nghiệp, nông nghiệp công thêm tốc độ gia tăng dân số nhanh, việc kiểm soát và xử lý chất thải, nước thải trong nông nghiệp, công nghiệp và sinh hoạthiện nay chưa được hiệu quả cao. Các nguồn thải như lượng phân bón hóa học, thuốc bảo vệ thực vật trong nông nghiệp sử dụng không kiểm soát, nước thải sinh hoạt phát sinh nhiều và không qua hệ thống xử lý, nước thải công nghiệp xử lý khó khăn và chưa được triệt để. Các nguồn thải trên trực tiếp hay gián tiếp đổ ra môi trường làm ô nhiễm môi trường nước. Nguồn nước bị ô nhiễm chứa các thành phần hữu cơ và vô cơ làm ảnh hưởng lớn đến sức khỏe của con người, như việc nguồn nước nhiễm amoni ở khu vực Hà Nội, Vĩnh Phúc, Hà Nam, Nam Định..., tại khu vực Hà Nội có nơi nồng độ amoni vượt tiêu chuẩn cho phép đến 10 lần [1]. Khi nguồn nước nhiễm amoni qua quá trình chuyển hóa trung gian từ vi khuẩn nitrosomonas và nitrobacter, tạo ra các sản phẩm trung gian như nitrat và nitrit, sản phẩm trung gian lại là sản phẩm phá hủy hồng cầu gây ra ung thư cho con người [1-3].

Hav nguồn nước nhiễm asen như Hà Nôi. Hà Nam, Hà Tĩnh, Thanh Hóa Long An....Có những khu vực ở Hà Nôi, Hà Nam, Hà Tĩnh nồng độ asen vượt quá giới hạn cho phép từ 10 đến 50 lần. Qua con đường ăn, uống asen sâm nhập vào cơ thể còn người theo thời gian, nồng đô nhiều, asen có trong cơ thể gây tổn thương gan, thân gây ra những bệnh mãn tính, nếu nồng độ quá lớn gây ung thư hoặc tử vong. Đã có nhiều nghiên cứu của các tác giả trong và ngoài nước trong việc xử lý loại bỏ amoni và As(III) ra khỏi nguồn nước như của tác giả Lưu Minh Đại và công sự tổng hợp oxit hỗn hợp kích thước nanomet hệ La(Ce)-Mn và đánh giá khả năng hấp phụ của chúng đối với amoni, asen [4]. Tác giả Pham Ngọc Chức tổng hợp oxit hỗn hợp hệ Mn-Fe kích thước nanomet ứng dụng để xử lý asen, sắt, mangan trong nước sinh hoat thu được dung lượng hấp phụ lần lượt là 1,36 mg/g As(III), 1,53 mg/g As(V) [5], nghiên cứu của tác giả Lưu Minh Đại, tổng hợp vật liệu ôxit hỗn hợp nano CeO₂- Mn_2O_3 phủ trên nền cát thach anh và đánh giá khả năng hấp phụ đối với asen, amoni thu được dung lượng hấp phụ của vật liệu với As(III) là 1,62 mg/g và amoni là 2,10 mg/g [6]. Nghiên cứu của tác giả Dương Thị Lịm, tổng hợp oxit hỗn hợp cấu trúc nano CeO2-Mn2O3 /Bentonit và đánh giá khả năng hấp phụ amoni, asen, sắt, mangan thu được dung lượng hấp phụ As(III) là 0,63 gm/g và 2,87 mg/g amoni [7].

Việc loại bỏ và xử lý As(III) và amoni ra khỏi nguồn nước đảm bảo chất lượng nguồn nước tốt sức khỏe cho con người là việc làm cần thiết.Vì vậy, trong bài báo này tác giả nghiên cứu đưa CeO₂-Mn₂O₃ trên than hoạt tính thử nghiệm hấp phụ amoni và As (III).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và dụng cụ

Dung dịch $Mn(NO_3)_2$ 50% (Trung Quốc), Ce(NO₃)₄ 99,8% (Hàn Quốc), NH₄Cl 99,5% (Trung Quốc), Polyvinyl ancol (PVA) 99% (Đức), than hoạt tính 98,5% (Hàn Quốc).

Cốc chịu nhiệt 100 ml, 250 ml, bình định mức 25 ml, 50 ml, 100 ml, pipet, máy khuấy từ, máy đo quang phổ hấp phụ nguyên tử (AAS) Perkin Elmer Analyst 200 tại Viện Địa lý – Viện Hàn lâm Khoa học & Việt Nam , chén nung, tủ sấy, lò nung.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu CeO₂-Mn₂O₃ trên chất mang than hoạt tính: Cân một lượng PVA vào cốc 100 ml, thêm 30ml nước cất và khuấy liên tục trên máy khuấy từ cho đến khi tan hết PVA, thêm một lượng dung dịch muối kim loại Mn^{2+} , Ce⁴⁺ với tỷ lệ mol kim loại tối ưu nhất $Mn^{2+}/Ce^{4+} = 1/1$, nhiệt độ tạo gel là 80°C, tỷ lệ mol (Mn²⁺+Ce⁴⁺)/PVA = 1/3, pH 4. Dung dịch được khuấy cho đến khi gel trong suốt (có mầu vàng rơm) được tạo thành. Thêm một lượng than hoạt tính vào cốc khuấy đều bằng đũa thủy tinh, đem sấy khô ở 120°C. Sau đó đem nung ở 350°C trong vòng 2 giờ. Lượng phủ Ce-Mn lên trên than hoạt tính theo lý thuyết lượt là 8, 10, 12, 15 %.

2.3. Xác định hàm lượng, đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu

Hàm lượng Ce, Mn tẩm trên than hoạt tính được xác định bằng cách cân 1g mẫu (sau khi đã rửa sạch trên cột) tiến hành phá mẫu bằng HNO_3 đặc + H_2O_2 và đem phân tích.

Xác định Ce(IV) bằng phương pháp chuẩn độ với DTPA với chỉ thị asenazo.

Hàm lượng mangan được xác định bằng phương pháp đo hấp thụ nguyên tử trên máy Perkin Elmer Analyst 200 ở bước sóng 279,5nm tại Viện Địa lý – Viện Hàn lâm Khoa học & Việt Nam

Đánh giá khả năng hấp phụ amoni và As(III) từ dung dịch theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số đẳng nhiệt được xác định bằng phương pháp hồi quy. Mối tương quan các số liệu thực nghiệm giữa nồng độ amoni và asen còn lại trong dung dịch (C_f , mg/l) theo dung lượng hấp phụ bão hòa (q, mg/g) được xử lý trên phần mềm tính toán Table Curves.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir là đường mô tả sự phụ thuộc giữa dung lượng hấp phụ tại thời điểm vào nồng độ cần bằng của chất hấp phụ trong dung dịch (hay áp suất riêng phần trong pha khí) tại thời điểm đó. Phương trình Langmuir có dạng:

$$q = \frac{\text{Qmax. b. Cf}}{1 + \text{b. Cf}}$$

Trong đó:

 Q_{max} : Dung lượng hấp phụ cực đại trên bề mặt đơn lớp, (mg/g);

q: Dung lượng hấp phụ, (mg/g);

 b: Hằng số đẳng nhiệt của phương trình, (dm³/mg);

C_f: Nồng độ amoni và asen còn lại trong dung dịch, (mg/l).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu

3.1.1. Tổng hợp vật liệu CeO₂-Mn₂O₃ tẩm trên than hoạt tính

Vật liệu được tổng hợp đem đi rửa sạch phần CeO₂-Mn₂O₃ dư bằng nước cất. Vật liệu đem phân tích hàm lượng xeri và mangan được tẩm vào, kết quả nghiên cứu được đưa ra trong bảng 1.

Bång 1: Hàm	lượng xeri,	mangan	tâm	trên
	than hoạt t	ính		

% dung dịch tẩm	Hàm lượng xeri	Hàm lượng mangan	Hàm lượng xeri và mangan	Hiệu suất phủ
ban đầu	(%)	(%)	(%)	(%)
8	2,24	0,88	3,12	39
10	2,8	1,09	3,89	38,9
12	3,17	1,24	4,41	36,7
15	3,18	1,25	4,43	28,8

Kết quả phân tích hàm lượng xeri và mangan ngâm tẩm trên chất mang ở bảng 1 cho thấy ở hàm lượng mangan và xeri trên chất mang tăng dần theo chiều tăng phần trăm dung dịch ngâm tẩm ban đầu từ 8 đến 15 %. Khi phần trăm dung dịch ngâm tẩm ban đầu là 12 % và 15 % thì hàm lượng xeri và mangan trên chất mang tăng không đáng kể. Như vậy có thể thấy rằng ở phần trăm ngâm tẩm là 12 % hàm lượng mangan và xeri phủ trên chất mang đã đạt trạng thái bão hòa và theo lý thuyết 12 % tỷ lệ phủ thực đat được 4,41 %.

3.1.2. Kết quả hấp phụ Amoni, As(III) của vật liệu phủ trên chất mang

Khả năng hấp phụ asen và amoni của vật liệu tổng hợp phụ thuộc rất lớn vào hàm lượng $Mn_2O_3 - CeO_2$ trên nền chất mang. Khảo sát khả năng hấp phụ asen và amoni trên vật liệu đã ngâm tẩm ở các phần trăm ngâm tẩm khác nhau, để lựa chọn được phần trăm dung dịch ngâm tẩm ban đầu thích hợp để tổng hợp vật liệu $Mn_2O_3 - CeO_2$ trên nền than hoạt tính có dung lượng hấp phụ cao sẽ giúp giảm chi phí trong quá trình sản xuất vật liệu.

Bảng 2: Kết quả hấp phụ NH4⁺, As(III) của vật liêu ở các tỷ lê khác nhau

STT	Phần trăm phủ trên chất mang; (%)	Chất bị hấp phụ	Nồng độ bản đầu C ₀ (mg/l)	Nồng độ còn lại C _f (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q (mg/g)
1	1 0	$\mathrm{NH_4^+}$	25	20,6	0,89
1 0	0	As(III)	25	21,4	0,72
2	2 10	$\mathrm{NH_4}^+$	25	20,5	0,9
2		As(III)	25	21,3	0,75
3 12	$\mathrm{NH_4}^+$	25	19,8	1,05	
	12	As(III)	25	20,3	0,94
4	15	$\mathrm{NH_4^+}$	25	19,6	1,08
		As(III)	25	20,2	0,97

Kết quả hấp phụ amoni, As(III) của vật liệu CeO_2 - Mn_2O_3 phủ trên than hoạt tính ở các tỷ lệ 8, 10, 12 và 15 % trên bảng 2, thấy rằng tỷ lệ phủ CeO_2 - Mn_2O_3 lên trên than hoạt tính ở 8 % và 10 %, vật liệu có dung lượng hấp phụ amoni và As(III) thấp so với tỷ lệ phủ 12 % và 15 %. Ở tỷ lệ phủ 12 % và 15 % vật liệu lên trên than hoạt tính có dung lượng hấp phụ sấp xỉ bằng nhau, mặt khác từ bảng 1 cho kết quả phủ vật liệu lên trên than hoạt tính cao ở 12 %, khi tăng lên 15 % dung lượng hấp phụ amoni và As(III) tăng không đáng kể so với vật liệu phủ tên than

hoạt tính là 12 %, điều này có cho thấy vật liệu $Mn_2O_3 - CeO_2$ trên nền than hoạt tính đạt trạng thái bão hòa khi phần trăm ngâm tẩm là 12 %. Từ kết quả bảng 1 và bảng 2 cho kết quả phủ ở 12 % là cơ sở để lựa chọn mẫu phủ vật liệu lên trên than hoạt tính để nghiên cứu các điều kiện tiếp theo.

3.2. Kết quả hấp phụ, Amoni, As(III) của vật liệu tổng hợp

3.1.1. Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu CeO2-Mn2O3 tẩm trên than hoạt tính

a. Dung lương hấp phu cực đại amoni của vật liệu

Thí nghiệm hấp phụ được tiến hành với dung dịch có nồng độ ban đầu của amoni được thay đổi từ 1 mg/l đến 200 mg/l, được khuấy liên tục với 0,5 g vật liệu CeO_2 - Mn_2O_3 tẩm trên than hoạt tính có nồng độ trong dung dịch tẩm ban đầu là 12 % (CT12). Thời gian đạt cân bằng đối với NH_4^+ là 90 phút. Kết quả được nghiên cứu được đưa ra ở bảng 3.

Bảng 3: Dung lượng hấp phụ NH4 ⁺ của vật liệu
<i>CT12</i>

Nồng độ NH4 ⁺ ban đầu C _i (mg/l)	Nồng độ NH4 ⁺ còn lại C _f (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q (mg/g)	Nồng độ NH4 ⁺ ban đầu C _i (mg/l)
1	0,4	0,06	1
5	2,1	0,29	5
10	5,5	0,45	10
25	14,5	1,05	25
50	30,6	1,94	50
100	68,4	3,16	100
150	112,8	3,72	150
200	158,6	4,14	200

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ amoni trên vật liệu CT12 được xác định từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm bằng phần mềm tính toán Table Curve. Kết quả đưa ra trong hình 1.



Hình 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir NH4⁺ của vật liệu CT12

Dung lượng hấp phụ cực đại amoni của vật liệu CT12 là $Q_{max} = 4,10 \text{ mg/g}$, nghiên cứu này có dung lượng cao hơn 2,0 mg/g và 1,23 mg/g so với nghiên cứu cứu của tác giả Lưu Minh Đại và tác giả Dương Thị Lịm khi tẩm vật liệu CeO₂-Mn₂O₃ trên cat thach anh và bentonit có dung lượng hấp phụ cực đại lần lượt là Q_{max} là 2,10 mg/g và Q_{max} là 2,87 mg/g [6,7] . Đây là điều tuyệt vời trong việc tìm kiếm chế tạo vật liệu có dung lượng hấp phụ amoni cao. Nghiên cứu làm đa dạng các loại vật liệu có khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm trong môi trường nước ngầm nói riêng.

 b. Dung lương hấp phụ cực đại As(III) của vật liệu

Thí nghiệm hấp phụ được tiến hành, lấy nồng độ As(III) nằm trong dải 1 mg/l đến 200 mg/l. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với As(III) là 120 phút. Nồng độ asen trước và sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử, kết quả nghiên cứu được đưa ra trong bảng 4.

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ asen trên vật liệu CT12 được xác định từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm bằng phần mềm tính toán Table Curve. Kết quả đưa ra trong hình 2.

Nồng độ As(III) ban đầu C _i (mg/l)	Nồng độ As(III) còn lại C _f (mg/l)	Dung lượng hấp phụ q (mg/g)
1	0,5	0,05
5	2,8	0,22
10	6,2	0,38
25	15,6	0,94
50	34,8	1,52
100	76,6	2,34
150	122,2	2,78
200	171,0	2,90

Bảng 4. Dung lượng hấp phụ As(III) của vật liêu CT12





Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu CT12 đối với As(III) là 2,89 mg/g, dung lượng hấp phụ thu được đánh giá khả năng hấp phụ As(III) của vật liệu CT12 tốt hơn so với các vật liệu đã nghiên cứu của các tác giả [5,6,7], nghiên cứu này cho thêm một loại vật liệu có khả năng xử lý tốt As(III) nói riêng và ion kim loại nặng nói chung trong môi trường nước.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu nano hỗn hợp oxit CeO_2 - Mn_2O_3 tẩm trên chất mang than hoạt tính bằng phương pháp sol – gel sử dụng PVA với các điều kiện của phản ứng tạo gel như

sau: tỷ lệ mol kim loại tối ưu nhất $Mn^{2+}/Ce^{4+} = 1/1$, nhiệt độ tạo gel là 80°C, tỷ lệ mol $(Mn^{2+}+Ce^{4+})/PVA = 1/3$, pH 4.

Đã đánh giá khả năng hấp phụ amoni và As(III) của vật liệu $Mn_2O_3 - CeO_2$ trên nền than hoạt tính (kí hiệu CT12): dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với amoni là 4,10 mg/g và 2,89 mg/g đối với As(III).

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Liên hiệp các Hội Khoa học và Kỹ thuật Việt Nam trong Dự án số 106/HĐ-LHHVN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bùi Văn Mật và cộng sự (2007), Xử lý amoni bằng công nghệ vi sinh. Công ty kinh doanh nước sạch Hà Nội.

2. Dimitrios Delimaris, Theophilos Ioannides (2008). VOC oxidation over $MnOx - CeO_2$ catalysts prepared by a combustion method. Applied Catalysis B: Environmental, **84**. pp. 303 - 312.

3. Faical Larachi, Jerome Piere, Alain Adnot, Alain Bernis (2002). *Ce 3d XPS study of composite Ce_xMn_{1-x}O_{2-y} wet oxidation catalysts.* Applied Surface Science, **195**. pp. 236 – 250.

4. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức, Dương Thị Lịm (2010). Tổng hợp oxit hỗn hợp kích thước nanomet hệ LA(Ce)-Mn và đánh giá khả năng hấp phụ của chúng đối với amoni, asen, sắt, mangan. Hội nghị Khoa học kỷ niệm 35 năm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam-Hà Nội.

5. Phạm Ngọc Chức (2011). Tổng hợp oxit hỗn hợp hệ Mn-Fe kích thước nanomet ứng dụng để xử lý asen, sắt, mangan trong nước sinh hoạt. Báo cáo tổng kết đề tài Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

6. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Dương Thị Lịm (2011). Tổng hợp vật liệu ôxit hỗn hợp nano CeO₂-Mn₂O₃ phủ trên nền cát thạch anh và đánh giá khả năng hấp phụ đối với asen, amoni, sắt, mangan. Tạp chí Hóa học, **49(5AB)**, Tr. 22 - 26.

```
(xem tiếp tr.102)
```