

KHẢO SÁT HẤP PHỤ As(V) TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU ZEOLITE BIẾN TÍNH BẰNG Mn

• Bùi Văn Thắng^(*), Trần Thị Xuân Mai^(**)

Tóm tắt

Zeolite và zeolite biến tính bằng Mn (Mn/Zeolite) được sử dụng làm vật liệu để hấp phụ As(V) trong nước. Vật liệu Mn/Zeolite có khả năng hấp phụ As(V) tốt hơn zeolite chưa biến tính và ít chịu ảnh hưởng bởi pH của dung dịch. Động học hấp phụ As(V) trên vật liệu tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$). Dung lượng hấp phụ cực đại As(V) tính theo phương trình Langmuir trên Z-1.2 và MZ-2.5 là 7,96 và 18,64 mg/g.

Từ khóa: zeolite, zeolite biến tính, hấp phụ.

1. Mở đầu

Nước ngầm là nguồn cung cấp nước sinh hoạt chủ yếu ở nhiều quốc gia và vùng dân cư trên thế giới. Tình trạng ô nhiễm nước ngầm đang phổ biến ở nhiều khu vực đã ảnh hưởng rất lớn đến môi trường sống của con người. Sự có mặt của arsenic trong nước ngầm tại nhiều khu vực, nhất là vùng nông thôn tại Việt Nam đã và đang gây ra những nguy hại cho sức khỏe con người. Do cấu tạo địa chất, khai thác khoáng sản và sự bùng nổ dân số dẫn đến nước ngầm trong vùng Đồng bằng sông Hồng và Đồng bằng sông Cửu Long nằm trong tình trạng có mức ô nhiễm arsenic vượt quá tiêu chuẩn cho phép [4], [6].

Theo quy định của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) nồng độ arsenic trong nước uống phải nhỏ hơn 0,01 mg/l. Tại Việt Nam, trên 10% số giếng có hàm lượng arsenic lớn hơn 0,05 mg/l chiếm 69,4% số xã đã khảo sát ở Hà Nam, tại An Giang khoảng 20,19% giếng có hàm lượng arsenic trên 0,1 mg/l [4], [6]. Vì vậy việc phát triển những giải pháp nhằm loại bỏ arsenic khỏi nguồn nước nhằm cung cấp nước sinh hoạt an toàn và đảm bảo cho người dân từ nguồn nước ngầm là rất cần thiết.

Hiện nay, trên thế giới cũng như ở Việt Nam đang áp dụng nhiều phương pháp xử lý arsenic như: hấp phụ, trao đổi ion, kết tủa, lắng lọc, thẩm thấu ngược... và sử dụng những loại vật liệu mới để xử lý chúng [4], [5], [7]. Trong đó có nhiều công trình đã thành công trong việc sử dụng các vật liệu như đá ong và đá ong biến tính, nano carbon, than hoạt tính, MnO₂ kích thước nano, zeolite và zeolite biến tính... để xử lý arsenic [3], [7]. Trong đó, phương pháp hấp phụ

đang được sử dụng rộng rãi vì tính đơn giản, kinh tế và hiệu quả của nó.

Trong số này, zeolite là loại khoáng aluminosilicate của một số kim loại có công thức chung: $Me_{2/x}O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$. Trong đó: Me là kim loại kiềm như Na, K (khi $x = 1$) hoặc kim loại kiềm thổ như Ca, Mg (khi $x = 2$). Zeolite có thể gặp trong tự nhiên hoặc được điều chế nhân tạo [1], [8]. Zeolite có thể được điều chế trực tiếp từ các nguồn nguyên liệu tự nhiên như kaolin, bentonite, tro bay, tro trấu... Zeolite thường dùng làm chất hấp phụ để xử lý kim loại nặng, amoni... trong nước và nước thải. Trong một số nghiên cứu gần đây, phương pháp xử lý arsenic bằng hấp phụ sử dụng các loại quặng tự nhiên chứa Mn cũng được nghiên cứu [3], [5], [9]. Vì vậy việc kết hợp Mn vào vật liệu zeolite để thành vật liệu có khả năng hấp phụ tốt arsenic trong nước là cần thiết.

Trong bài báo này, chúng tôi điều chế vật liệu zeolite biến tính bằng Mn và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ arsenic như thời gian, nhiệt độ, pH dung dịch và lượng chất hấp phụ.

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu

Zeolite nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu này được điều chế từ tro bay Phả Lại với tỷ lệ NaOH/tro bay, thời gian và nhiệt độ kết tinh lần lượt là 1/2; 6 giờ và 90°C, nó phù hợp để điều chế loại zeolite X [8] và được ký hiệu mẫu Z-1.2. Các hóa chất MnCl₂·4H₂O (Trung Quốc), dung dịch chuẩn H₃AsO₄ 100 mg/l (Merck, Đức) và một số tác nhân cần thiết khác là hóa chất sạch phân tích.

2.2. Điều chế vật liệu Mn/Zeolite

Quá trình điều chế vật liệu Mn/Zeolite được tiến hành như sau: trộn 5 gam zeolite với 5 ml MnCl₂ có nồng độ thay đổi (1,0; 1,5; 2,0; 2,5 và

^(*) Trường Đại học Đồng Tháp.

^(**) Học viên cao học, Trường Đại học Đồng Tháp.

3,0 M) và 1 ml NaOH 0,5 M; tiếp tục đun nóng hỗn hợp ở 150°C trong chén nung trong 5 giờ. Sau đó, chất hấp phụ được nung ở 500°C trong 3 giờ, làm lạnh đến nhiệt độ phòng và rửa vài lần với nước cất để loại bỏ một số ion dư, thu được vật liệu MZ-x.

2.3. Phương pháp xác định thành phần pha tinh thể của vật liệu

Xác định đỉnh phổ đặc trưng của vật liệu Mn/Zeolite bằng phổ XRD trên máy D8 Advance-Bruker (Đức) sử dụng bức xạ Cu-K α , hiệu điện thế 40 kV, 300 mA, quét từ 5-50°.

2.4. Khảo sát hấp phụ As(V)

Quá trình hấp phụ được tiến hành trong bể điều nhiệt với tốc độ khuấy 300 vòng/phút với 100 ml dung dịch As(V) có nồng độ xác định được pha từ dung dịch chuẩn 100 mg/l. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như thời gian hấp phụ, pH dung dịch, nhiệt độ, lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ As(V) của Mn/Zeolite. Sau khi hấp phụ tại các khoảng thời gian xác định, lọc dung dịch qua giấy lọc (0,45 μ m) và phân tích nồng độ As(V) còn lại bằng ICP-MS.

Dung lượng hấp phụ (q_t) được tính từ công thức (1):

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

Trong đó, C_0 và C_t (mg/l) là nồng độ ban đầu và ở thời điểm t (phút); V là thể tích dung dịch (lít), m là khối lượng chất hấp phụ (gam).

Một số mô hình động học thường được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ As(V) trên zeolite và zeolite biến tính là mô hình động học biểu kiến bậc 1 (2), mô hình động học biểu kiến bậc 2 (3), mô hình Elovich (4) và mô hình động học khuếch tán giữa các hạt (5) [3], [5] lần lượt là:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}; \quad (3)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t; \quad (4)$$

$$\ln q_t = \ln k_D + 0,5 \ln t. \quad (5)$$

Trong đó: q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và tại thời điểm t (mg/g), k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1 (l/giây), k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 2

(g/mg.giây); α là tốc độ hấp phụ ban đầu (mg/g.giây), β là hằng số khử hấp phụ (g/mg) trong bất kỳ thí nghiệm nào; k_D là hệ số khuếch tán (mg.g⁻¹.phút^{-1/2}).

Đường đẳng nhiệt Freundlich được sử dụng rộng rãi để mô tả quá trình hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ không đồng nhất về số lượng và năng lượng hấp phụ. Dạng tuyến tính được biểu diễn như sau (6):

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e. \quad (6)$$

Trong đó, q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), C_e là nồng độ hấp phụ cân bằng (mg/l), K_F (l/g) và $1/n$ là các hằng số Freundlich. K_F (mg/g)(l/g)^{1/n} và $1/n$ có thể được tính toán lần lượt từ độ dốc và giao điểm với trục tung của đồ thị biểu diễn quan hệ $\ln q_e$ theo $\ln C_e$.

Đẳng nhiệt Langmuir dựa trên giả thuyết sự hấp phụ là đơn lớp, nghĩa là các chất bị hấp phụ hình thành một lớp đơn phân tử và tất cả các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất. Dạng tuyến tính được biểu diễn như sau (7):

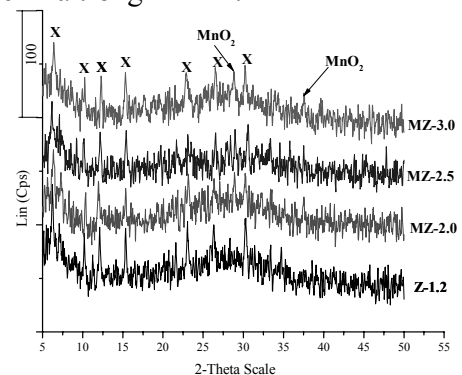
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}. \quad (7)$$

Trong đó, q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g), C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l), K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (l/mg) đặc trưng cho ái lực của tâm hấp phụ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Điều chế Mn/Zeolite

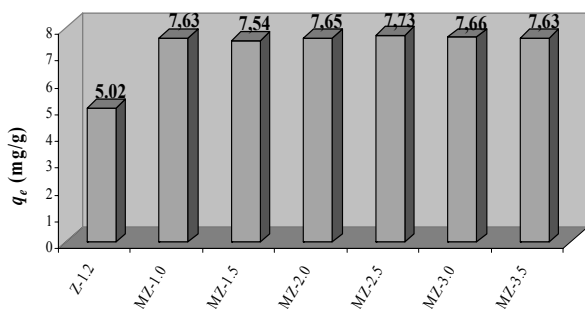
Kết quả phân tích XRD của mẫu Z-1.2 biến tính bằng mangan ở nồng độ khác nhau được chỉ ra trong Hình 1.



Hình 1. Giảm đồ XRD của mẫu Z-1.2 và MZ-x điều chế ở nồng độ Mn khác nhau

Từ Hình 1 cho thấy, mẫu MZ điều chế với nồng độ Mn khác nhau có cấu trúc tinh thể tương tự như sản phẩm zeolite ban đầu với các đỉnh phổ đặc trưng ở $2\theta = 6,21; 10,22; 12,14; 15,45; 23,07; 26,32$ và $30,27^\circ$. Tuy nhiên, trên phổ các mẫu MZ xuất hiện 2 đỉnh phổ mới đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của MnO_2 ở $2\theta = 28,9$ và $37,5^\circ$. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu vật liệu MnO_2 biến tính zeolite [3]. Trong quá trình biến tính nung ở nhiệt độ cao thì sự hình thành và duy trì thành pha tinh thể và tinh thể nano trong mẫu là khó. Sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của các mẫu MZ là chưa rõ ràng, điều này có thể là do phân tử mangan oxide tồn tại ở dạng vi tinh thể hoặc dạng vô định hình phân tán trên bề mặt zeolite. Trong mẫu MZ-3.0 với hàm lượng mangan cao cho thấy cường độ đỉnh nhiễu xạ vẫn thấp hơn rất nhiều so với mẫu MnO_2 đơn tinh thể [9]. Điều này cho thấy, phân tử MnO_2 đã phân tán trên bề mặt của zeolite làm giảm thành phần pha của tinh thể MZ thể hiện qua cường độ đỉnh phổ đặc trưng của zeolite X trong mẫu MZ thấp hơn mẫu Z-1.2.

Để đánh giá sơ bộ khả năng hấp phụ As(V) trên vật liệu điều chế được khảo sát với điều kiện: nồng độ As(V) là 20 mg/l; lượng chất hấp phụ 2 g/l, pH 6; tốc độ khuấy 300 vòng/phút; thời gian phản ứng 2 giờ; ở nhiệt độ $30^\circ C$. Kết quả khảo sát dung lượng hấp phụ As(V) trên vật liệu Z-1.2 và MZ được chỉ ra trong Hình 2 cho thấy, mẫu MZ biến tính với hàm lượng mangan khác nhau có dung lượng hấp phụ gần như tương đương nhau. Trong đó mẫu MZ-2.5 có khả năng hấp phụ As(V) cao nhất với $q_e = 7,73$ mg/g, do vậy, mẫu MZ-2.5 được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

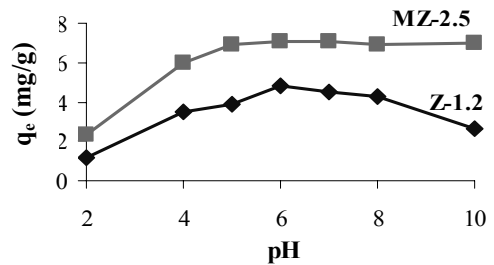


Hình 2. Dung lượng hấp phụ (q_e) As trên vật liệu Z-1.2 và MZ

3.2. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu

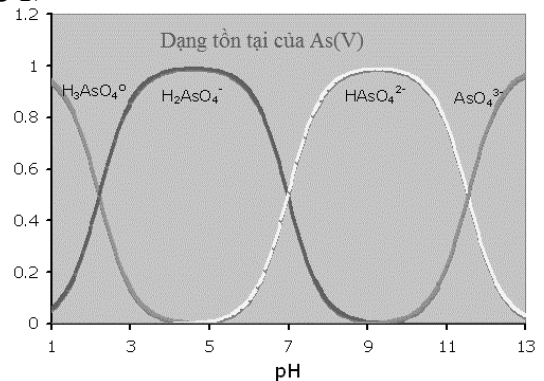
3.2.1. Ảnh hưởng của pH và đề nghị cơ chế

Dung lượng hấp phụ As(V) trên vật liệu Z-1.2 và MZ-2.5 được chỉ trong Hình 3 cho thấy rằng, trong môi trường acid khả năng hấp phụ As(V) của Z-1.2 tăng dần và đạt giá trị cực đại ở pH = 6 ($q_e = 4,80$ mg/g), tương ứng với phần trăm loại bỏ là 9,59%. Trong khoảng pH từ 7 đến 10 thì khả năng hấp phụ As(V) của Z-1.2 giảm dần. Tại pH = 10, giá trị $q_e = 2,64$ mg/g, tương ứng với phần trăm hấp phụ là 5,27%.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ As(V) của Z-1.2 và MZ-2.5

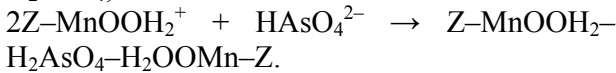
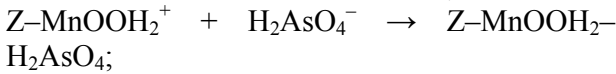
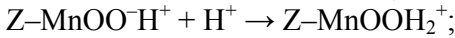
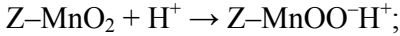
Trong Hình 3 cũng cho thấy, mẫu MZ-2.5 ít chịu ảnh hưởng bởi pH của dung dịch. Trong môi trường acid, nồng độ As(V) hấp phụ bởi MZ-2.5 cao gần gấp đôi so với mẫu Z-1.2 trong cùng điều kiện pH. Trong khoảng pH từ 5 đến 10, dung lượng hấp phụ thay đổi không đáng kể (pH = 5, $q_e = 6,94$ mg/g và pH = 10, $q_e = 6,96$ mg/g).



Hình 4. Các dạng tồn tại của As(V) theo pH dung dịch [3]

Quan sát các dạng tồn tại của As(V) theo pH dung dịch chỉ ra trong Hình 4 cho thấy, As(V) tồn tại chủ yếu dạng H_3AsO_4 (pH = 0–2), $H_2AsO_4^-$ (pH = 2–6), $HAsO_4^{2-}$ (pH = 6–9) và AsO_4^{3-} (pH = 12–14). Hơn nữa, theo nghiên cứu của một số tác giả [2], [3] cho thấy, quá trình hấp

phụ xảy ra do sự tạo phức giữa ion trong dung dịch và nhóm chức trên bề mặt vật liệu MZ. Cơ chế hấp phụ As(V) trong dung dịch bằng Mn/Zeolite có thể được xác định bằng các quá trình xảy ra như sau:



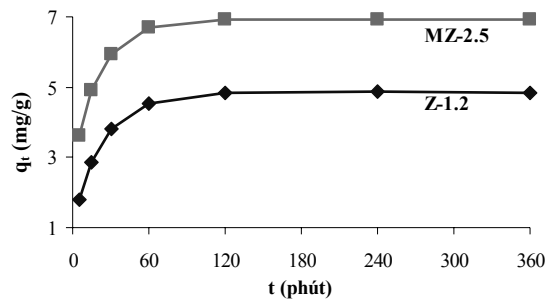
Trong môi trường acid, dạng tồn tại chủ yếu của As(V) trong dung dịch là $H_2AsO_4^-$ (do $HAsO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2AsO_4^-$) như chỉ ra trong Hình 4. Khi đó tỷ lệ mol phản ứng giữa As(V) và Mn/Zeolite là 1:1. Vì ở pH thấp phù hợp cho sự proton hoá bề mặt của chất hấp phụ dẫn đến làm tăng điện tích dương và tăng cường lực hút giữa bề mặt chất hấp phụ và As(V) làm cho dung lượng hấp phụ tăng.

Trong môi trường kiềm, dạng tồn tại chủ yếu của As(V) trong dung dịch là $HAsO_4^{2-}$ (Hình 4), khi đó tỷ lệ mol của chất hấp phụ và As(V) là 2:1. Ở pH cao không thích hợp cho sự proton hoá và bề mặt mang điện tích âm, làm tăng tương tác đẩy giữa các anion trong dung dịch và trên bề mặt vật liệu dẫn đến dung lượng hấp phụ giảm [9].

Trong Hình 3 cũng cho thấy, dung lượng hấp phụ của MZ ít phụ thuộc vào pH dung dịch. Theo tác giả Camachoa [3] cho rằng, quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu MZ xảy ra theo 2 cơ chế: (i) trao đổi ion giữa ion arsenat trong dung dịch và ion chloride trên bề mặt vật liệu trong thời gian đầu; (ii) phản ứng tạo phức giữa ion arsenat trong dung dịch và nhóm chức bề mặt vật liệu. Có thể nhận thấy rằng, trong khoảng pH từ 5–10, phần trăm loại bỏ As(V) trong dung dịch của mẫu MZ thay đổi không đáng kể (pH = 5; $q_e = 6,94$ mg/g và pH = 10; $q_e = 6,96$ mg/g). Đây cũng chính là ưu điểm nổi bật của vật liệu MZ so với vật liệu mang MnO_2 khác và các hệ khoáng biến tính đã nghiên cứu trước đây như hệ sắt biến tính zeolite, hệ Fe–Mn, than hoạt tính phụ thuộc rất lớn vào pH dung dịch [3], [7], [9]. Như vậy, điều kiện pH = 6 được lựa chọn cho nghiên cứu tiếp theo.

3.4.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ As(V) trên mẫu Z-1.2 và MZ-2.5 được trình bày trong Hình 5.



Hình 5. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ As(V) của Z-1.2 và MZ-2.5 theo thời gian

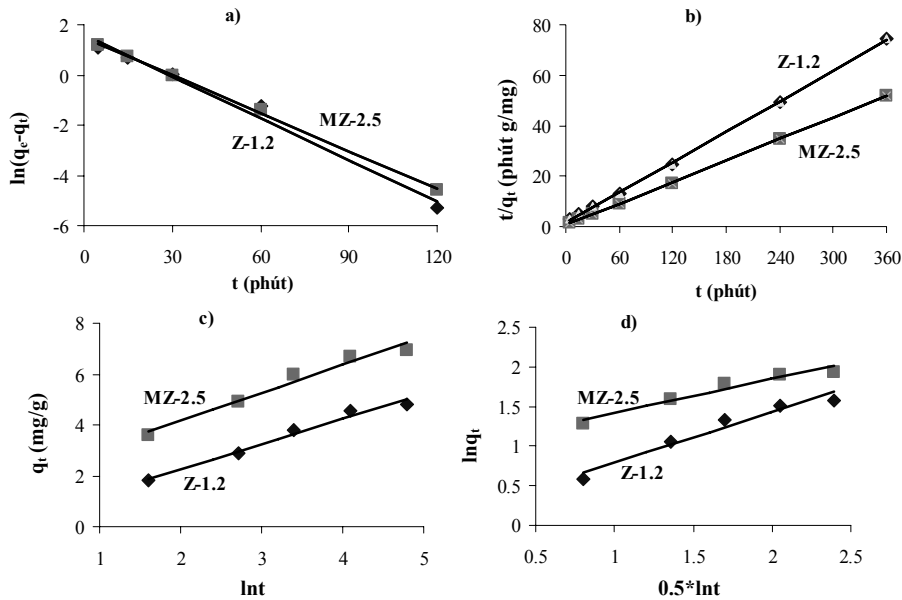
Từ kết quả trình bày trong Hình 5 cho thấy, quá trình hấp phụ As(V) trên Z-1.2 và MZ-2.5 xảy ra nhanh trong thời gian 60 phút đầu, sau đó giảm dần khi thời gian tăng và đạt cân bằng sau 120 phút. Zeolite chưa biến tính có khả năng hấp phụ As(V) thấp hơn mẫu Mn/Zeolite. Điều này cho thấy rằng, khi zeolite biến tính bằng Mn làm tăng số lượng tâm hấp phụ As(V) trong dung dịch, dẫn đến dung lượng hấp phụ tăng.

Đồ thị tuyến tính theo các mô hình: động học biểu kiến bậc 1 (2); động học biểu kiến bậc 2 (3), Elovich (3) và động học khuếch tán giữa các hạt (5) được trình bày trong Hình 6 và tính toán các tham số trong Hình 6 được trình bày trong Bảng 1.

Từ kết quả chỉ ra trong Bảng 1 cho thấy, phương trình động học biểu kiến bậc 2 mô tả quy luật động học hấp phụ As(V) trên vật liệu Z-1.2 và MZ-2.5 ở 30°C tốt hơn các mô hình động học khác với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu động học hấp phụ As(V) trên zeolite và zeolite biến tính của một số tác giả [2], [3], [5]. Hệ số tương quan (R^2) trong mô hình động học biểu kiến bậc 1 của mẫu Z-1.2 và MZ-2.5 là thấp hơn mô hình động học biểu kiến bậc 2. Giá trị q_e tính toán theo lý thuyết từ phương trình động học biểu kiến bậc 1 là không phù hợp với giá trị thực nghiệm, đặc biệt là trong mẫu MZ-2.5. Dựa vào hệ số tương quan và giá trị q_e tính toán theo lý thuyết và thực nghiệm tính theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 là phù hợp hơn các phương trình động học khác.

Như đã đề cập trong Bảng 1 cho thấy, thông số α là tốc độ hấp phụ ban đầu trong mô hình Elovich cho thấy tốc độ hấp phụ xảy ra nhanh

trong khoảng 60 phút đầu của vật liệu zeolite biến tính, kết quả này phù hợp với đồ thị chỉ ra trong Hình 5.



Hình 6. Động học hấp phụ As(V) của Z-1.2 và MZ-2.5: a) Dạng tuyến tính của phương trình động học biểu kiến bậc 1; b) Dạng tuyến tính của phương trình động học biểu kiến bậc 2; c) Dạng tuyến tính của phương trình Elovich và d) Dạng tuyến tính phương trình động học khuếch tán giữa các hạt

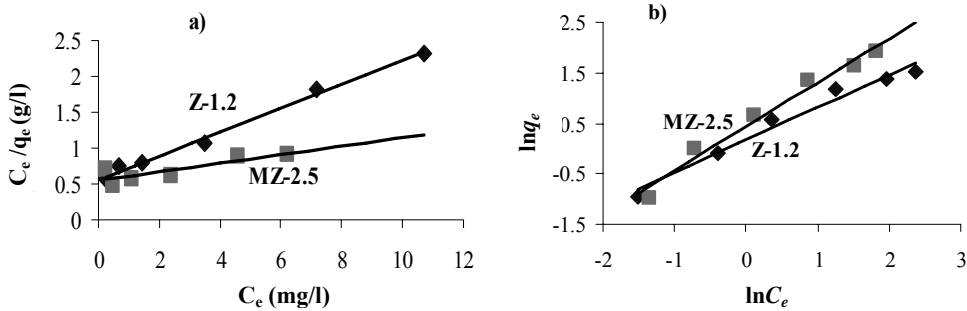
Bảng 1. Các tham số động học hấp phụ As(V) của Z-1.2 và MZ-2.5

Mẫu	Mô hình động học biểu kiến bậc 1: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$				
	Phương trình	k_1 (phút ⁻¹)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g) (lý thuyết)	R^2
Z-1.2	$y = 1,4996 - 0,0504x$	0,0504	4,48	4,83	0,9988
MZ-2.5	$y = 1,6110 - 0,0556x$	0,0556	5,01	6,95	0,9865
	Mô hình động học biểu kiến bậc 2: $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{kq_e^2}$				
	Phương trình	k_2 (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	q_e (mg/g) (lý thuyết)	R^2
Z-1.2	$y = 0,2003x + 1,6172$	0,0248	4,99	4,83	0,9996
MZ-2.5	$y = 0,1423x + 0,6249$	0,0324	7,07	6,95	0,9998
	Mô hình Elovich: $q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$				
	Phương trình	α (mg/g.phút)	β (g/mg)	R^2	
Z-1.2	$y = 1,0012x + 0,2429$	1,2761	0,9988	0,9811	
MZ-2.5	$y = 1,0989x + 1,9765$	6,6388	0,9100	0,9712	
	Mô hình động học khuếch tán: $\ln q_t = \ln k_D + 0.5 \ln t$				
	Phương trình		k_D	R^2	
Z-1.2	$y = 0,6396x + 0,1509$		4,4799	0,9521	
MZ-2.5	$y = 0,4245x + 0,9956$		5,0078	0,9496	

3.4.3. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên vật liệu zeolite và zeolite biến tính [2], [3] thường mô tả theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir và

Freundlich. Đồ thị tuyến tính theo phương trình Langmuir (6) và Freundlich (7) được trình bày trong Hình 7 và tính toán các tham số chỉ ra trong Bảng 2.



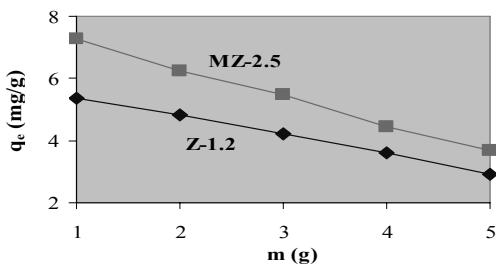
Hình 7. Dạng tuyến tính theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ As(V) trên Z-1.2 và MZ-2.5

Bảng 2. Các tham số phương trình Langmuir và Freundlich của quá trình hấp phụ As(V) trên Z-1.2 và MZ-2.5

Mẫu	Langmuir: $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$			Freundlich: $\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F$		
	K_L (l/mg)	q_m (mg/g)	R^2	$1/n$	K_F (l/g)	R^2
Z-1.2	0,2223	7,96	0,9926	0,6444	1,1859	0,9726
MZ-2.5	0,1087	16,84	0,7344	0,8714	1,5465	0,9733

Theo L. M. Camachoa và cộng sự [3], đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên zeolite và zeolite biến tính phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir; nhưng kết quả trong Bảng 2 cho thấy, nó không phù hợp với dữ kiện thực nghiệm hấp phụ As(V) bởi vật liệu MZ-2.5 ($R^2 = 0,73$). Điều này phù hợp với nghiên cứu của Payne [7] đã báo cáo rằng, sự hấp phụ arsenat bằng sắt biến tính than hoạt tính và zeolite phù hợp tốt với mô hình Freundlich. Trong Bảng 2 cho thấy, hằng số Freundlich K_F của MZ-2.5 là lớn hơn, cho biết zeolite biến tính có khả năng hấp phụ tốt hơn chưa biến tính. Giá trị n là lớn hơn cho cả Z-1.2 và MZ-2.5 cho thấy sự liên kết mạnh với các tâm hấp phụ. Hệ số tương quan (R^2) của đẳng nhiệt Freundlich đối với MZ-2.5 là thấp hơn giá trị R^2 của Z-1.2. Từ kết quả này cho thấy, vật liệu MZ có bề mặt không đồng nhất.

3.4.4. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ/thể tích dung dịch chứa chất bị hấp phụ



Hình 8. Dung lượng hấp phụ As(V) của Z-1.2 và MZ-2.5 theo lượng chất hấp phụ

Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ As(V) trong nước bằng vật liệu Z-1.2 và MZ-2.5 được thực hiện với nồng độ As(V) là 20 mg/l, lượng chất hấp phụ là 1; 2; 3; 4 và 5 g/l, pH = 6, nhiệt độ 30°C, tốc độ khuấy 300 vòng/phút trong thời gian 2 giờ. Lượng As(V) hấp phụ tính từ phương trình (1) và sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào lượng chất hấp phụ được trình bày trong Hình 8.

Từ kết quả chỉ ra trong Hình 8 cho thấy, khi lượng chất hấp phụ tăng thì lượng As(V) hấp phụ trên đơn vị khối lượng sẽ giảm (q_e). Điều này có thể giải thích như sau: khi lượng chất hấp phụ nhỏ, As(V) trong dung dịch dễ dàng tiếp cận các tâm hoạt động của chất hấp phụ và kết quả cho giá trị q_e cao. Khi lượng chất hấp phụ tăng, tương ứng với sự gia tăng lượng chất hấp phụ trên đơn vị khối lượng dẫn đến As(V) trong dung dịch tiếp cận các tâm hấp phụ khó khăn hơn do tình trạng quá tải của các hạt zeolite.

4. Kết luận

Kết quả thu được trong nghiên cứu này cho thấy, vật liệu Mn biến tính zeolite có khả năng hấp phụ As tốt hơn vật liệu zeolite và ít chịu ảnh hưởng bởi pH của dung dịch. Đây chính là điểm nổi bật của vật liệu Mn biến tính zeolite so với một số loại vật liệu mang Mn khác. Quá trình hấp phụ As(V) trên vật liệu MZ có thể xảy ra theo 2 cơ chế sau: cơ chế trao đổi ion giữa ion

arsenat trong dung dịch với ion chloride trên bề mặt vật liệu và cơ chế tạo phức giữa ion arsenat trong dung dịch và nhóm chức bề mặt vật liệu. Động học hấp phụ As(V) trên vật liệu tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$). Dung lượng hấp phụ As(V) cực đại tính theo phương trình Langmuir của Z-1.2 và MZ-2.5 là 7,96 và 18,64 mg/g.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Hà Thị Lan Anh, Nguyễn Quốc Đạt, Tạ Ngọc Đôn (2008), “Nghiên cứu tách loại As trong nước bằng zeolit NaX được tổng hợp từ cao lanh Phú Thọ”, *Hoá học & Ứng dụng*, (số 2(74)), tr. 25-26.
- [2]. J. M. Barrón, A. J. Azuara, R. L. Ramos, Ma. S. B. Mendoza, R. Ma. G. Coronado, L. F. Rubio, J. M. M. Rosales (2007), “Adsorption of arsenic(V) from a water solution onto a surfactant-modified zeolite”, *Adsorption*, (17), p. 489-496.
- [3]. L. M. Camacho, R. R. Parra, S. Deng (2011), “Arsenic removal from groundwater by MnO₂-modified natural clinoptilolite zeolite: Effects of pH and initial feed concentration”, *Journal of Hazardous Materials*, (189), p. 286-293.
- [4]. Vi Thị Mai Hương, Đặng Thị Kim Vinh, Nguyễn Thị Quỳnh, Nguyễn Thị Bích Ngọc (2011), “Bước đầu nghiên cứu ảnh hưởng của sự ô nhiễm Asen đối với sức khoẻ người dân xã Hà Thượng - Đại Từ - Thái Nguyên”, *Tạp chí Khoa học & Công nghệ*, (số 99), tr. 133-138.
- [5]. M. J. Jiménez, M. T. Olguín, Ch. Fall, A. Colín (2011), “Adsorption capacity of iron- or iron-manganese-modified zeolite-rich tuffs for As(III) and As(V) water pollutants”, *Applied Clay Science*, (54), p. 206-216.
- [6]. Nguyễn Việt Kỳ (2009), “Tình hình ô nhiễm Arsen ở Đồng bằng sông Cửu Long”, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, tập 12 (số 05), tr. 101-112.
- [7]. K. B. Payne, T. M. A. Fattah (2005), “Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: Effects of pH, temperature, and ionic strength”, *Journal of Environmental Science and Health*, (40), p. 723-749.
- [8]. Bùi Văn Thắng, Nguyễn Hữu Nghi, Trần Thị Xuân Mai (2015), “Điều chế và tính chất của zeolit từ tro bay”, *Tạp chí Hóa học*, tập 53 (số 3e), tr. 479-482.
- [9]. G. Zhang, J. Qu, H. Liu, R. Liu, R. Wu (2007), “Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal”, *Water research*, (41), p. 1921-1928.

INVESTIGATING THE As(V) IONS REMOVAL IN AQUEOUS SOLUTION USING Mn-MODIFIED ZEOLITE MATERIAL

Summary

The unmodified and Mn-modified zeolites were used as material to explore As(V) removal in water. The removal efficiency by the modified zeolite was better than that of the unmodified zeolite, and also the Mn-modified was little affected by pH range. This As(V) removal rate fits the pseudo-second-order kinetic model with a high correlation coefficient ($R^2 > 0.99$). The maximal removal capacity based on the Z-1.2 and MZ-2.5 Langmuir was 7.96 and 18.64 mg/g, respectively.

Keywords: zeolite, unmodified zeolite, removal.

Ngày nhận bài: 23/12/2016; Ngày nhận lại: 23/12/2017; Ngày duyệt đăng: 10/02/2017.