

Nghiên cứu cố định Zr(IV) nồng độ thấp trên than hoạt tính theo phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH_3 để hấp phụ arsen trong nước

Đỗ Quang Trung¹, Nguyễn Văn Nội¹, Phạm Thị Vân¹, Đào Thị Phương Thảo^{2*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa Lý kỹ thuật, Học viện Kỹ thuật Quân sự

Ngày nhận bài 27.10.2014, ngày chuyển phản biện 30.10.2014, ngày nhận phản biện 25.11.2014, ngày chấp nhận đăng 1.12.2014

Vật liệu hấp phụ Zr(IV) cố định trên than hoạt tính để loại bỏ arsen trong nước có diện tích bề mặt riêng lớn (766,922 m^2/g), độ bền cao đã được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt trong môi trường NH_3 . Ảnh hưởng của các điều kiện thủy nhiệt như thời gian, nhiệt độ, nồng độ NH_3 , hàm lượng Zr(IV) đã được nghiên cứu. Tải trọng hấp phụ lớn nhất của vật liệu là 10,98 mg/g . Các đặc tính của vật liệu được đánh giá bằng các phép đo phổ nhiễu xạ tia X, phân tích nhiệt TGA, phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ BET, phương pháp phân tích phổ tán xạ năng lượng EDS.

Từ khóa: amoniac, arsen, than hoạt tính, thủy nhiệt, zirconi.

Chỉ số phân loại 1.4

INVESTIGATION OF THE IMMOBILIZATION OF Zr(IV) AT LOW CONCENTRATION ON ACTIVATED CARBON BY THE HYDROTHERMAL METHOD WITH NH_3 MEDIUM FOR THE ADSORPTION OF ARSENIC IN WATER

Summary

The adsorbent Zr(IV) immobilized on activated carbon for the removal of As(III) in water with large surface area and high thermal stability has been synthesized by the hydrothermal method in NH_3 medium. The obtained material has the specific surface area of 766.922 m^2/g . The effects of different factors in the hydrothermal process such as temperature, time, the concentration of NH_3 , the concentration of Zr(IV) have been studied. The maximum adsorption capacity of the material has been 10.98 mg/g . The characteristics of the material have been tested by X-ray diffraction (XRD), adsorption - desorption N_2 -isotherms (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

Keywords: activated carbon, ammonia, arsenic, hydrothermal, zirconium.

Classification number 1.4

Mở đầu

Trong thời gian gần đây, việc nghiên cứu xử lý arsen trong nước là một trong những vấn đề rất được quan tâm. Sự có mặt của arsen trong nước là do quá trình tự nhiên, các phản ứng hóa học, hoạt động sinh hóa, sự cháy nhiên liệu, núi lửa, đào vàng, phân bón... và các hoạt động của con người [1, 2]. Arsen tồn tại ở dạng As(III), As(V) phụ thuộc vào pH và các điều kiện oxy hóa khử. As(III) độc hơn As(V) vì As(III) tạo liên kết đơn và có ái lực cao hơn với các nhóm sunfhydryl, có phản ứng với nhiều loại protein và ngăn cản hoạt tính của chúng. As(III) bền hơn As(V) vì cấu hình electron của nó. Arsen gây ung thư da, phổi... Do độc tính của arsen mà Tổ chức Y tế thế giới (WHO), Tổ chức Bảo vệ môi trường của Mỹ (US-EPA) và Trung tâm Kiểm soát ô nhiễm đã đưa ra mức độ giới hạn của arsen trong nước là 0,01-0,05 mg/l [3]. Để xử lý arsen có rất nhiều phương pháp (như hấp phụ, đông kết tủa, cộng kết, trao đổi ion và oxy hóa khử) đã được công bố. Trong số các phương pháp đó, hấp phụ là phương pháp lý tưởng. Các hợp chất Zr(IV) có khả năng hấp phụ arsen tốt nhưng

*Tác giả chính: email: thaodpa@gmail.com

để giảm giá thành vật liệu và tăng diện tích bề mặt hấp phụ mà không phá vỡ cấu trúc của vật liệu, chúng tôi đã nghiên cứu cố định Zr(IV) trên chất mang là than hoạt tính theo phương pháp thủy nhiệt trong dung dịch NH_3 để xử lý asen trong nước. Nghiên cứu đã lựa chọn than hoạt tính làm chất mang để cố định Zr(IV), bởi than hoạt tính có diện tích bề mặt hấp phụ lớn, làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu, giá thành rẻ, dễ sử dụng và thân thiện với môi trường. Mặt khác, nghiên cứu cũng chọn phương pháp thủy nhiệt để điều chế vật liệu, vì phương pháp này có tốc độ tăng thể tích nhiệt lớn, tốc độ phản ứng tăng nhanh, tạo được hệ dung dịch phản ứng đồng nhất, giữ được cấu trúc tinh thể của vật liệu không bị phá vỡ, khả năng tái sinh vật liệu cao [4, 5].

Thực nghiệm

Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, As_2O_3 , dung dịch H_2SO_4 98%, dung dịch HNO_3 63%, dung dịch NH_3 28%, dung dịch HCl 37%, cồn 96°, SnCl_2 ... tinh khiết phân tích (Merck), than hoạt tính Trà Bắc.

Hàm lượng Zr và cấu trúc bề mặt vật liệu được xác định bằng phân tích tán xạ 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 đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

Tổng hợp vật liệu than hoạt tính có gắn zircon

Than hoạt tính có kích thước 1-1,5 mm, trước khi dùng được hoạt hóa bằng cách: ngâm rửa bằng nước cất đun sôi trong 3 h. Sau đó đun tiếp trong dung dịch HNO_3 63% trong 3 h rồi ngâm trong 24 h để làm tăng thể tích và đường kính lỗ xốp của than, tăng khả năng gắn kết Zr(IV). Than sau khi hoạt hóa được rửa sạch về môi trường pH=7 và đem sấy khô (ký hiệu AC).

Chuẩn bị các mẫu như bảng 1, rồi đem lã các mẫu trong 5 h. Sau 5 h thêm vào mỗi mẫu dung dịch NH_3 3M. Điều chỉnh dung dịch đạt pH=4 để kết tủa lớn nhất [6] và tiến hành thủy nhiệt ở 150°C trong 10 h.

Bảng 1: chuẩn bị các mẫu vật liệu

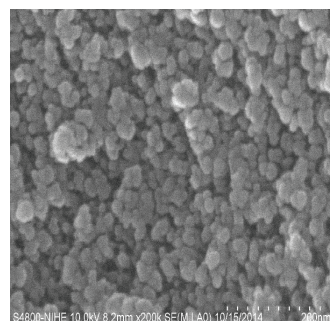
Mẫu	AC-N ₁	AC-N ₂	AC-N ₃	AC-N ₄	AC-N ₅	AC-N ₆
	10 g AC	10 g AC	10 g AC	10 g AC	10 g AC	10 g AC
Dung dịch Zr(IV) 0,008M	40 ml	80 ml	120 ml	160 ml	200 ml	240 ml
% Zr	0,291%	0,58%	0,868%	1,154%	1,439%	1,27%

Kết quả và thảo luận

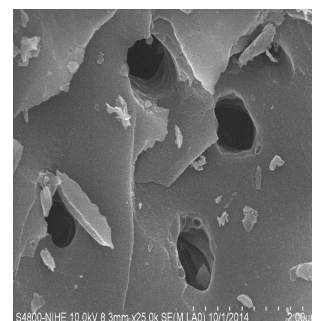
Đặc tính của vật liệu AC-Zr(IV)

Chúng tôi khảo sát đặc tính của vật liệu thủy nhiệt ở 150°C, trong 10 h với nồng độ NH_3 3M và phần trăm Zr(IV) có trong vật liệu 1,439% (ký hiệu AC-N₅) để kiểm tra các đặc trưng của vật liệu.

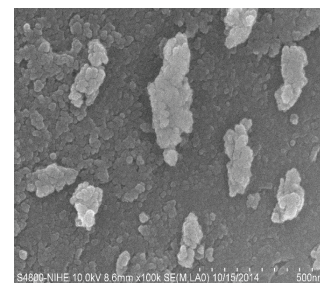
Kết quả chụp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS):



Hình 1: bề mặt của vật liệu AC-N₅

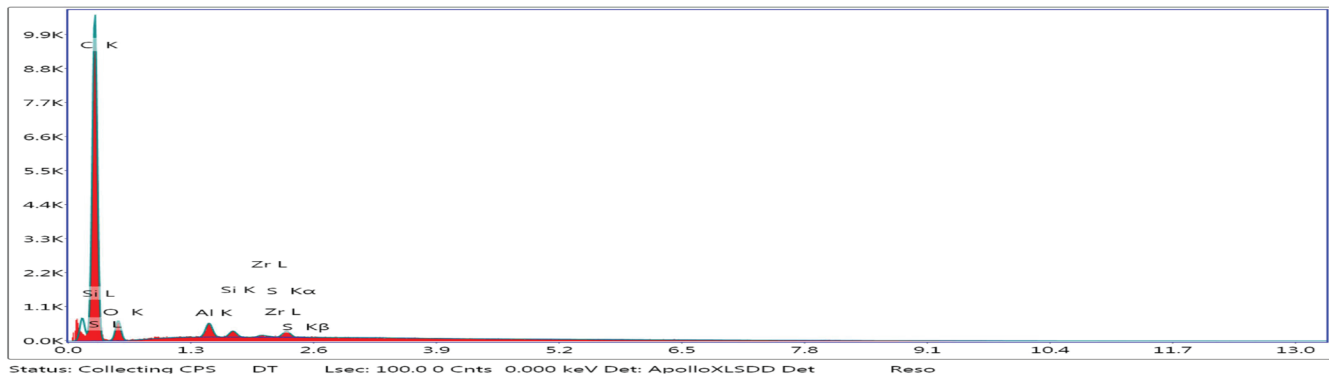


Hình 2: bề mặt của vật liệu AC



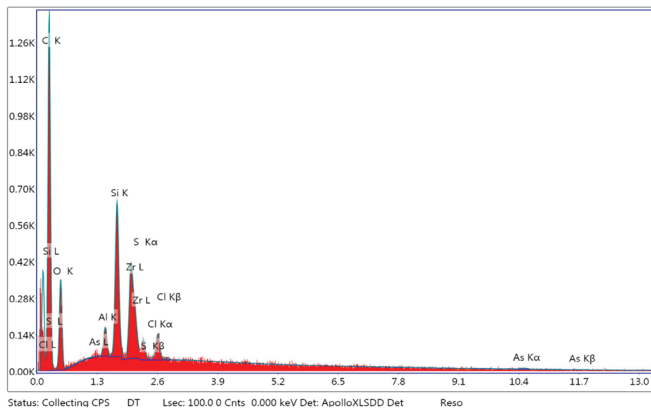
Hình 3: bề mặt của vật liệu AC-N₅ sau khi hấp phụ asen

Kết quả chụp bề mặt vật liệu cho thấy: trên vật liệu AC thì bề mặt vật liệu chắc, nhẵn và đặc khít, chỉ có các lỗ trống trên bề mặt của vật liệu. Còn ở vật liệu AC gắn Zr(IV) thì bề mặt vật liệu tạo các hạt xốp đồng đều, có nhiều khe rãnh và lỗ trống làm tăng diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu, có các hợp chất của Zr(IV) bám trên bề mặt của vật liệu. Trên ảnh SEM chụp bề mặt vật liệu sau khi hấp phụ asen cho thấy bề mặt vật liệu xuất hiện từng đám phức chất Zr(IV) với các dạng của asen bám dính trên bề mặt của than. Từ kết quả này có thể khẳng định, vật liệu AC-N₅ đã hấp phụ asen.



Hình 4: kết quả chụp EDX phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu AC-N₅

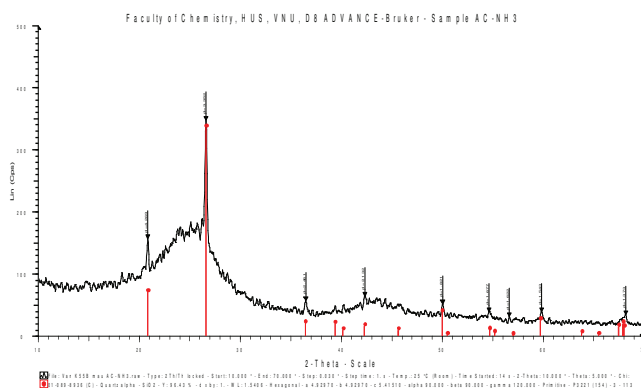
Từ hình 4 cho thấy, vật liệu có chứa thành phần phần trăm về khối lượng của các nguyên tố: Zr 0,29%, C 84,04%, O 13,82%, Si 0,39% và 0,02% là các nguyên tố khác. Qua kết quả thu được, chúng tôi khẳng định đã gắn được Zr(IV) trên bề mặt của vật liệu.



Hình 5: kết quả chụp EDX phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu AC-N₅

Từ hình 5 cho thấy, khi phân tích phổ thành phần phần trăm của nguyên tố sau khi đã hấp phụ asen có thấy sự xuất hiện của pic As, chứng tỏ vật liệu AC-N₅ đã hấp phụ asen.

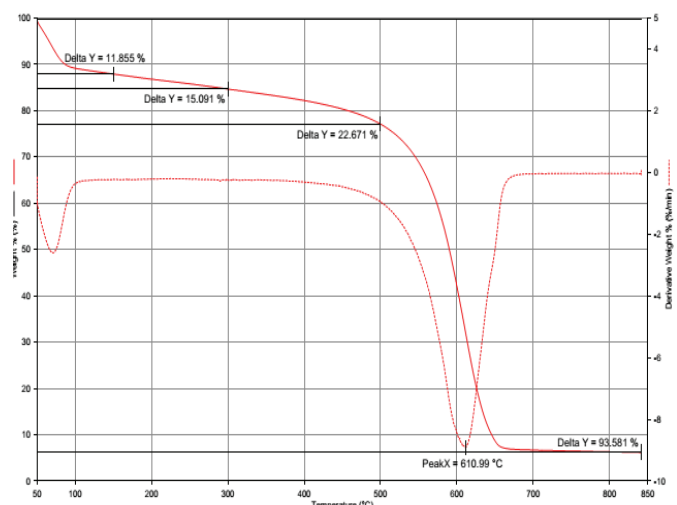
Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD):



Hình 6: kết quả nhiễu xạ tia X của vật liệu

Kết quả chụp nhiễu xạ tia X (hình 6) không thấy xuất hiện pic đặc trưng của các dạng tinh thể ZrO₂, điều này chứng tỏ Zr(IV) tồn tại trên vật liệu ở dạng vô định hình Zr(OH)_xO_y.

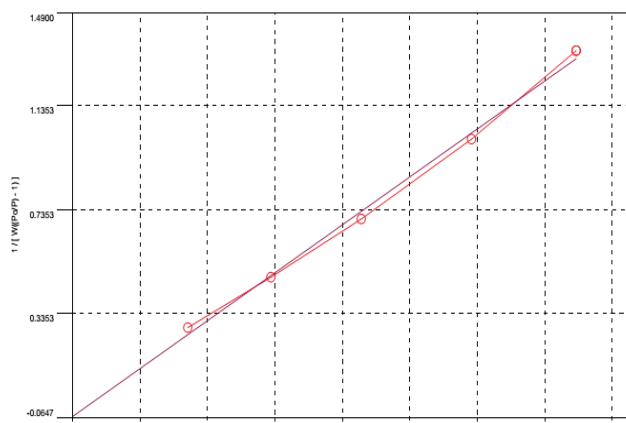
Kết quả phân tích nhiệt TGA:



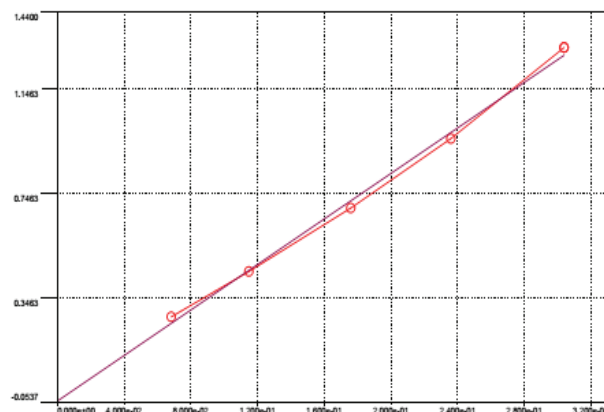
Hình 7: kết quả phân tích nhiệt của vật liệu

Từ hình 7 cho thấy, tốc độ tăng nhiệt 10°C/phút, trong môi trường không khí có sự giảm khối lượng của vật liệu. Ở 50-150°C sự giảm khối lượng là 11,855% là do sự tách nước trong than. Ở 150-300°C, 3,236% khối lượng vật liệu giảm là do sự mất nước tạo liên kết với Zr(IV). Ở nhiệt độ 300-500°C, 7,58% khối lượng bị giảm là do sự cháy của than, từ 500-650°C sự giảm khối lượng đáng kể có thể do sự biến đổi dạng cấu trúc của Zirconium và sự cháy hoàn toàn của than. Do vậy, chúng tôi dự đoán Zr(IV) tồn tại trên vật liệu ở dạng vô định hình Zr(OH)_xO_y.

Kết quả phân tích đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET):

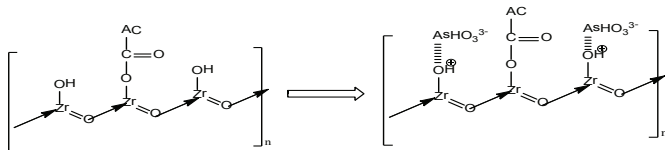


Hình 8: kết quả chụp BET của vật liệu AC gắn Zr(IV)



Hình 9: kết quả chụp BET của vật liệu AC

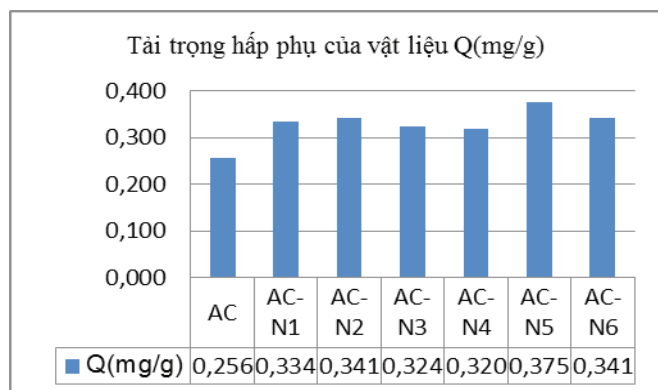
Cấu trúc lỗ xốp trung bình của vật liệu được khẳng định dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ N_2 . Các kết quả tính toán từ đường hấp phụ - giải hấp phụ N_2 cho thấy diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC- N_5 là 766,922 m^2/g , thể tích lỗ xốp là 0,364 cm^3/g . Diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC là 809,069 m^2/g , thể tích lỗ xốp là 0,305 cm^3/g , diện tích bề mặt của ZrO_2 là 172 m^2/g [1]. Như vậy, vật liệu tổng hợp được có sự thay đổi diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp. Trên bề mặt vật liệu AC-Zr(IV), các nhóm carboxyl của bề mặt AC đã tạo liên kết với Zr(IV) tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ asen theo cơ chế tạo phức như sau:



Ảnh hưởng của các yếu tố tới quá trình điều chế vật liệu

Ảnh hưởng của lượng Zr(IV) 0,008M:

Vật liệu AC, AC- N_1 , AC- N_2 , AC- N_3 , AC- N_4 , AC- N_5 , AC- N_6 đem hấp phụ asen 10 ppm trong 6 h. Tải trọng hấp phụ của vật liệu được thể hiện ở hình 10.

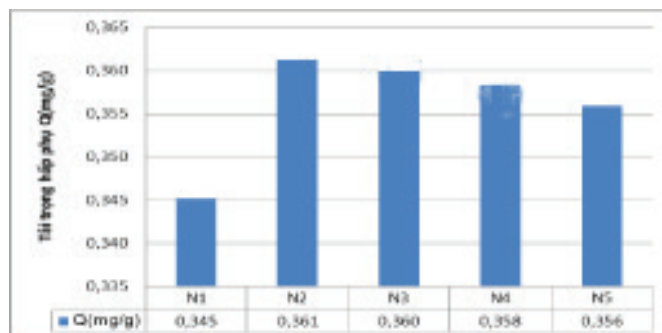


Hình 10: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các thể tích Zr(IV) khác nhau

Từ kết quả thu được ở hình 10 cho thấy, các vật liệu AC có gắn Zr(IV) có khả năng hấp phụ asen cao hơn AC. Hàm lượng Zr(IV) gắn trên AC ở các mẫu là khác nhau nên khả năng hấp phụ asen của các vật liệu là khác nhau. Kết quả thu được cho thấy vật liệu gắn 1,439% Zr(IV) (theo lý thuyết) có khả năng hấp phụ asen tốt nhất. Có thể do với hàm lượng 1,439% Zr(IV) vừa đủ phân bố đều trên bề mặt của AC đã làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu nên vật liệu AC- N_5 có khả năng xử lý tốt hơn các vật liệu khác. Nếu hàm lượng Zr(IV) tăng thì diện tích bề mặt của vật liệu giảm. Còn lượng Zr(IV) chưa đủ thì tải trọng hấp phụ chưa cao.

Ảnh hưởng của nồng độ NH_3 :

Trong quá trình tổng hợp vật liệu AC- N_5 như trên với hàm lượng của Zr(IV) là 1,439%, chúng tôi thay đổi nồng độ dung dịch NH_3 lần lượt là 2M, 3M, 4M, 6M, 8M; ký hiệu các mẫu lần lượt là N_1 , N_2 , N_3 , N_4 , N_5 . Vật liệu thu được đem hấp phụ asen 10 ppm. Tải trọng hấp phụ asen của các vật liệu được biểu diễn ở hình 11.



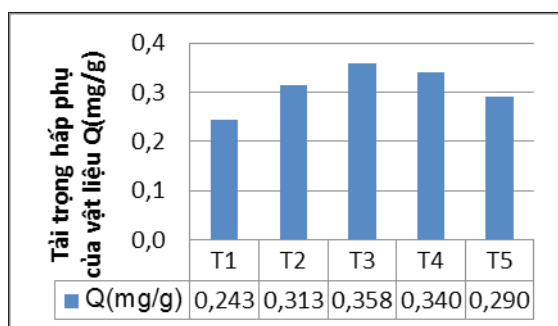
Hình 11: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các nồng độ NH_3 khác nhau

Chúng tôi tiến hành thủy nhiệt trong môi trường NH_3 do NH_3 vừa là môi trường để hoạt hóa bề mặt của vật liệu, vừa đóng vai đồng kết tủa Zr(IV) và dung dịch

NH_3 phân cực nên khả năng hòa tan các chất nhanh hơn, làm cho dung dịch phản ứng nhanh trở thành một hệ đồng nhất. Từ hình 11 cho thấy, khi thay đổi nồng độ NH_3 thì khả năng hấp phụ arsen của vật liệu thay đổi. Với nồng độ NH_3 khác nhau sẽ kết tủa lượng Zr(IV) khác nhau, dẫn đến hiệu quả hấp phụ khác nhau. Với lượng NH_3 chưa đủ thì bề mặt vật liệu chưa được hoạt hóa tối đa và lượng Zr(IV) chưa kết tủa hoàn toàn. Với lượng NH_3 dư thì có khả năng Zr(IV) sẽ kết hợp với các phối tử NH_3 tạo phức làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Các kết quả cho thấy vật liệu hấp phụ với nồng độ NH_3 3M có khả năng hấp phụ arsen tốt nhất.

Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt:

Trong quá trình tổng hợp vật liệu AC- N_5 , chúng tôi thay đổi nhiệt độ lần lượt là: 100°C , 120°C , 150°C , 180°C , 200°C ; ký hiệu lần lượt là T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 . Vật liệu thu được đem hấp phụ arsen 10 ppm. Tải trọng hấp phụ arsen của các vật liệu được biểu diễn ở hình 12.

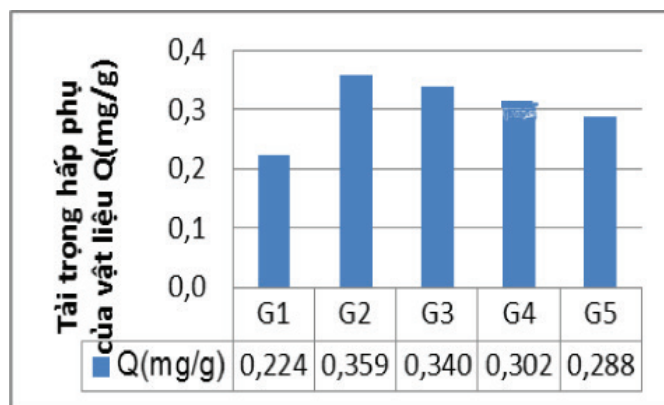


Hình 12: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các nhiệt độ khác nhau.

Các hợp chất Zr(IV) cố định trên than hoạt tính ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau có thể chuyển thành các dạng thù hình khác nhau. Mặt khác, sự tách nước của dạng vô định hình $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$ dẫn đến hiệu quả hấp phụ khác nhau. Ở nhiệt độ thấp thì vật liệu thu được có gần Zr(IV) tồn tại chủ yếu ở dạng $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$, ở nhiệt độ cao một phần $\text{Zr(OH)}_x\text{O}_y$ bị tách nước tạo dạng sol gel. Từ kết quả thu được cho thấy vật liệu thủy nhiệt ở 150°C cho khả năng xử lý arsen tốt hơn so với các vật liệu ở các nhiệt độ khác.

Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt:

Quá trình tổng hợp vật liệu AC- N_5 , chúng tôi thay đổi thời gian thủy nhiệt vật liệu lần lượt là 8 h, 10 h, 12 h, 14 h, 16 h; ký hiệu vật liệu là G_1 , G_2 , G_3 , G_4 , G_5 . Vật liệu thu được đem hấp phụ arsen 10 ppm. Tải trọng hấp phụ arsen được biểu diễn ở hình 13.

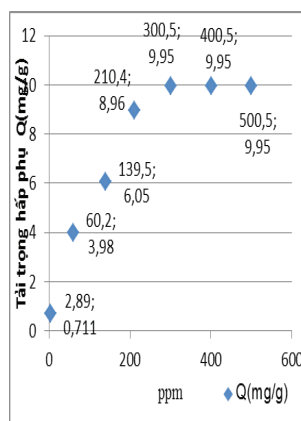


Hình 13: tải trọng hấp phụ của vật liệu ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau

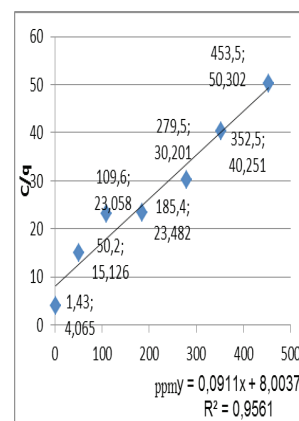
Từ kết quả thu được cho thấy, vật liệu thủy nhiệt ở 150°C trong 10 h cho khả năng xử lý arsen tốt nhất và hiệu suất xử lý cao hơn so với các mẫu khác. Trong một thời gian thủy nhiệt vừa đủ xảy ra sự phân bố và phối trộn của than và Zr(IV) theo một tỷ lệ hợp lý làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu. Hơn nữa, Zr(IV) có liên kết vật lý yếu nên thời gian thủy nhiệt dài sẽ làm đứt gãy các liên kết của Zr(IV) với than và làm biến đổi dạng tồn tại của Zr(IV), do đó làm hiệu quả xử lý của vật liệu giảm.

Ảnh hưởng của nồng độ arsen tới tải trọng hấp phụ của vật liệu

Nghiên cứu thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu, chúng tôi xác định được thời gian cân bằng hấp phụ của vật liệu là 6 h. Do đó tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ arsen tới tải trọng hấp phụ của vật liệu bằng việc đem vật liệu AC- N_5 lắc trong dung dịch arsen có nồng độ ban đầu từ 10-600 ppm, trong 6 h. Tải trọng hấp phụ của vật liệu được thể hiện trên hình 14.



Hình 14: đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu



Hình 15: đường thẳng xác định hệ số của phương trình Langmuir

Từ hình 14 và hình 15, tính được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu theo mô hình Langmuir.

$$C_r = C_m \cdot \frac{bC_l}{1 + b.C_l}$$

Trong đó: C_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_r , C_l : dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng; b : hệ số của phương trình Langmuir (được xác định từ thực nghiệm).

Các kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu $Q_{\max} = 10,98 \text{ mg/g}$.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu mới Zr(IV) cố định trên than hoạt tính (AC-N₃) đã được tổng hợp, được dùng để loại bỏ asen ra khỏi nước. Vật liệu điều chế được có diện tích bề mặt lớn nhất là 766,922 m²/g. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu $Q_{\max} = 10,98 \text{ mg/g}$. Các điều kiện thủy nhiệt ảnh hưởng tới khả năng xử lý asen của vật liệu như: nhiệt độ, thời gian, nồng độ NH₃ đã được nghiên cứu. Vật liệu thu được có hàm lượng Zr(IV) là 1,439%, với nhiệt độ thủy nhiệt ở 150°C, trong 10 h, nồng độ NH₃ 3M cho khả năng hấp phụ asen tốt hơn so với các mẫu vật liệu còn lại và so với than hoạt tính. Zr(IV) ở dạng vô định hình đã được gắn lên than hoạt tính. Trong thời gian tới, chúng tôi sẽ

nghiên cứu các điều kiện thích hợp để gắn được tinh thể ZrO₂ lên AC.

Tài liệu tham khảo

- [1] J.M.E. Matos, F.M. Anjos Júnior, L.S. Cavalcante, V. Santos, S.H. Leal, L.S. Santos Jusnior, M.R.M.C. Santosa, E. Longo (2009), "Reflux synthesis and hydrothermal processing of ZrO₂ nanopowders at low temperature", *Materials Chemistry and Physics*, **117**, 455-459.
- [2] Mariana Bustoa, Kiyoyuki Shimizu, Carlos R. Vera, Javier M. Grau, Carlos L. Pieck, Miguel A. D'Amatoa, M.T. Causa, M. Tovar (2008), "Influence of hydrothermal aging on the catalytic activity of sulfated zirconia", *Applied Catalysis A: General*, **348**, 173-182.
- [3] 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.
- [4] T. Caillot, Z. Salama, N. Chanut, F.J. Cadete Santos Aires, S. Bennici, A. Auroux (2013), "Hydrothermal synthesis and characterization of zirconia based catalysts", *Journal of Solid State Chemistry*, **203**, 79-85.
- [5] K.G. Kanade, J.O. Baeg, S.K. Apte, T.L. Prakas, B.B. Kale (2008), "Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia by hydrothermal method", *Materials Research Bulletin*, **43**, 723-729.
- [6] Gong-Yi Guo, Yu-Li Chen, Wei-Jiang Ying (2004), "Thermal, spectroscopic and X-ray diffractational analyses of zirconium hydroxides precipitated at low pH values", *Materials Chemistry and Physics*, **84**, 308-314.