

ỨNG DỤNG MANGAN OXIT VÀ SẮT OXIT KÍCH THƯỚC NANOMET ĐỂ HẤP PHỤ ASEN, SẮT VÀ MANGAN

Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Ngọc Chức, Vũ Thế Ninh, Nguyễn Thị Tố Loan

Viện Khoa học Vật liệu

18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: dnnhiem05@yahoo.com

Tóm tắt:

Ở Việt Nam ô nhiễm arsen trong nước ngầm thuộc châu thổ Sông Hồng và châu thổ Sông Mê Công được xác nhận cao hơn nhiều lần so với giới hạn tiêu chuẩn nước uống 0,01 mg As/l.

Hấp phụ chiếm vị trí quan trọng trong những kỹ thuật thích hợp nhằm giảm nồng độ arsen trong nước. Hấp phụ chọn lọc sử dụng các vật liệu khác nhau trong số đó là mangan đioxit và sắt oxit [1-5].

Trong báo cáo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu tổng hợp và sử dụng mangan, sắt oxit kích thước nanomet để hấp phụ arsen, mangan, sắt trong nước ngầm và nước uống.

Bột MnO_2 và $\gamma-Fe_2O_3$ kích thước nanomet được tổng hợp ở nhiệt độ thấp bằng đốt cháy gel được tạo thành từ polyvinyl ancol (PVA) và nitrat kim loại. Đặc trưng vật liệu MnO_2 và $\gamma-Fe_2O_3$ được tiến hành bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phương pháp kính hiển vi điện tử (SEM) và phương pháp đo diện tích bề mặt (BET).

Pha đơn tinh thể của MnO_2 và $\gamma-Fe_2O_3$ với kích thước trung bình khoảng 40nm (MnO_2); 20nm ($\gamma-Fe_2O_3$). Diện tích bề mặt là 49,7 m^2/g (MnO_2); 39,5 m^2/g ($\gamma-Fe_2O_3$).

Vật liệu cát thạch anh (T.A) phủ MnO_2 và $\gamma-Fe_2O_3$ kích thước nanomet được điều chế và sử dụng trong hấp phụ arsen, sắt, mangan. Các loại vật liệu này với kích thước 0,5 - 1,0 mm có dung lượng hấp phụ cực đại:

- + 1,35 mg As (III)/g; 1,44 mg As(V) /g; 2,39 mg Mn^{2+} /g; 3,01 mg Fe^{3+} /g đối với cát phủ MnO_2 .
- + 1,71 mg As(III); 1,89 mg As(V)/g; 2,93 mg Mn^{2+} /g; 3,99 mg Fe^{3+} /g đối với cát phủ $\gamma-Fe_2O_3$.

Abstract:

In Vietnam elevated contaminations by arsenic in ground water of the Red River and the Mekong River Deltas were found, that were higher than the Vietnam Standard level of 0.01 mg As/l.

Adsorption is evolving as a front line of suitable techniques for lowering arsenic concentration in water. Selective adsorption utilizing different materials, among of them manganese dioxide and iron oxide.

In this report, we investigated the synthesis and application of nanosized manganese, iron oxides for adsorption of arsenic, manganese, iron in ground water and drinking water.

Nanosized MnO₂ and γ -Fe₂O₃ powders have been synthesized at low temperature by the combustion of gel prepared from polyvinyl alcol (PVA) and metal nitrates.

MnO₂ and γ -Fe₂O₃ characterizations are examined by X - Ray Diffraction (XRD), Scanning election microscopy (SEM) and Brunnaure Emmet - Teller (BET) measurements.

The single phases of MnO₂ and γ -Fe₂O₃ with average primary size of about 40 nm (MnO₂), 20 nm (γ -Fe₂O₃). The specific surface areas are 49.7 m²/g (MnO₂), 39.5 m²/g (γ -Fe₂O₃).

The nanosized MnO₂ and γ -Fe₂O₃ coated sands were prepared and used in the arsenic, manganese, iron adsorption.

The nanosized MnO₂ and γ -Fe₂O₃ coated sand materials of size from 0.5 to 1.0 mm yield maximum sorption capacity of:

- + 1,35 mg As (III)/g; 1,44 mg As(V) /g; 2,39 mg Mn²⁺/g; 3,01 mg Fe³⁺/g for MnO₂ coated sand.*
- + 1,71 mg As(III); 1,89 mg As(V)/g; 2,93 mg Mn²⁺/g; 3,99 mg Fe³⁺/g for γ -Fe₂O₃ coated sand.*

1. THỰC NGHIỆM

1.1 Hóa chất, dụng cụ

Dung dịch Fe(NO₃)₃, Mn(NO₃)₂, As(III), As(V), NH₄OH, HNO₃, H₂O₂, Polyvinyl ancol (PVA), Na₂AsO₅, As₂O₃, dung dịch NaOH đều có độ sạch phân tích.

Cốc chịu nhiệt 100ml, 200ml, bình định mức 25ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml, pipet, máy khuấy từ, con khuấy từ, máy đo hấp thụ quang, chén nung, tủ sấy, lữ nung.

1.2 Phương pháp nghiên cứu

Để đánh giá một số đặc trưng của vật liệu đó sử dụng một số thiết bị hiện đại: Máy Siemens D-5000(CHLB Đức) với bức xạ CuK_α bước sóng $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$; kính hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL - 5300 (Nhật Bản); máy SA của hóng CUOLTER (Mỹ); máy so màu quang học (Anh).

Nồng độ Mn, Fe được xác định bằng phương pháp so màu ở các bước sóng khác nhau: Mn với persulfate ở bước sóng $\lambda=525\text{nm}$; Fe bằng phương pháp phenanthroline ở bước sóng $\lambda=510\text{nm}$. Hàm lượng asen trong các mẫu thử nghiệm được xác định trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) của hóng Shimadzu (Nhật Bản) để xác định.

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.

2. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

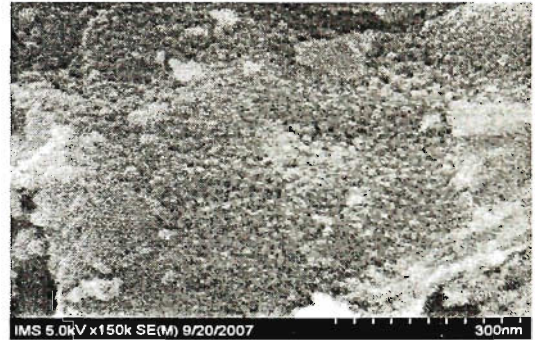
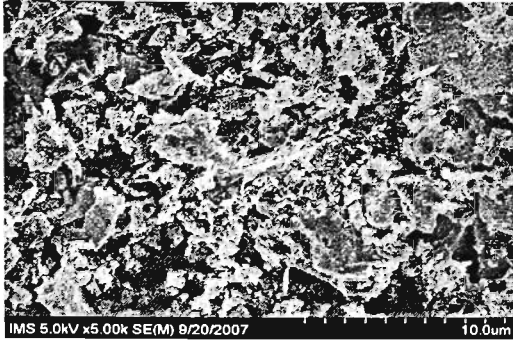
2.1 Vật liệu MnO₂ trên T.A

2.1.1. Phương pháp chế tạo

Hoà tan PVA vào nước ở 80⁰C đến khi tan hết tạo dung dịch trong suốt ở 80⁰C. Cho một lượng muối mangan nitrat vào dung dịch để tạo gel Mn-PVA (với tỷ lệ Mn/PVA = 1/3), duy

trở hỗn hợp ở pH = 4 và gia nhiệt ở 80°C trong 4 giờ. Cho 1 lượng T.A vào và khuấy liên tục. Sau đó xử lý nhiệt ở 180°C trong 4 giờ thu được sản phẩm là vật liệu MnO₂/SiO₂. Theo quy trình này chúng tôi đã tiến hành tổng hợp vật liệu MnO₂/T.A.

Để chứng minh sự có mặt của MnO₂ kích thước nanomet trên hạt T.A, bề mặt của vật liệu đã được phủ MnO₂ được chà xát, tách và đưa xác định hình thái bề mặt của nó. Kết quả được thể hiện trong hình 1.



(a) - Mẫu T.A trước phủ.

(b) - Mẫu T.A sau phủ.

Hình 1: Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của T.A trước và sau khi được phủ MnO₂.

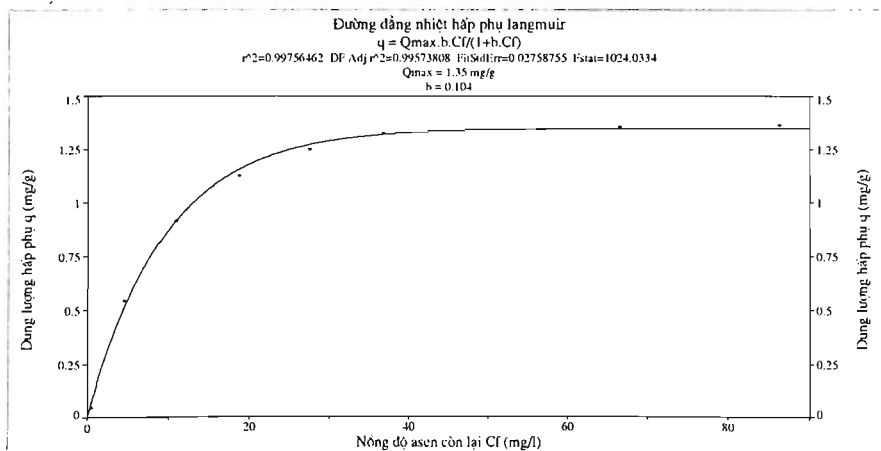
Việc phủ lớp mangan oxit kích thước nanomet lên bề mặt hạt T.A làm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu từ 6,36 m²/g lên 21,1 m²/g.

2.1.2 Đánh giá khả năng hấp phụ arsen trên vật liệu MnO₂/ T.A

Sau khi tổng hợp vật liệu MnO₂ trên T.A chúng tôi tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ sắt, mangan và arsen của vật liệu trước khi đưa vào ứng dụng.

a) Đối với As³⁺:

Các nghiên cứu được tiến hành tương tự như cho trường hợp đối với MnO₂ và kết quả thực nghiệm được trình bày ở hình 2.



Hình 2: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As³⁺ của MnO₂/T.A

b) Đối với As^{5+} :

Tiến hành tương tự như đối với As^{3+} . Sự hấp phụ As^{3+} và As^{5+} trên vật liệu $MnO_2/T.A$ khá phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui là 99,75% đối với As^{3+} ; 99,83% đối với As^{5+} . Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 1,35 mg/g đối với As^{3+} ; 1,44 mg/g đối với As^{5+} .

2.1.3 Đánh giá khả năng hấp phụ sắt trên $MnO_2/T.A$

Các nghiên cứu được tiến hành giống như cho trường hợp hấp phụ asen. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 1 giờ, nồng độ sắt 1mg/l đến 200mg/l. Lượng vật liệu hấp phụ là 1g. Sự hấp phụ Fe^{3+} trên vật liệu $MnO_2/T.A$ khá phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số hồi qui là 99,88%. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 3,01 mg/g.

2.1.4 Đánh giá khả năng hấp phụ mangan trên $MnO_2/T.A$

Các nghiên cứu được tiến hành giống như cho trường hợp hấp phụ asen. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ được khảo sát là 1 giờ, thể tích dung dịch mangan nồng độ 1 mg/l đến 150mg/l.

Sự hấp phụ Mn^{2+} trên vật liệu $MnO_2/T.A$ khá phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui là 99,44%. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 2,39 mg/g.

2.2. Vật liệu hấp phụ $\gamma-Fe_2O_3/T.A$

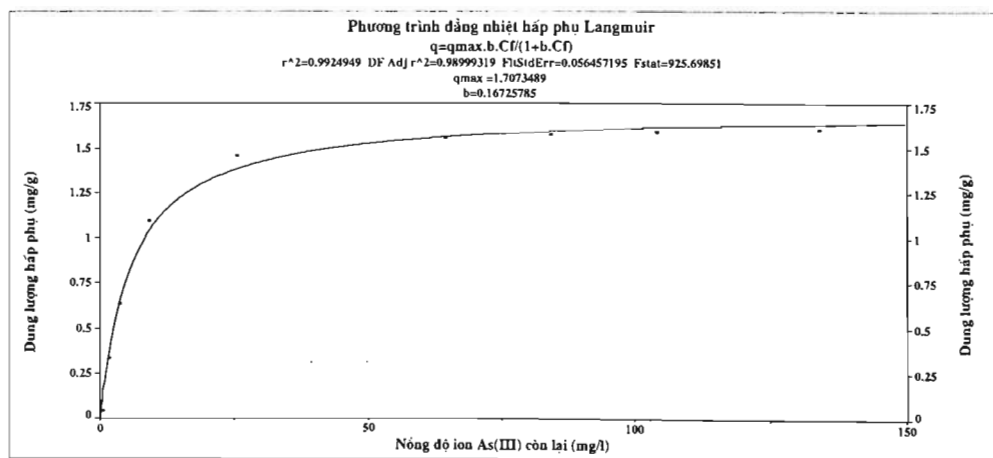
2.2.1 Phương pháp chế tạo:

Chế tạo $\gamma-Fe_2O_3 / T.A$ được tiến hành tương tự như đối với trường hợp chế tạo $MnO_2/T.A$ trong sự có mặt của NH_4NO_3 . Sau khi gel trong suốt được hình thành, quá trình ngâm tẩm được thực hiện bằng khuấy trộn đều gel này với T.A kích thước 0,5-1mm được chọn làm chất mang $\gamma-Fe_2O_3$.

Đặc trưng lớp phủ trên T.A được xác định tương tự với từng bước như phần trên đó đề cập. Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghe, hiển vi điện tử quét cho ta thấy sắt oxit phủ tròn T.A tồn tại dưới dạng $\gamma-Fe_2O_3$ và có kích thước nanomet.

2.2.2 Đánh giá khả năng hấp phụ asen trên $\gamma-Fe_2O_3/T.A$

Các nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ asen trên $\gamma-Fe_2O_3/T.A$ được tiến hành tương tự như trường hợp MnO_2 và kết quả thực nghiệm được trình bày ở hình 3.



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ As^{3+} của $\gamma-Fe_2O_3/T.A$

Sự hấp phụ As^{3+} và As^{5+} trên vật liệu $\gamma-Fe_2O_3/T.A$ khá phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui là 99,24% đối với As^{3+} ; 99,49 đối với As^{5+} .

Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 1,707 mg/g đối với As^{3+} ; 1,896 mg/g đối với As^{5+} .

2.2.3 Đánh giá khả năng hấp phụ sắt trên $\gamma-Fe_2O_3/T.A$

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 1 giờ, nồng độ sắt 1mg/l đến 200mg/l,; 1g vật liệu hấp phụ.

Sự hấp phụ Fe^{3+} bằng $\gamma-Fe_2O_3/T.A$ được mô tả khá chính xác bằng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui là 98,04%.

Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir đối với Fe^{3+} là 3,40mg/g.

2.2.4. Đánh giá khả năng hấp phụ mangan trên $\gamma-Fe_2O_3/T.A$

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 1 giờ, thể tích dung dịch mangan với nồng độ 1 mg/l đến 150mg/l, 1g vật liệu hấp phụ.

Sự hấp phụ Mn^{2+} bằng $\gamma-Fe_2O_3/T.A$ được mô tả khá chính xác bằng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui là 99,79%.

Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir đối với Mn^{2+} là 2,926 mg/g.

3. KẾT LUẬN

Đề tổng hợp MnO_2 và $\gamma-Fe_2O_3$ kích thước nanomet (<30nm) với diện tích bề mặt riêng lớn 49,7m²/g (đối với MnO_2), 39,5m²/g (đối với $\gamma-Fe_2O_3$) bằng phương pháp đốt cháy gel PVA ở nhiệt độ thấp 180⁰C (đối với MnO_2), 250⁰C (đối với $\gamma-Fe_2O_3$) trong điều kiện: pH =4, nhiệt độ tạo gel = 80⁰C, tỷ lệ dung môi kim loại/PVA = 1/3.

Vật liệu cát thạch anh (T.A) phủ MnO_2 và $\gamma-Fe_2O_3$ kích thước nanomet được điều chế và sử dụng trong hấp phụ asen, sắt, mangan. Các loại vật liệu này với kích thước 0,5-1,0 mm có dung lượng hấp phụ cực đại:

1,35 mg As (III)/g; 1,44 mg As(V)/g; 2,39 mg Mn^{2+} /g; 3,01 mg Fe^{3+} /g đối với cát phủ MnO_2 .

1,71 mg As(III); 1,89 mg As(V)/g; 2,93 mg Mn^{2+} /g; 3,99 mg Fe^{3+} /g đối với cát phủ $\gamma-Fe_2O_3$.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Ban tổ chức Hội nghị Khoa học 35 năm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã công bố báo cáo trong tuyển tập báo cáo của Hội nghị

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phạm Văn Lâm, Phan Thị Ngọc Bích, Đào Quốc Hương, “*Chế tạo, khảo sát các đặc trưng và hiệu ứng hấp phụ asen của vật liệu oxit sắt từ kích thước nanomet*”, Tạp chí Hóa học, T45 (6A), Tr.11 – 15, 2007.

2. Joshi A. and Chaudhuri M., “*Removal of arsenic from ground water by iron oxide coated sand*”, Environ.Eng, 122(8), pp. 719-772, 1996.
3. Katsoyiannis I.A and Zouboulis A.I., “*Removal of arsenic from contaminated water sources by sorption onto iron oxide coated polymeric materials*”. Wate.Res, 36 (20), pp. 5141-5155, 2002.
4. Manning B.A., Fendorf S.E., Bostick B., Suarez D.I., “*Arsenic (III) Oxidation and Arsenic (V) Adsorption Reaction on Synthetic Biessite*”, Environ.Sci.Technol, 36(5), pp. 976-981, 2002.
5. Zhang G.S., Qu J.H, Liu H.J., Liu R.D., Wu R.C., “*Preparation and evaluation of a novel Fe-Mn binary oxide adsorbent for effective arsenite removal*”, Water Res, 41(9), pp. 1921-1928, 2007.