

NGHIÊN CỨU CỐ ĐỊNH Zr(IV) NỒNG ĐỘ CAO TRÊN THAN HOẠT TÍNH THEO PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT TRONG MÔI TRƯỜNG H₂O₂ ĐỂ HẤP PHỤ ASENI TRONG NƯỚC

Đào Thị Phương Thảo^{1*}, Đỗ Quang Trung², Nguyễn Văn Nội², Phạm Thị Vân²

¹Bộ môn Hóa, Khoa Hóa lý kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân sự

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQG Hà Nội

Đến Tòa soạn 20-11-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2015

Abstract

New materials with high adsorption capacity based on Zr(IV) immobilization on activated carbon for the removal of As(III) in water have been investigated and synthesized following hydrothermal processes. The experimental results showed that Zr(IV) has been immobilized on activated carbon at 120 °C, pH = 2 for 14 hours in H₂O₂ medium can higher adsorb arsenic than free Zr(IV) immobilized one. The adsorption characteristics of material have been examined by the equilibrium adsorption, time hydrothermal, temperature hydrothermal and effect of concentration of H₂O₂. The maximum adsorption capacity of material was 19,4 mg/g. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), adsorption-desorption N₂-isotherms (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

Keywords. Arsenic, hydroperoxide, zirconium, hydrothermal, activated carbon.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, các hợp chất Zr(IV) được dùng nhiều để hấp phụ các chất ô nhiễm trong xử lý môi trường. Nhiều nghiên cứu đã sử dụng phương pháp thủy nhiệt gắn Zr(IV) lên các chất mang để điều chế vật liệu hấp phụ có hiệu quả xử lý asen tốt [1, 2]. Chúng tôi lựa chọn phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp vật liệu vì phương pháp này tổng hợp ở nhiệt độ tương đối thấp, không gây hại cho môi trường, bột sản phẩm được hình thành trực tiếp từ dung dịch nên độ tinh khiết tương đối cao, có thể điều chế được vật liệu có kích thước nano. Các nghiên cứu còn chỉ ra rằng tải trọng hấp phụ asen của vật liệu phụ thuộc vào các yếu tố của quá trình thủy nhiệt như: nhiệt độ, thời gian và pH của dung dịch ... vì nhiệt độ và thời gian phản ứng là các nhân tố quan trọng quyết định hiệu quả của phương pháp thủy nhiệt [1, 3]. Chúng tôi lựa chọn than hoạt tính làm chất mang để cố định Zr(IV) vì than hoạt tính có cấu trúc xốp tạo được liên kết chặt chẽ với Zr(IV) bên trong các lỗ xốp mà không làm ảnh hưởng đến tính chất của hợp chất Zr(IV). Mặt khác than hoạt tính còn có diện tích bề mặt riêng lớn có khả năng hấp phụ mạnh các chất ô nhiễm. Do đó, than hoạt tính làm tăng tải trọng hấp phụ của vật liệu điều chế được. Trong phần 1 của bài

báo chúng tôi đã công bố kết quả nghiên cứu cố định Zr(IV) nồng độ thấp trên than hoạt tính. Trong phần 2 bài báo này, chúng tôi đã dùng phương pháp thủy nhiệt để cố định Zr(IV) nồng độ cao trên than hoạt tính trong môi trường H₂O₂ ở các điều kiện khác nhau để hấp phụ asen [2, 4]. Kết quả là chúng tôi đã thu được vật liệu hấp phụ asen tốt hơn, đạt hiệu quả cao hơn so với vật liệu điều chế có nồng độ Zr(IV) thấp, kinh tế cao hơn, có khả năng ứng dụng cao.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu và hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong thực nghiệm: ZrOCl₂.8H₂O, As₂O₃, dung dịch H₂SO₄ đặc, dung dịch HNO₃ đặc, dung dịch H₂O₂, dung dịch HCl, cồn 96^o, SnCl₂... tinh khiết phân tích (Merck), than hoạt tính Trà Bắc.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng Zr và cấu trúc bề mặt vật liệu được xác định bằng phân tích tán xạ năng lượng tia X(EDS) và dạng tồn tại của Zr được xác định bằng phân tích phổ nhiễu xạ tia X (XRD) chụp tại Khoa

vật lý- Đại học khoa học tự nhiên- ĐHQG Hà Nội. Diện tích bề mặt hấp phụ được xác định bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp phụ nitơ (BET) và phương pháp phân tích nhiệt (TGA) được đo ở Bộ môn Hóa-HVKTQS. Ảnh SEM chụp cấu trúc bề mặt vật liệu tại viện vệ sinh dịch tễ Hà nội, tải trọng hấp phụ cực đại được xác định theo mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ 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).

2.3. Tổng hợp - chế tạo vật liệu

Than hoạt tính có kích thước 1-1,5 mm, trước khi dùng được hoạt hóa bằng cách: ngâm rửa trong nước cất đun sôi trong 3 giờ. Sau đó đun tiếp trong dung dịch HNO_3 đặc trong 3 giờ rồi ngâm trong 24 giờ 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 (kí hiệu AC).

Chuẩn bị các bình thủy nhiệt có chứa AC, dung dịch Zr(IV) có nồng độ 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4 M, 0,5M lắc trong 5 giờ. Thêm vào mỗi bình dung dịch H_2O_2 4M lắc tiếp trong 5 giờ. Tiến hành thủy nhiệt các mẫu ở 120 °C trong 14 giờ. Kí hiệu các mẫu lần lượt là AC-Zr-H₁, AC-Zr-H₂, AC-Zr-H₃, AC-Zr-H₄, AC-Zr-H₅.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp vật liệu

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ Zr(IV)

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Zr(IV) tới khả năng hấp phụ asen của vật liệu. Kết quả thu được ở bảng 1. Nồng độ ban đầu của asen là $C_0 = 10$ ppm. Nồng độ cuối của asen ký hiệu là C (ppm). Tải trọng hấp phụ asen của các vật liệu là Q (mg/g).

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy các vật liệu AC gắn Zr(IV) cho khả năng hấp phụ asen tốt hơn so với AC ban đầu và nồng độ Zr(IV) khác nhau thì cho khả năng hấp phụ asen khác nhau. Vật liệu tổng hợp với nồng độ Zr(IV) 0,4 M có khả năng hấp phụ As cao hơn so với các mẫu còn lại. Có thể với lượng Zr(IV) 0,4 M đủ để tương tác và gắn kết trên vật liệu làm cho vật liệu có khả năng xử lí tốt hơn. Nếu

lượng Zr(IV) tăng thì một phần Zr(IV) sẽ lấp đầy các lỗ xốp của than do đó làm giảm diện tích của bề mặt vật liệu làm giảm tải trọng hấp phụ. Còn lượng Zr(IV) chưa đủ thì tải trọng hấp phụ chưa cao vì bản thân AC có tải trọng hấp phụ asen thấp. Vì vậy, chúng tôi chọn mẫu AC-Zr-H₄ để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ Zr(IV) tới khả năng hấp phụ của vật liệu

STT	Tên vật liệu	[Zr(IV)], M	C, ppm	Q, mg/g
1	AC	0	4,56	0,544
2	AC-Zr-H ₁	0,1	1,974	0,803
3	AC-Zr-H ₂	0,2	1,885	0,812
4	AC-Zr-H ₃	0,3	1,385	0,862
5	AC-Zr-H ₄	0,4	1,117	0,888
6	AC-Zr-H ₅	0,5	1,188	0,881

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 tới khả năng hấp phụ asen của vật liệu. Kết quả thu được ở bảng 2. Nồng độ ban đầu của Asen là $C_0 = 10$ ppm. Nồng độ cuối của asen ký hiệu là C (ppm). Tải trọng hấp phụ asen của các vật liệu là Q (mg/g).

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến khả năng hấp phụ asen của vật liệu

STT	Tên vật liệu	[H_2O_2], M	C, ppm	Q, mg/g
1	H ₂	2	1,456	0,854
2	H ₄	4	1,1	0,890
3	H ₆	6,5	1,123	0,888
4	H ₈	8	1,132	0,887

Từ kết quả bảng 2 cho thấy vật liệu H₄ cho hiệu quả hấp phụ asen tốt hơn cả. Chúng tôi tiến hành thủy nhiệt trong môi trường H_2O_2 vì H_2O_2 vừa đóng vai trò là tác nhân hoạt hóa bề mặt vật liệu, vừa đóng vai trò làm môi trường để đồng kết tủa Zr(IV). Mặt khác, dung dịch H_2O_2 phân cực nên có khả năng hòa tan các chất nhanh hơn làm cho dung dịch phản ứng nhanh trở thành một hệ đồng nhất. Từ đồ thị hình 2 cho thấy khi tăng nồng độ H_2O_2 thì khả năng hấp phụ tăng. Nếu dùng chưa đủ lượng H_2O_2 thì bề mặt vật liệu chưa được hoạt hóa hết và lượng Zr(IV) chưa được kết tủa hết nên làm khả năng hấp phụ asen thấp. Nếu dùng dư lượng H_2O_2 thì sau khi kết tủa Zr(IV) có thể H_2O_2 dư đã oxy hóa một phần Zr(IV) thành Zr(VI). Do đó, làm giảm khả năng hấp

phụ arsen của vật liệu. Khi nồng độ H_2O_2 là 4 M thì vật liệu có khả năng hấp phụ arsen là tốt hơn cả. Vì vậy chúng tôi chọn vật liệu có nồng độ H_2O_2 4 M để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tới khả năng hấp phụ arsen của vật liệu. Kết quả được đưa ở bảng 3. Nồng độ ban đầu của arsen là $C_0 = 10$ ppm. Nồng độ cuối của arsen ký hiệu là C (ppm). Tải trọng hấp phụ Asen của các vật liệu là Q (mg/g).

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt tới khả năng hấp phụ arsen của vật liệu

STT	Tên vật liệu	Nhiệt độ, °C	C, ppm	Q, mg/g
1	M_1	100	1,788	0,821
2	M_2	120	1,763	0,824
3	M_3	150	1,003	0,900
4	M_4	180	1,267	0,873
5	M_5	200	1,272	0,873

Từ kết quả bảng 3 cho thấy, đối với vật liệu AC gắn Zr(IV) có nồng độ 0,4 M khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt trên 120 °C thì khả năng hấp phụ của vật liệu giảm. Vật liệu thủy nhiệt ở 120 °C cho khả năng hấp phụ arsen cao hơn so với các vật liệu còn lại. Quá trình thủy nhiệt ở nhiệt độ khác nhau các hợp chất $Zr(OH)_xO_y$ sẽ chuyển hóa thành các dạng thù hình khác nhau kèm theo sự tách nước ở hợp chất $Zr(OH)_xO_y$. Do đó, làm thay đổi khả năng hấp phụ arsen của các mẫu vật liệu

3.1.4. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt

Đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt đến khả năng hấp phụ arsen của vật liệu. Kết quả thu được ở bảng 4. Nồng độ ban đầu của Asen là $C_0 = 10$ ppm. Nồng độ cuối của arsen ký hiệu là C (ppm). Tải trọng hấp phụ arsen của các vật liệu là Q (mg/g).

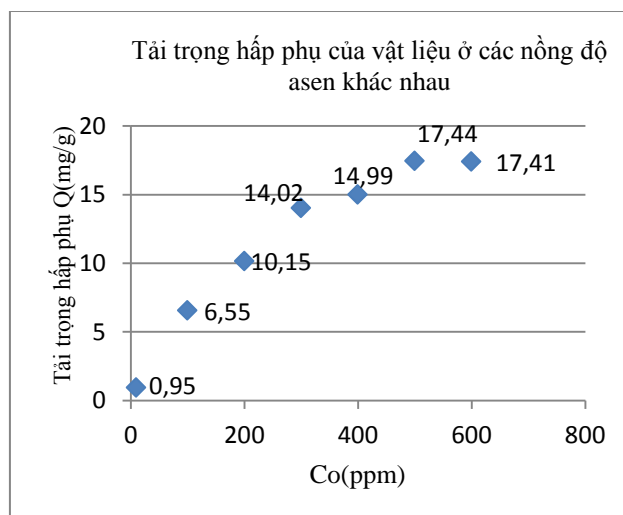
Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới khả năng hấp phụ arsen của vật liệu

STT	Tên vật liệu	Thời gian, h	C, ppm	Q, mg/g
1	T_8	8	1,49	0,851
3	T_{10}	10	1,5	0,850
4	T_{12}	12	1,4	0,860
5	T_{14}	14	1,32	0,868
6	T_{16}	16	1,59	0,841

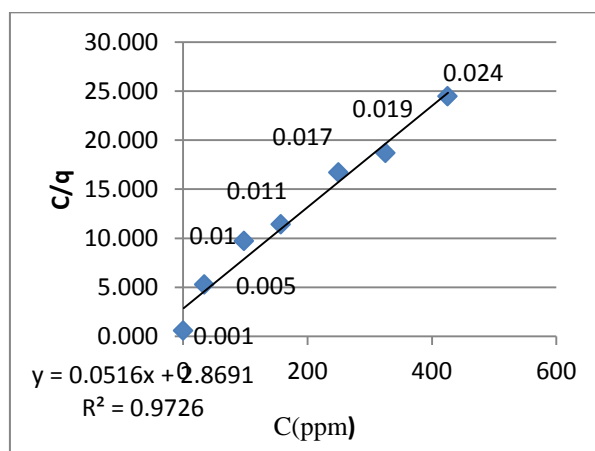
Từ kết quả bảng 4, cho thấy ở thời gian thủy nhiệt là 14 giờ thì vật liệu T_{14} cho tải trọng hấp phụ arsen là tốt nhất so với vật liệu còn lại. Quá trình thủy nhiệt ở các thời gian khác nhau làm tách ra các lượng nước khác nhau từ hợp chất $Zr(OH)_xO_y$ nên Zr(IV) gắn trên vật liệu tồn tại ở các dạng thù hình khác nhau. Do vậy khả năng xử lý arsen của các vật liệu là khác nhau.

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

Nghiên cứu thời gian cân bằng hấp phụ, chúng tôi xác định được thời gian cân bằng hấp phụ arsen của vật liệu là 6 giờ. Do vậy chúng tôi tiến hành lấy một lượng T_{14} lắc trong 50 ml dung dịch As có nồng độ ban đầu từ 10-600 ppm, lắc trong 6 giờ. Kết quả xác định nồng độ As còn lại trong dung dịch (C_t), được thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Đường đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu



Hình 2: Đường thẳng xác định hệ số của phương trình Langmuir $y = 0,051x + 2,869$

$$R^2 = 0,972$$

Dựa vào đồ thị hình 1 tính được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu theo mô hình Langmuir $Q_{\max} = 19,4$ (mg/g).

3.3. Một số đặc trưng cấu trúc vật liệu tổng hợp được

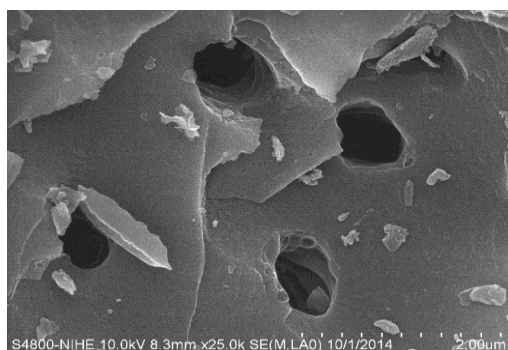
Vật liệu đã được tổng hợp ở 120 °C trong 14 giờ, nồng độ H_2O_2 4 M với nồng độ Zr(IV) 0,4 M (kí hiệu T₁₄) có khả năng hấp phụ arsen tốt nhất để kiểm tra đặc trưng cấu trúc của vật liệu.

3.3.1. Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS)

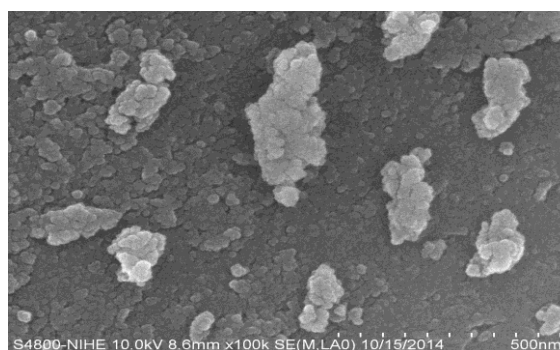
Kết quả chụp bề mặt vật liệu cho thấy: Trên vật

liệu AC thì bề mặt vật liệu chắc, nhẵn và đặc khít, chỉ có các lỗ trống trên bề mặt của vật liệu. Trên bề mặt vật liệu có gắn Zr(IV) thì tạo các lỗ xốp đồng đều. Các khe rãnh, các góc, các cạnh của vật liệu AC cố định Zr(IV) thì có phủ một lớp Zr(IV) trắng, chính là những trung tâm hoạt động hấp phụ arsen. Trên ảnh SEM chụp bề mặt vật liệu sau khi hấp phụ arsen cho thấy bề mặt vật liệu xuất hiện từng đám phức chất của Zr(IV) với hợp chất arsen kết tụ, bám dính và liên kết chặt chẽ trên bề mặt của vật liệu.

Từ hình 5a cho thấy vật liệu điều chế được có chứa thành phần phần trăm về khối lượng của các nguyên tố: Zr 30,45 %, C 20,83 %, O 34,6 %, Si 0,7 %, Cl 13,4% và 0,02 % là các nguyên tố khác. Qua các kết quả thu được chúng tôi khẳng định đã thành công trong việc gắn kết Zr(IV) lên AC.

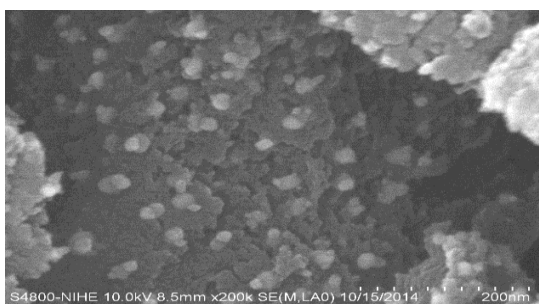


(a)

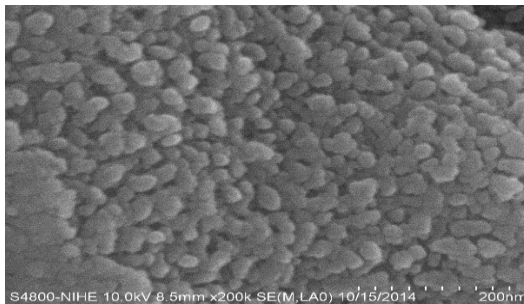


(b)

Hình 3: Bề mặt của vật liệu AC trước (a) và sau (b) khi hấp phụ arsen

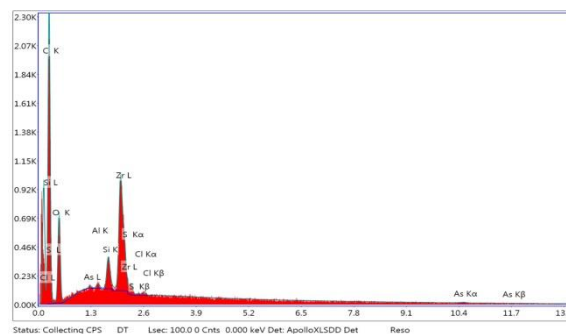
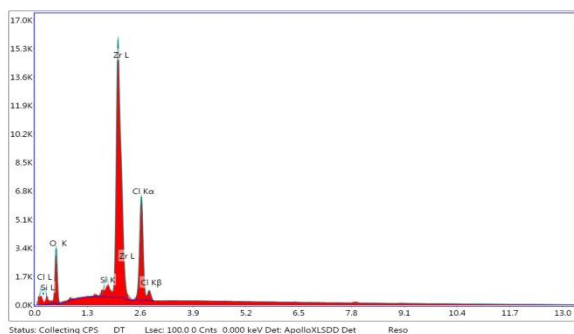


(a)



(b)

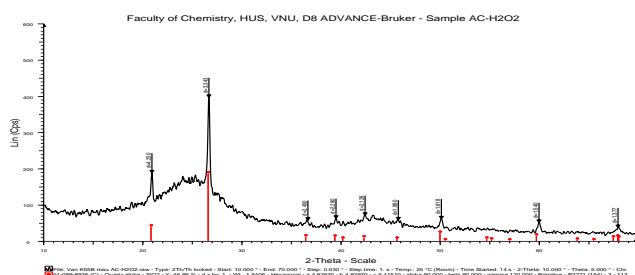
Hình 4: Bề mặt vật liệu T₁₄ trước (a) và sau (b) khi hấp phụ arsen



Hình 5: Kết quả chụp EDX phân tích thành phần nguyên tố của vật liệu AC-Zr-H₄ trước (a) và sau khi (b) hấp phụ arsen

Từ hình 5b cho thấy sau khi hấp phụ As thì thành phần phần trăm về khối lượng của các nguyên tố: Zr 8,29 %, C 67,13 %, O 20,5 %, As 0,99 % Cl 0,92. Qua các kết quả thu được khẳng định vật liệu AC-Zr-H₄ đã hấp phụ được arsen. Vật liệu sau khi hấp phụ arsen có % Zr giảm có thể là do các liên kết vật lý yếu giữa Zr với bề mặt vật liệu đã bị giải phóng và làm cho một phần Zr bị tách ra khỏi bề mặt vật liệu. Lượng Zr còn lại có thể nằm trong các lỗ xốp của than nên có liên kết bền hơn.

3.3.2. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 6: Kết quả chụp XRD của vật liệu AC-Zr-H₄

Kết quả chụp XRD cho thấy không xuất hiện pic đặc trưng của dạng tinh thể ZrO₂ điều này chứng tỏ Zr(IV) gắn kết trên than hoạt tính là dạng vô định hình Zr(OH)_xO_y. Có thể do trong quá trình hoạt hóa bề mặt AC trong môi trường axit đã làm tăng các nhóm chức -COOH trên bề mặt của AC. Vì thế trong quá trình thủy nhiệt các nhóm chức này phản ứng với các mầm tinh thể Zr, làm ngăn cản quá trình tinh thể hóa của ZrO₂. Vì vậy, Zr(IV) chỉ tồn tại ở dạng vô định hình trên bề mặt và trong các lỗ xốp của AC.

3.3.3. Kết quả phân tích nhiệt (TGA)

Đã tiến hành phân tích nhiệt vật liệu T₁₄ và kết quả cho thấy khi tốc độ tăng nhiệt 10 °C/phút, trong môi trường không khí thì có sự giảm khối lượng. Ở nhiệt độ lớn hơn 100 °C thấy pic thu nhiệt và pic tỏa nhiệt ở nhiệt độ lớn hơn 300 °C. Ở 50-150 °C sự giảm khối lượng là 14,432 % do xảy ra sự tách ẩm trong than. Ở 150-300 °C là 9,276 % khối lượng bị giảm là do sự mất nước tạo liên kết với Zr(IV). Ở 300-500 °C là 24,673 % là do sự cháy của than. Ở 500-600 °C sự giảm khối lượng là không đáng kể có thể do sự chuyển đổi các dạng tồn tại của hợp chất Zr(IV) 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.

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

Đã tiến hành đo BET vật liệu T₁₄ và kết quả cho thấy cấu trúc lỗ xốp trung bình của vật liệu. Diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu T₁₄ là 617,432 m²/g, thể tích lỗ xốp là 0,29 cm³/g. Diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu AC là 809,069 m²/g, thể tích lỗ xốp là 0,305 cm³/g, diện tích bề mặt của ZrO₂ là 172m²/g [4]. Như vậy, vật liệu tổng hợp được có sự thay đổi diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp. Vật liệu T₁₄ có diện tích bề mặt hấp phụ thấp hơn AC. Trên bề mặt AC đã được phủ một lớp mỏng Zr(IV) và một lượng Zr(IV) đã kết tủa bên trong các lỗ xốp của AC. Tuy nhiên, sự kết hợp của AC với Zr(IV) làm tăng các tâm hấp phụ arsen do đó làm tải trọng hấp phụ arsen.

4. KẾT LUẬN

Như vậy, sau khi tổng hợp được vật liệu bằng cách cố định zirconi lên than hoạt tính theo phương pháp thủy nhiệt trong môi trường H₂O₂ 4 M ở 120 °C, 14 giờ chúng tôi chọn được vật liệu T₄ vừa có khả năng hấp phụ arsen tốt, vừa có tính ứng dụng cao trong thực tế. Vật liệu này có tải trọng hấp phụ lớn nhất Q_{max} = 19,4 mg/g, chứa 30,45 % Zr và diện tích bề mặt hấp phụ của vật liệu 617,432 m²/g. Kết quả kiểm tra đặc tính của vật liệu T₄ cho thấy vật liệu tồn tại ở dạng vô định hình AC-Zr(OH)_xO_y. Có thể than hoạt tính sau khi hoạt hóa trong môi trường axit thì nó chứa nhiều nhóm chức axit và nhiều nhóm chức oxy hóa. Các nhóm chức này phản ứng trực tiếp với các mầm tinh thể zirconi nên không tạo ra được dạng tinh thể ZrO₂ gắn trên than. Vì vậy, ở phần tiếp theo chúng tôi sẽ nghiên cứu cố định zirconi trên than hoạt tính chưa hoạt hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zongming Ren, Gaosheng Zhang, J. Paul Chen. *Adsorptive removal of arsenic from water by an iron-zirconium binary oxide adsorbent*, Journal of Colloid and Interface Science, **358**, 230-237 (2011).
2. Cuiyan Li, Kezhi Li, Hejun Li, Yulei Zhang, Haibo Ouyang, Lei Liu, Can Sun. *Effect of reaction temperature on crystallization of nanocrystalline zirconia synthesized by microwave-hydrothermal process*, Journal of Alloys and Compounds, **561**, 23-27 (2013).
3. Bingcai Pan, Zhigang Li, Yanyang Zhang, Jingsheng Xu, Liang Chen, Haojie Dong, Weiming Zhang. *Acid and organic resistant nano-hydrated zirconium oxide (HZO)/polystyrene hybrid adsorbent for arsenic removal from water*, Chemical Engineering Journal, **248**, 290-296 (2014)

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 ZrO₂ nanopowders at low temperature*, Materials Chemistry and Physics, **117**, 455-459 (2009).
5. Nguyễn Ngọc Khánh. *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 (2010).

Liên hệ: Đào Thị Phương Thảo

Bộ môn Hóa – Khoa Hóa lý kỹ thuật – Học viện Kỹ thuật Quân sự

Số 236, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: thaodpa@yahoo.com

Điện thoại: 0983602185.