

LOẠI BỎ MANGAN TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHỨA OXIT PHỨC HỢP LANTAN-SẮT

Đặng Thế Anh¹, Vũ Huy Định¹, Đặng Thị Thúy Hạt¹, Trần Thị Thanh Thủy¹,
Trần Thị Phương¹, Nguyễn Văn Hương¹

¹Trường Đại học Lâm nghiệp

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu chứa oxit phức hợp lantan-sắt được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa các ion La^{3+} , Fe^{3+} và nung ở 650°C trong vòng 1 giờ. Sản phẩm thu được dùng làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ ion mangan trong nước. Đặc điểm hình thái bề mặt và thành phần hóa học của vật liệu hấp phụ được xác định thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Các thử nghiệm được khảo sát với yếu tố: pH ban đầu, nồng độ chất được hấp phụ Mn(II), thời gian tiếp xúc. Kết quả nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ Mn(II) cho kết quả tốt với khoảng nồng độ được khảo sát từ 8 mg/L đến 50 mg/L, hiệu suất hấp phụ đạt từ 80 - 93%. Các điều kiện được khảo sát cho kết quả hấp phụ tốt mangan tại pH = 5, nhiệt độ 30°C , thời gian hấp phụ 60 phút. Các thử nghiệm áp dụng cho các mẫu nước ngầm chứa mangan từ 0,2 mg/L đến 5,0 mg/L, kết quả loại bỏ mangan đều dưới ngưỡng giới hạn cho phép về hàm lượng mangan (0,1mg/L) của Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt (QCVN 01-1:2018/BYT). Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình Langmuir-Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại 186,7 mg/g.

Từ khóa: Hấp phụ, mangan, oxit phức hợp, xử lý nước.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Mangan là một trong những nguyên tố kim loại nặng phổ biến trong vỏ trái đất, chiếm 0,1% khối lượng vỏ trái đất; trong nguồn nước ngầm, nồng độ mangan trung bình 5 - 150 $\mu\text{g/L}$, nồng độ mangan đạt tới 1300 $\mu\text{g/L}$ trong nước ngầm trung tính và 9600 $\mu\text{g/L}$ trong nước ngầm có tính axit (ATSDR, 2012). Mangan là nguyên tố quan trọng cho sự phát triển của sinh vật; tuy nhiên, mangan trở thành chất độc hại khi ở nồng độ cao trong nước, nó gây ra các triệu chứng đau đầu, mất ngủ, viêm phổi, ảnh hưởng đến hệ thần kinh trung ương (ATSDR, 2012; Karin Ljung, 2007; Jhone E.Tobiason, 2016). Để sử dụng nguồn nước ngầm cần loại bỏ mangan và các kim loại độc hại khác. Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước như trao đổi ion, hấp phụ, hóa học... Trong đó, các vật liệu hấp phụ có cấu trúc kiểu *perovskite* của nguyên tố đất hiếm như lantan có khả năng hấp phụ tốt ion mangan trong nước (Deepti S. Patil, 2016; Nguyễn Thị Hà Chi, 2017). Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn phương pháp đồng kết tủa các muối lantan và sắt trong dung dịch kiềm có chất nền là polivinyl ancol, sau đó thiêu nhiệt tạo thành vật liệu hấp phụ chứa oxit phức hợp LaFeO_3 . Đây là phương pháp tương đối đơn giản, kích cỡ vật liệu thu

được khá đồng đều, đạt kích thước nanomet, nhiệt độ thiêu kết thấp (Luu Minh Đại, 2011, 2014). Vật liệu tạo thành được nghiên cứu thử nghiệm loại bỏ mangan bằng phương pháp hấp phụ với dung dịch pha chế và mẫu nước ngầm.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất chính: $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaOH, polivinyl ancol (PVA), MnSO_4 .

Máy đo pH/nhiệt độ để bàn HI2210-02, máy khuấy từ gia nhiệt RCT Basic IKA 20002620, ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy Nova NanoSEM 450 với thế gia tốc 5 kV, thành phần hóa học của vật liệu hấp phụ được xác định thông qua phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) ghi trên máy Oxford Microanalysis ISIS 300.

2.2. Phương pháp điều chế vật liệu hấp phụ

Hòa tan 2,6 g PVA vào 100 mL NaOH 1M ở 80°C , nhỏ từ từ và đồng thời 100 mL dung dịch LaCl_3 0,1M và 100 mL dung dịch $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M. Hỗn hợp kết tủa tạo thành được khuấy liên tục ở nhiệt độ 80°C đến khi tạo hỗn hợp đặc. Lọc, rửa hỗn hợp bằng nước cất đến pH = 7, sau đó sấy khô ở 105°C để tạo thành hỗn hợp rắn. Sản phẩm rắn thu được nghiền mịn và nung trong điều kiện có không khí ở 650°C trong vòng 1 giờ.

2.3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ

Quá trình khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ bao gồm: pH, nồng độ Mn(II), và thời gian hấp phụ. Thí nghiệm được tiến hành theo từng mẻ. Mỗi mẻ phản ứng được thử nghiệm với 1000 mL dung dịch Mn(II) có nồng độ xác định (từ 8 mg/L đến 50 mg/L), điều chỉnh pH ban đầu của mẫu thí nghiệm bằng dung dịch NaOH 0,05M hoặc dung dịch HNO₃ 0,05M với máy đo pH, nhiệt độ được duy trì ở 30°C, bổ sung một lượng vật liệu hấp phụ được tính cho từng thí nghiệm và khuấy ở tốc độ 120 vòng/phút. Thời gian hấp phụ được tính từ khi cho vật liệu hấp phụ đến các thời điểm trích mẫu (t = 10, 30, 50, 60, 80, 100 phút). Mỗi lần, 50 mL dung dịch được hút ra và lọc trên giấy lọc băng xanh và dùng chất oxi hóa (NH₄)₂S₂O₈ chuyển hóa Mn²⁺ thành MnO₄⁻, sau đó đo mật độ quang ở bước sóng đặc trưng 545 nm để tính nồng độ Mn²⁺ hay Mn(II).

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ

Hiệu suất loại bỏ mangan trong nước H(%) được xác định theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$q = \frac{(C_o - C_t).V}{m} \quad (2)$$

Trong đó: q (mg/g) là dung lượng hấp phụ của vật liệu cân bằng, C_o (mg/L) là nồng độ dung dịch Mn(II) ban đầu, C_t (mg/L) là nồng độ dung dịch Mn(II) ở thời gian t, V (L) là thể tích dung dịch, m (g) là khối lượng chất hấp phụ.

Áp dụng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich, để khảo sát các tham số của phương trình hấp phụ hồi quy, phương trình có dạng:

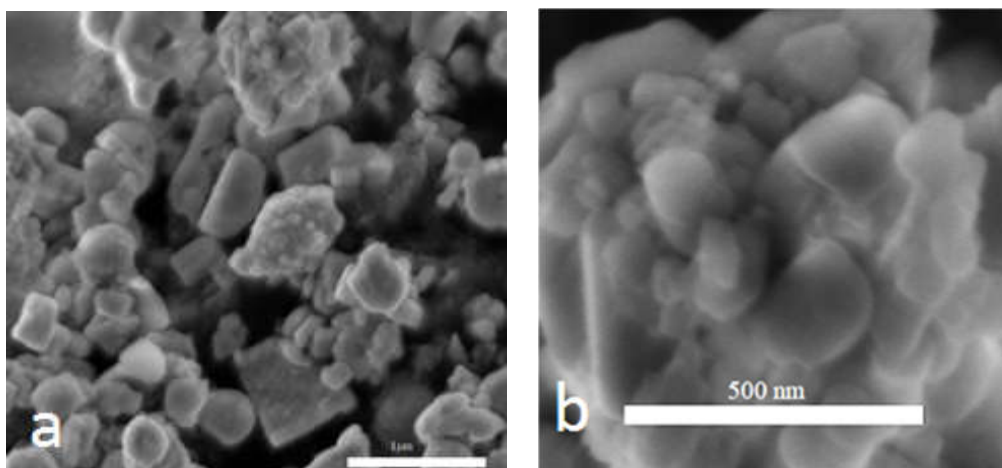
$$q = Q_{sat} \cdot \frac{K.C^n}{1 + K.C^n} \quad (3)$$

Trong đó: q (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng, Q_{sat} (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại, K là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir, C (mg/L) là nồng độ cân bằng của Mn(II) trong dung dịch, n là cường độ hấp phụ. Các thông số đặc trưng của quá trình hấp phụ thu được khi xử lý số liệu bằng phần mềm Origin 9.0.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân tích đặc trưng vật liệu hấp phụ

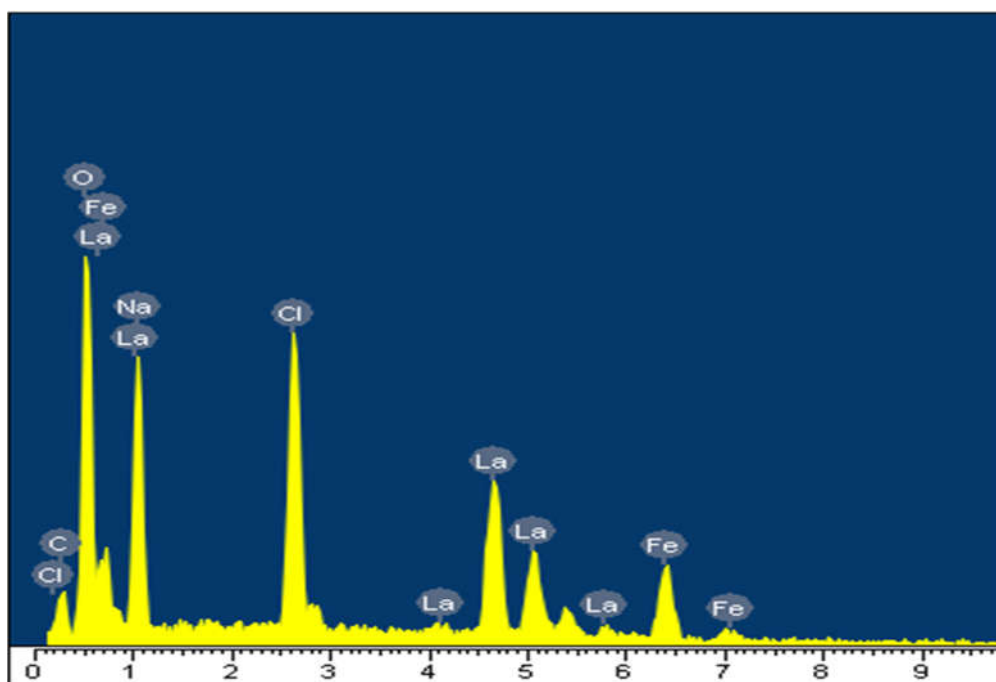
Trong nghiên cứu này, đặc trưng hình thái bề mặt của vật liệu hấp phụ được thể hiện trên ảnh SEM (Hình 1). Kết quả quét ảnh SEM cho thấy mẫu vật liệu hấp phụ có xuất hiện các cấu trúc hạt khá đồng đều với kích thước cỡ dưới 100 nm, các cấu trúc này làm tăng khả năng hấp phụ các ion kim loại.



Hình 1. Ảnh SEM (a) Độ phóng đại 3.000 lần, (b) Độ phóng đại 60.000 lần

Thành phần nguyên tử của vật liệu đo xác định bằng phương pháp EDX (Hình 2), kết quả cho thấy tỉ lệ nguyên tử La:Fe (1,089:1,000),

phù hợp với tỉ lệ % nguyên tử La:Fe theo lý thuyết là 1:1.



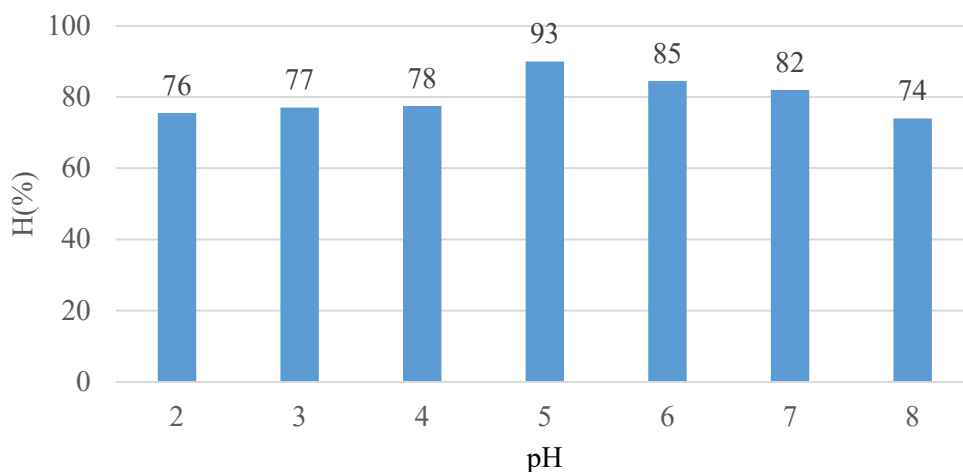
Hình 2. Phổ EDX

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của vật liệu

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Các dạng tồn tại của các ion kim loại phụ thuộc vào pH nên trong quá trình hấp phụ các kim loại, pH là một yếu tố ảnh hưởng mạnh đến

hiệu suất hấp phụ. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mn(II) được khảo sát ở pH từ 2 đến 8, trong điều kiện cố định lượng vật liệu hấp phụ là 0,5 g/L, nồng độ Mn(II) là 20 mg/L, nhiệt độ 30°C, thời gian khuấy 60 phút, tốc độ khuấy 120 vòng/phút.



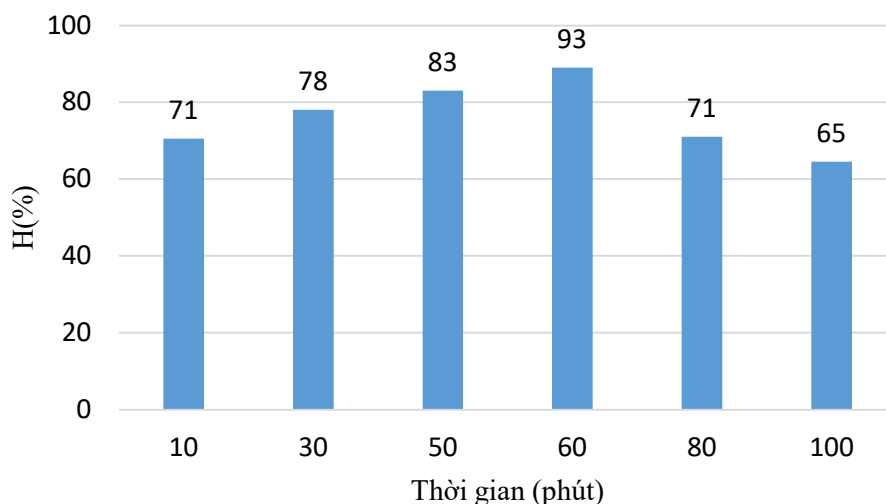
Hình 3. Ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát cho thấy: pH có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu (Hình 3). Ở giá trị pH thấp, từ 2 đến 5, hiệu suất xử lý tăng khi pH tăng và đạt tới 93% tại pH = 5. Khi giá trị pH tăng đến 8 thì hiệu suất xử lý giảm còn 74%. Ở môi trường pH cao, hiệu suất xử lý bằng tổng hiệu suất hấp phụ và hiệu suất loại bỏ ion mangan do quá trình kết tủa. Giá trị pH = 5 cho hiệu quả xử lý tốt nhất trong các giá trị được

khảo sát.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Tiến hành khảo sát thời gian hấp phụ từ 10 đến 100 phút để xác định thời gian thích hợp cho quá trình xử lý. Các điều kiện khác của quá trình hấp phụ được giữ cố định như lượng vật liệu hấp phụ 0,5 g/L, nồng độ Mn(II) 20 mg/L, pH = 5, nhiệt độ 30°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút.



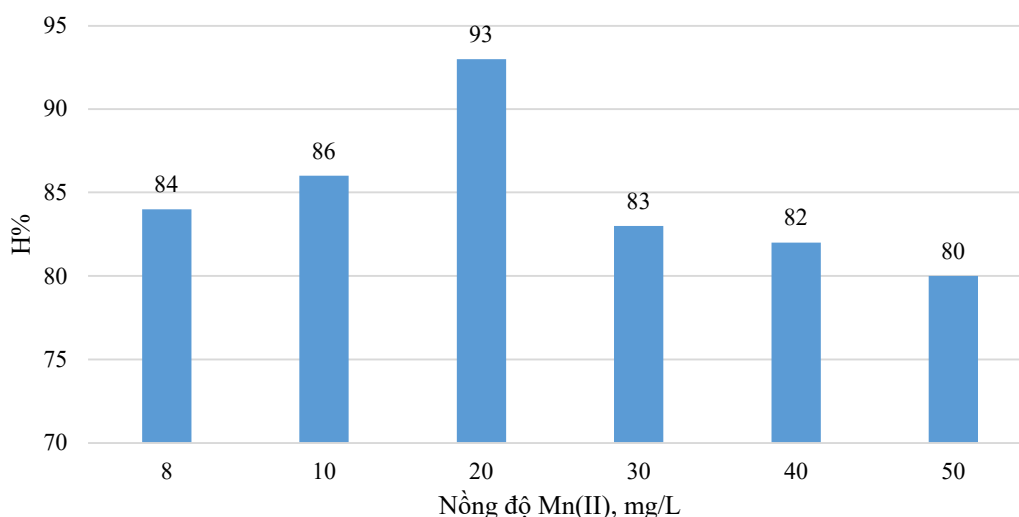
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Kết quả hiệu suất hấp phụ theo thời gian tiếp xúc được thể hiện ở Hình 4 cho thấy khả năng hấp phụ Mn(II) của vật liệu tăng khi thời gian tiếp xúc tăng. Sau 10 phút tiếp xúc, hiệu suất hấp phụ đạt 71% và tăng dần theo thời gian tới 93% tại 60 phút. Sau đó, có hiện tượng hiệu suất hấp phụ giảm, điều này tương tự các nghiên cứu về vật liệu hấp phụ (Nguyễn Thị Hà Chi, 2017). Ở thời gian đầu quá trình hấp phụ diễn ra nhanh, do số lượng tâm hấp phụ chưa bị chiếm trên bề mặt còn lớn, số lượng tâm hấp phụ sẽ giảm dần và bị bão hòa bởi các ion kim loại khi đạt tới trạng thái cân bằng. Ở giá trị pH = 5, thời gian

dài có hiện tượng hoà tan các trung tâm hấp phụ thành muối tan vào dung dịch. Như vậy, thời gian tiếp xúc tốt nhất là 60 phút.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ mangan(II)

Ảnh hưởng của nồng độ Mn(II) được xác định bằng cách tăng dần nồng độ Mn(II) từ 8 mg/L đến 50 g/L. Các điều kiện khác được cố định: lượng vật liệu hấp phụ 0,5 g/L, pH = 5, thời gian khuấy 60 phút, nhiệt độ 30°C, tốc độ khuấy 120 vòng/phút. Sự thay đổi hiệu suất hấp phụ tương ứng với nồng độ ban đầu khác nhau của Mn(II) được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ Mn(II)

Hiệu suất hấp phụ Mn(II) của vật liệu là khá cao, ở nồng độ khảo sát từ 8 mg/L đến 50 mg/L. Hiệu suất hấp phụ tăng dần từ 84% lên 93% khi tăng nồng độ kim loại từ 8 mg/L lên 20 mg/L.

Khi tiếp tục tăng nồng độ kim loại Mn(II) từ 30 mg/L đến 50 mg/L thì hiệu suất xử lý giảm dần xuống còn 80%. Ở khoảng nồng độ mangan nhỏ hơn 20 mg/L, khả năng làm giảm nồng độ

mangan xuống rất thấp là khó nên hiệu suất không lớn. Còn khi nồng độ mangan lớn hơn 20 mg/L đã vượt qua khả năng hấp phụ của vật liệu nên hiệu suất có xu hướng giảm. Điều này chứng tỏ vật liệu đã đạt đến nồng độ bão hòa chất hấp phụ trên bề mặt, kết quả này tiếp tục được sử dụng để tính toán các thông số của phương trình Langmuir-Freundlich.

Trong thực tế, các mẫu nước ngầm và nước một số hồ có nồng độ mangan thấp hơn so với mẫu nước thử nghiệm. Vì vậy, chúng tôi thử nghiệm áp dụng đối với các mẫu nước ngầm chứa mangan từ 0,2 mg/L đến 5,0 mg/L ở điều kiện khảo sát. Kết quả cho thấy có thể loại bỏ mangan xuống dưới 0,1 mg/L, đạt chỉ tiêu về

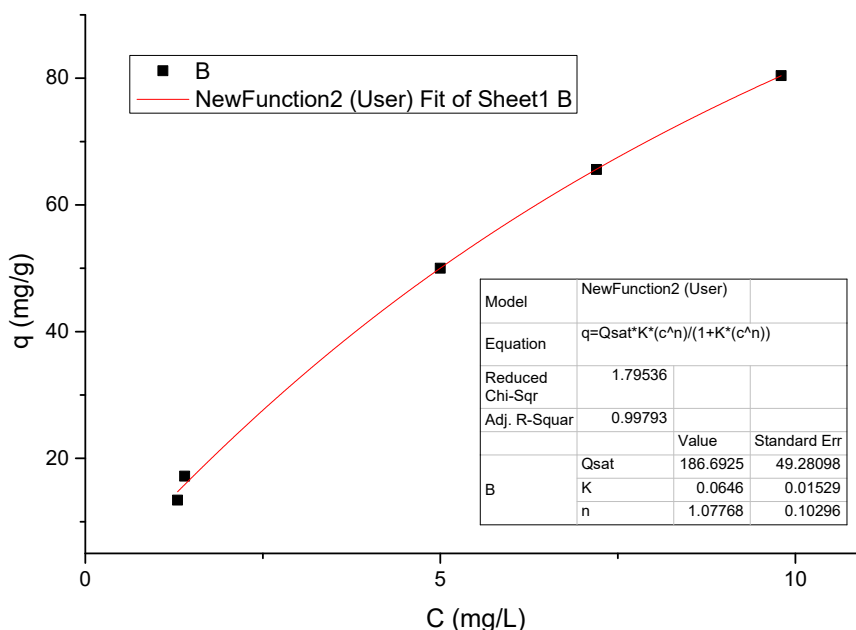
mangan của Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt (QCVN 01-1:2018/BYT).

3.3. Thông số hấp thụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich

Ảnh hưởng của nồng độ Mn(II) đối với hiệu suất xử lý được sử dụng để tính toán các thông số đặc trưng của mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich. Dung lượng hấp phụ q được tính theo công thức (2), dung lượng hấp phụ cực đại Q_{sat} được tính theo công thức (3). Kết quả tính dung lượng hấp phụ, nồng độ cân bằng được trình bày ở *Bảng 1*; kết quả tính toán hồi quy bằng phần mềm Origin 9 thể hiện trên *Hình 6*.

Bảng 1. Dung lượng hấp phụ (q), nồng độ cân bằng (C) của Mn(II) trong dung dịch

TT	C_o (mg/L)	m (g)	C (mg/L)	q (mg/g)
1	8	0,5	1,3	13,4
2	10	0,5	1,4	17,2
3	30	0,5	5,0	50,0
4	40	0,5	7,2	65,6
5	50	0,5	9,8	80,4



Hình 6. Phương trình hồi quy quá trình hấp phụ theo mô hình Langmuir-Freundlich

Thông qua hệ số hồi quy $R^2 = 0,9979$ cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ ion kim loại Mn(II). Các thông số liên quan được xác định thông qua phương pháp hồi quy như sau: Dung lượng hấp phụ cực đại $Q_{sat} = 186,7$ mg/g, hằng số cân bằng hấp phụ $K =$

0,0646, cường độ hấp phụ $n = 1,07768$, hệ số tương quan $R^2 = 0,9979$.

4. KẾT LUẬN

Vật liệu chứa oxit phức hợp lantan-sắt được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa và thiêu nhiệt ở 650°C có khả năng hấp phụ mangan trong nước rất tốt. Hiệu suất hấp phụ

đạt từ 80 - 93% khi xử lý dung dịch Mn(II) có nồng độ từ 8 mg/L đến 50 mg/L; có thể áp dụng loại bỏ mangan trong nước ngầm từ 0,2 mg/L đến 5,0 mg/L xuống giới hạn 0,1 mg/L của Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt (QCVN 01-1:2018/BYT). Điều kiện tiến hành hấp phụ mangan tốt nhất tại pH = 5, nhiệt độ 30°C, thời gian hấp phụ 60 phút. Quá trình hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir-Freundlich với dung lượng hấp phụ cực đại 186,7 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Thị Hà Chi, Đoàn Trung Dũng, Phạm Ngọc Chức, Nguyễn Quang Bắc, Dương Thị Lịm, Đào Ngọc Nhiệm (2017). Khảo sát khả năng hấp phụ amoni của oxit phức hợp LaFeO₃ kích thước nanomet. *Tạp chí Hóa học*, 55 (3), 294-297.

2. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức, Dương Thị Lịm (2014). Tổng hợp perovskit LaFeO₃ cấu trúc nano bằng phương pháp đốt

cháy gel. *Tạp chí Hóa học*, 52(1), 130-133.

3. Lưu Minh Đại, Đào Ngọc Nhiệm, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức, Dương Thị Lịm, Đỗ Kiên Trung (2011). Nghiên cứu chế tạo và ứng dụng LaFeO₃ kích thước nanomet để hấp phụ sắt, mangan và asen. *Tạp chí Hoá học*, 49 (3), 330-335.

4. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR (2012). *Toxicological profile for manganese*, pages 11-12, 402. United States Department of Health and Human Services, Public Health Service.

5. Deepti S. Patil, Sanjay M. Chavan, John U. Kennedy Oubagaranadin (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 468-487.

6. John E. Tobiason, Arianne Bazilio, Joseph Goodwill, Xuyen Mai, Chuyen Nguyen (2016). Manganese Removal from Drinking Water Sources. *Current Pollution Reports*, 2, 168-177.

7. Karin Ljung and Marie Vahter (2007). Time to Re-evaluate the Guideline Value for Manganese in Drinking Water. *Environmental Health Perspectives*, 115(11), 1533-1538.

MANGANESE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING PEROVSKITE-TYPE LANTHANUM IRON OXIDE ADSORBENT

Dang The Anh¹, Vu Huy Dinh¹, Dang Thi Thuy Hat¹, Tran Thi Thanh Thuy¹,
Tran Thi Phuong¹, Nguyen Van Huong¹

¹Vietnam National University of Forestry

SUMMARY

In this work, perovskite-type lanthanum-iron-oxide was prepared by co-precipitation method and heat treatment at 650°C, which was used as an adsorbent for the removal of manganese from aqueous solution. The surface morphology and chemical properties of adsorbent were characterized using Scanning electron microscopy (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Batch experiments for the adsorption onto adsorbent in 1000 mL of solution were studied with effective parameters including initial pH, manganese concentrations, and contact time, at a constant speed of 120 rpm. The concentration of manganese has been tested from 8 mg/L to 50 mg/L, the percentage of removal of manganese was up to 93%. The optimal for favourable adsorption: initial pH = 5, temperature at 30°C, contact time 60 min. Groundwater samples containing manganese from 0.2 mg/L to 5.0 mg/L were tested; after 60 minutes of treatment, manganese concentrations were below the precise value for standard (0.1 mg/L) which had been set from the National Technical Regulation on domestic Water Quality (QCVN 01-1: 2018 / BYT). The adsorption process follows the Langmuir-Freundlich adsorption isotherm model. The maximum adsorption capacity (Q_{sat}) was 186.7 mg/g, correlation coefficient (R^2) was 0.9979.

Keywords: Adsorption, manganese, perovskite-type oxides, water treatment.

Ngày nhận bài : 20/4/2020

Ngày phản biện : 20/7/2020

Ngày quyết định đăng : 18/8/2020