



Original Article

Removal of Arsenic from Water Using Natural Manganese Ore Globules

Nguyen Thi Hai^{1,*}, Ta Thi Hoai¹, Nguyen Quoc Tuan¹,
Nguyen Thi Hong¹, Nguyen Thi Hoang Ha²

¹VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam

²VNU Vietnam Japan University, Luu Huu Phuoc, Nam Tu Liem, Hanoi, Vietnam

Received 5th June 2024

Revised 14th March 2025; Accepted 23rd June 2025

Abstract: This study investigated the removal capacity of arsenic (As) by natural manganese ore materials (OMN). We used scanning electron microscopy (SEM), X-Ray Fluorescence (XRF), and point-of-zero charge pH_{PZC} to characterize the OMN. The As adsorption capacity of OMN was tested at different pHs and flow rates in the adsorption columns. The results indicated that pH affected the As removal capacity of OMN. The column adsorption was carried out continuously at a constant flow rate of 10 mL/min for 30 days. The feed solutions with As concentrations of 0.3 and 0.1 mg/L were pumped into two columns in an up-flow mode. Two column adsorptions were 7.5 cm in diameter and 17.5 cm in height and were packed with 900 g of OM. During the 30 days of the experiments, As concentrations in the effluent ranged from 0.006-0.217 mg/L and 0.003-0.051 mg/L, respectively, when As concentrations in the influent were 0.3 and 0.1 mg/L. The As concentration in the treated solution during the first 12 days, when using a solution containing As at a concentration of 0.1 mg/L, was below the WHO guidelines for drinking water quality and national technical regulation on domestic water quality (QCVN 01-1:2018/BYT) (0.01 mg/L for As).

Keywords: Arsenic, adsorption, removal, manganese ore, water environment.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenthihai128@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5153>

Nghiên cứu khả năng xử lý asen bằng hạt vật liệu quặng mangan tự nhiên

Nguyễn Thị Hải^{1,*}, Tạ Thị Hoài¹, Nguyễn Quốc Tuấn¹,
Nguyễn Thị Hồng¹, Nguyễn Thị Hoàng Hà²

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Việt Nhật, Đại học Quốc gia Hà Nội, Lưu Hữu Phước, Nam Từ Liêm, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 5 tháng 6 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 14 tháng 3 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 6 năm 2025

Tóm tắt: Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng xử lý arsen (As) của hạt vật liệu quặng mangan tự nhiên (OMN). Đặc tính của hạt vật liệu OMN được phân tích bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) để xác định hình thái học bề mặt vật liệu, huỳnh quang tia X (XRF) nhằm xác định thành phần hóa học các nguyên tố và điểm trung hòa điện tích (pH_{PZC}). Khả năng xử lý As của vật liệu OMN được đánh giá thông qua thí nghiệm ảnh hưởng pH dung dịch và thí nghiệm hấp phụ cột. Kết quả thực nghiệm cho thấy, khả năng hấp phụ của vật liệu OMN đối với As bị ảnh hưởng bởi pH dung dịch. Thí nghiệm hấp phụ cột được thực hiện với tốc độ dòng chảy không đổi 10 mL/phút trong vòng 30 ngày. Nồng độ As đầu vào của dung dịch lần lượt là 0,3 mg/L và 0,1 mg/L được bơm vào hai cột hấp phụ theo chiều dòng chảy từ dưới lên. Hai cột hấp phụ được thiết kế với kích thước đường kính 7,5 cm, chiều cao cột vật liệu 17,5 cm và chứa được 900 g vật liệu OMN. Trong suốt 30 ngày tiến hành thí nghiệm nồng độ As trong dung dịch đầu ra dao động từ 0,006 – 0,217 mg/L và 0,003 – 0,051 mg/L tương ứng với nồng độ As đầu vào là 0,3 mg/L và 0,1 mg/L. Dung dịch đầu ra trong điều kiện thí nghiệm với nồng độ As đầu vào ở mức 0,1 mg/L đã đạt mức cho phép với hàm lượng As theo hướng dẫn của WHO cho nước uống và quy chuẩn quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt QCVN 01-1:2018 (0,01 mg/L) trong 12 ngày đầu thí nghiệm.

Từ khóa: arsen, hấp phụ, xử lý, quặng mangan, môi trường nước.

1. Mở đầu

Arsen (As) là một á kim, có tỷ trọng 5,73 g/cm³ và có tính gây độc cao, được xếp vào nhóm độc loại A cùng với Hg, Se, Pb, Cd. Những năm gần đây, vấn đề ô nhiễm As trong nước ngầm đã và đang được đặc biệt quan tâm bởi những ảnh hưởng nghiêm trọng của nó đối với sức khỏe con người [1]. Trong môi trường nước tự nhiên, As phát sinh chủ yếu từ các khoáng vật

trong đá và trầm tích chứa As. Một số khoáng vật chính chứa As bao gồm arsenopyrit (FeAsS), orpiment (As₂S₃) và realgar (As₄S₄),... Các quá trình phong hóa và vận chuyển là yếu tố quan trọng quyết định sự giải phóng và phân tán As trong môi trường tự nhiên [2]. Hai dạng tồn tại chính của As vô cơ được tìm thấy trong môi trường là arsenit (As (III)) và arsenat (As (V)). Độc tính của As phụ thuộc vào trạng thái tồn tại của nó, các dạng hợp chất vô cơ và hữu cơ của

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenthihai128@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5153>

As (III) có độc tính cao hơn dạng As (V) [3]. Phần lớn sự nhiễm độc As thông qua việc sử dụng nguồn nước, đặc biệt là nước ngầm tại những khu vực nhiễm As. Tại Việt Nam, đồng bằng sông Hồng, có khoảng 10 triệu người bị phơi nhiễm As [4]. Phơi nhiễm As sẽ gây ra các triệu chứng bao gồm các bệnh về da, ung thư phổi, ung thư thận [2]. Vì vậy, việc nghiên cứu khả năng xử lý ô nhiễm As trong nước ngầm bằng các vật liệu hấp phụ giá rẻ, sẵn có ở địa phương sẽ là tiền đề cho nghiên cứu triển khai ứng dụng các hệ thống xử lý nước ngầm cho các vùng nông thôn với chi phí thấp.

Hiện nay, đã có rất nhiều công trình và dự án nghiên cứu sử dụng các phương pháp để xử lý As như phương pháp trao đổi ion, phương pháp hấp phụ, phương pháp sinh học và phương pháp màng [5]. Trong đó, phương pháp hấp phụ được ứng dụng phổ biến với nhiều ưu điểm về hiệu quả xử lý, chi phí thấp, dễ dàng lắp đặt và vận hành. Để nghiên cứu xử lý As trong môi trường nước, các nhà nghiên cứu trên thế giới và Việt Nam đã tiến hành thử nghiệm nhiều dạng vật liệu có nguồn gốc khác nhau như các vật liệu tự nhiên, chất thải từ hoạt động sản xuất công nghiệp và nông nghiệp, vật liệu tổng hợp [6-8]. Thông thường các vật liệu tổng hợp hoặc thương mại bao gồm than hoạt tính hay các vật liệu nano có khả năng xử lý As rất cao, nhiều vật liệu có dung lượng hấp phụ cực đại lên tới 56,1 mg/g [9]. Trong khi đó, các vật liệu tự nhiên hoặc các vật liệu có nguồn gốc là chất thải từ khai thác chế biến khoáng sản như bùn đỏ, tro bay, bùn thải mỏ sắt hay các phế phẩm nông nghiệp có hiệu quả loại bỏ As thấp [7, 10]. Tuy nhiên, khi so sánh với các vật liệu tổng hợp dạng nano hoặc than hoạt tính, chúng được đánh giá và quan tâm nhiều hơn do giá thành rẻ, tính ổn định cao và có sẵn tại nhiều địa phương [8]. Ngoài ra, đa phần các khu vực bị ô nhiễm As đều phân bố tại các nước đang phát triển, tại các vùng nông thôn, với điều kiện kinh tế khó khăn. Chính vì vậy, việc nghiên cứu sử dụng nguyên liệu có giá thành thấp, có sẵn ở địa phương đã và đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu hiện nay.

Vật liệu quặng mangan tự nhiên là vật liệu giá rẻ, có sẵn. Tại Việt Nam, quặng mangan tự

nhiên được phân phối rộng rãi ở nhiều địa phương như Tuyên Quang, Cao Bằng, Hà Giang và đã được khai thác và phân phối trên thị trường thương mại trong ngành vật liệu lọc. Với thành phần MnO_2 trong vật liệu đây là thành phần được xem là có ích trong xử lý As. Bởi theo nghiên cứu của Zhang và cs [11] và Xie và cs [12] đã chứng minh rằng các vật liệu chứa Mn trong thành phần đều có khả năng xử lý As tốt, với dung lượng hấp phụ lên tới 59,44 mg/g đối với As(III) và 31,68 mg/g đối với As(V) [13]. Theo Chakravarty và cs [13] đã sử dụng quặng oxit mangan tự nhiên trong xử lý đồng thời cả As(III) và As(V) chỉ ra rằng với thành phần tự nhiên của các quặng oxit mangan lên tới 76,9% MnO_2 , vật liệu này có khả năng loại bỏ hoàn toàn As tại 6 điểm xử lý nước ngầm có nồng độ As từ 0,04 đến 0,18 mg/L. Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu chỉ dừng lại trong điều kiện thí nghiệm hấp phụ dạng mẻ và hiện có rất ít các nghiên cứu được thực hiện trong điều kiện thí nghiệm hấp phụ cột. Việc tiến hành nghiên cứu khả năng xử lý của vật liệu trong điều kiện thí nghiệm hấp phụ cột là vô cùng cần thiết bởi đây là cơ sở để triển khai ứng dụng trong thực tiễn [8]. Chính vì vậy, nghiên cứu này được thực hiện nhằm: i) Đánh giá khả năng xử lý As của hạt vật liệu quặng oxit mangan trong điều kiện thí nghiệm cột; và ii) Đánh giá tiềm năng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm As trong môi trường nước.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Trong điều kiện khử như môi trường nước ngầm, dạng tồn tại chính của As là As(III). Khi khi bơm lên và khai thác lên trên mặt đất, As(III) tiếp xúc với oxy và tạo thành As(V) theo phương trình (1). Chính vì vậy, trong môi trường nước mặt, As sẽ chủ yếu tồn tại ở dạng As(V). Đối tượng xử lý trong các thực nghiệm của nghiên cứu này sẽ là các dung dịch As(V).



Để tiến hành các thí nghiệm, một dung dịch gốc As(V) có nồng độ 1000 mg/L được pha chế

bằng cách hòa tan 4,16 g muối $\text{Na}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ với 1000 mL nước cất. Các dung dịch làm việc trong các thí nghiệm có nồng độ As(V) ban đầu là 0,3 mg/L và 0,1 mg/L sẽ được pha loãng từ dung dịch gốc với lượng nước cất tương ứng. Để điều chỉnh pH của các dung dịch làm việc về mức pH mong muốn, hai dung dịch HNO_3 và NaOH có nồng độ 0,01 M được đưa vào sử dụng.

Hạt vật liệu lọc quặng mangan tự nhiên có nguồn gốc từ mỏ mangan huyện Chiêm Hóa, tỉnh Tuyên Quang được thu mua từ Công ty Cổ phần Thương mại Dịch vụ xuất nhập khẩu Phương Nam. Sau khi thu gom, hạt vật liệu mangan được rửa sạch với nước vòi, và 3 lần nước cất để loại bỏ các chất bụi, bẩn bám dính. Sau đó đem sấy khô ở nhiệt độ 60 °C cho tới khi khô hoàn toàn. Sản phẩm thu được đem đi nghiền nhỏ, rây tới kích thước 0,5-1 mm, đem bảo quản trong túi zip kín và được ký hiệu với tên OMN. Các đặc tính của vật liệu OMN được đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM; Quanta-650), phương pháp phân tích huỳnh quang tia X (XRF; Pioneer-S4) và điểm điện tích không pH_{PZC} . Giá trị pH_{PZC} của vật liệu OMN được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH (drift method).

Quy trình tiến hành thí nghiệm xác định pH_{PZC} gồm các bước sau: i) Chuẩn bị các bình tam giác có dung tích 250 mL chứa 100 mL dung dịch NaCl 0,1 mol/L. ii) Điều chỉnh pH của dung dịch NaCl trên về giá trị pH lần lượt là 3, 4, 5, 6, 7, 8 và 9; iii) Cho 0,1 g vật liệu OMN vào lần lượt các bình tam giác trên; iv) Đem các bình chứa hỗn hợp vật liệu và dung dịch trên đi lắc trong điều kiện nhiệt độ phòng với tốc độ lắc 160 vòng/phút trong vòng 24 giờ; và v) Xác định giá trị pH của hỗn hợp dung dịch sau khi kết thúc thí nghiệm.

Sự thay đổi pH (ΔpH) của dung dịch trước và sau thí nghiệm được xác định qua phương trình (2). Điểm giao nhau giữa đường biểu diễn giữa sự dịch chuyển pH của hỗn hợp pH trên trục y và giá trị pH ban đầu của dung dịch (pH_i) trên trục x với trục x ($x = 0$) được xác định là điểm điện tích không pH_{PZC} .

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_i - \text{pH}_f \quad (2)$$

Trong đó: pH_i và pH_f lần lượt là giá trị pH của hỗn hợp dung dịch trước và sau thí nghiệm.

2.2. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý As của vật liệu OMN

Ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý As của vật liệu OMN được khảo sát trong khoảng pH dung dịch từ 2 đến 9. Giá trị pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HNO_3 và NaOH 0,01 M. Tỷ lệ vật liệu rắn lỏng là 2,5 g/L. Cụ thể trong 50 mL dung dịch chứa chất ô nhiễm As(V) có nồng độ 0,3 mg/L thêm 0,125 g OMN. Quá trình hấp phụ được thực hiện ở nhiệt độ phòng, trong vòng 24 giờ và lắc ở 160 vòng/phút.

Khả năng hấp phụ và hiệu quả xử lý As(V) của vật liệu OMN (q_e ; mg/g, H; %) sau 24 giờ được tính toán theo phương trình (3) và (4).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3)$$

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \times 100}{C_0} \quad (4)$$

Trong đó: C_0 và C_e (mg/L) lần lượt là nồng độ As(V) trong nước trước hấp phụ, sau 24 giờ hấp phụ; m (g) là khối lượng vật liệu OMN; và V (L) là thể tích dung dịch As(V).

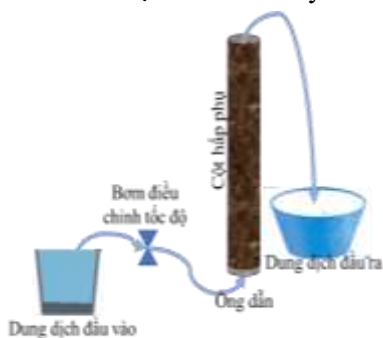
2.3. Thí nghiệm hấp phụ cột

Trong nghiên cứu này, thí nghiệm hấp phụ dạng cột được tiến hành ở 2 điều kiện với nồng độ chất ô nhiễm As(V) của dung dịch đầu vào khác nhau lần lượt là 0,3 mg/L và 0,1 mg/L. pH của dung dịch đầu vào được điều chỉnh tại pH = 7. Nồng độ ban đầu của dung dịch và giá trị pH được mô phỏng phù hợp với điều kiện thực tế của môi trường nước. Bởi theo Berg và cs [4], hàm lượng As trung bình trong nước ngầm tại khu vực đồng bằng châu thổ sông Hồng và đồng bằng châu thổ sông Mê Kông lần lượt là 0,159 mg/L và 0,039 mg/L. Hay theo nghiên cứu của Hai và cs [14], nồng độ As của mẫu nước trước và sau lọc tại các hộ dân tại huyện Kim Bảng, tỉnh Hà Nam lần lượt dao động trong khoảng 0,06 - 0,178 mg/L và 0,013 - 0,109 mg/L.

Hai cột hấp phụ được thiết kế giống nhau với đường kính cột là 7,5 cm và chiều cao cột vật liệu 17,5 cm, chèn 900 g vật liệu OMN. Phần đáy và phần đỉnh cột hấp phụ được chèn thêm 1 cm cát thạch anh có kích thước 0,5-1 mm. Thiết kế

cột hấp phụ được mô phỏng tương tự cột vật liệu trong các máy lọc thương mại phổ biến trên thị trường. Mô hình thí nghiệm cột được thể hiện ở Hình 1. Thí nghiệm thực hiện trong điều kiện dòng chảy liên tục suốt 30 ngày với tốc độ dòng chảy ổn định qua cột được điều chỉnh ở mức 10 mL/phút. Tổng thể tích As(V) được xử lý là 432 L. Dòng dung dịch chứa chất ô nhiễm được bơm vào cột hấp phụ theo chiều từ dưới lên. Thí nghiệm hấp phụ cột được thực hiện lặp 3 lần, giá trị trung bình được trình bày trong nghiên cứu cùng với sai số.

Để đánh giá hiệu quả xử lý As(V) của hạt vật liệu OMN, các mẫu nước sau khi chảy qua các cột hấp phụ được lấy ở các thời điểm 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 25, 28 và 30 ngày tiến hành thí nghiệm. Tiến hành đo đặc pH của các mẫu nước đầu ra tại thời điểm lấy mẫu.



Hình 1. Sơ đồ thiết kế hấp phụ dạng cột.

2.4. Phương pháp phân tích As

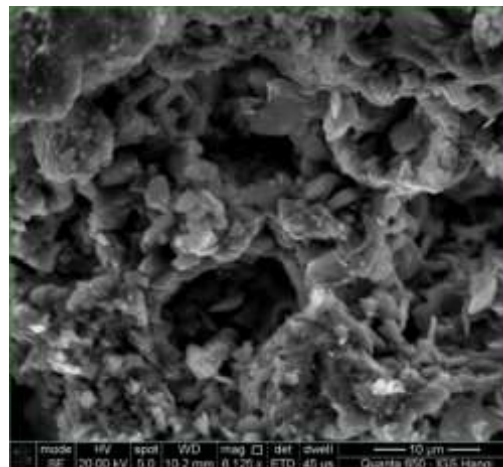
Nồng độ As trong các mẫu nước trước và sau hấp phụ được xác định bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS 280FS, Agilent). Giới hạn phát hiện của máy đối với chỉ tiêu As đạt 2 $\mu\text{g/L}$. Đường chuẩn phân tích được xây dựng trong khoảng nồng độ 10-100 $\mu\text{g/L}$, với các mức nồng độ lần lượt là 10, 20, 40, 60, 80 $\mu\text{g/L}$.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu OMN

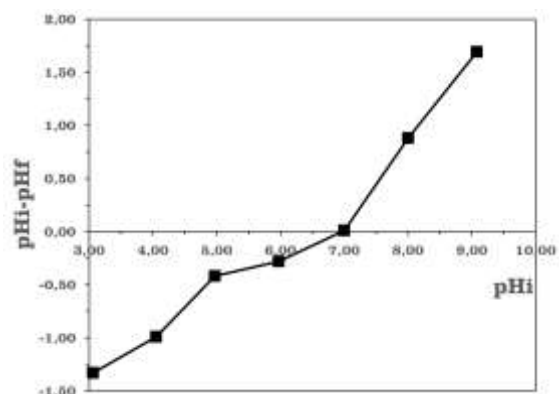
Kết quả hình thái học bề mặt SEM của vật liệu OMN được thể hiện ở Hình 2. Bề mặt của

vật liệu OMN không đồng nhất, chia thành nhiều lỗ nhỏ, bề mặt vật liệu nhiều lớp vảy nhỏ, nông xếp chồng chéo lên nhau không thống nhất tương đồng với quặng mangan ferit (MnFe_2O_4) trong nghiên cứu của Frolova và cs [15].



Hình 2. Hình ảnh SEM của vật liệu OMN.

Kết quả phân tích thành phần hóa học của vật liệu OMN thông qua kỹ thuật XRF cho thấy, thành phần chính của OMN chứa oxit của các kim loại gồm Fe_2O_3 (55,67%), SiO_2 (15,34%), Al_2O_3 (14,23%), MnO (3,45%), và một lượng nhỏ các oxit MgO (0,46%), P_2O_5 (0,5%), TiO_2 (1,25%), CaO (0,45%) và các oxit khác. Với thành phần nguyên tố như trên, OMN được đánh giá là vật liệu tiềm năng để xử lý As. Bởi theo Nguyen và cs [8], các thành phần trên của OMN đều có ích trong việc xử lý, loại bỏ As.



Hình 3. Điểm điện tích không (pH_{pzc}) của OMN.

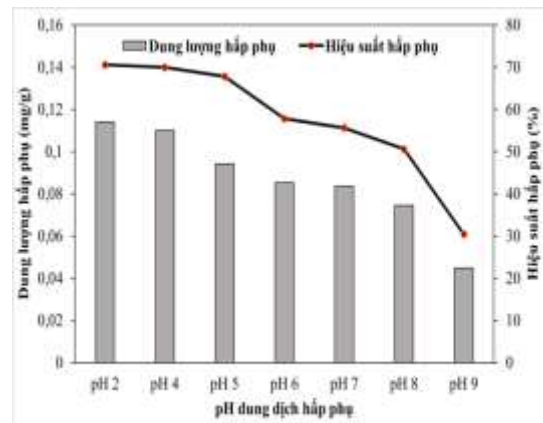
Điểm điện tích bề mặt vật liệu bằng 0 – pH_{PZC} hay còn gọi là điểm trung hòa điện tích của vật liệu OMN được xác định là 7,0 (Hình 3). Khi dung dịch làm việc chứa chất ô nhiễm As có pH thấp hơn giá trị pH_{PZC} (7,0), thì bề mặt vật liệu OMN sẽ tích điện dương và ngược lại. Bề mặt vật liệu OMN sẽ tích điện âm trong môi trường dung dịch có pH lớn hơn giá trị pH_{PZC} .

3.2. Ảnh hưởng pH tới khả năng hấp phụ As của vật liệu OMN

Hình 4 thể hiện ảnh hưởng của pH dung dịch tới khả năng hấp phụ As của vật liệu OMN. Kết quả cho thấy, khi thay đổi pH dung dịch từ 2 đến 9, khả năng hấp phụ As của OMN có sự thay đổi khá nhiều. Khi pH tăng từ 2-9 thì khả năng xử lý As của vật liệu OMN giảm dần, Khả năng xử lý As của OMN đạt cao nhất tại pH = 2 (70,6%) và thấp nhất tại pH = 9 (30,4%). Tại pH = 7, dung lượng hấp phụ As của OMN đạt 0,083 mg/g và hiệu suất xử lý đạt 55,6%. Xu hướng hấp phụ của OMN trong điều kiện thay đổi pH tương đồng với kết quả nghiên cứu của Maji và cs [16].

Giá trị pH của các dung dịch sau hấp phụ tại các điều kiện pH ban đầu từ 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 lần lượt là 2,14; 4,34; 5,42; 6,04; 6,62; 6,94 và 7,8. Kết quả cho thấy giá trị pH của các dung dịch sau thí nghiệm đều thấp hơn giá trị pH_{PZC} (7,0) ngoại trừ điều kiện thí nghiệm với pH 9. Như vậy, sự thay đổi pH làm ảnh hưởng tới khả năng xử lý As của OMN có thể là do khi pH dung dịch thấp hơn pH_{PZC} của OMN (7,0) thì bề mặt OMN tích điện dương. Do đó, OMN dễ dàng tương tác với các anion As(V) thông qua cơ chế lực hút tĩnh điện.

Trong điều kiện môi trường pH càng thấp, ion H^+ càng nhiều thúc đẩy quá trình tương tác của vật liệu OMN với anion As(V), điều này giải thích tại sao khi pH tăng lên thì hiệu suất xử lý giảm đi. Mặc dù, khả năng xử lý OMN giảm đi trong khoảng pH = 9 vì pH > pH_{PZC} , nhưng quá trình hấp phụ vẫn diễn ra do quá trình khuếch tán bề mặt hay còn gọi là tạo phức bề mặt diễn ra giữa OMN và các ion As(V).



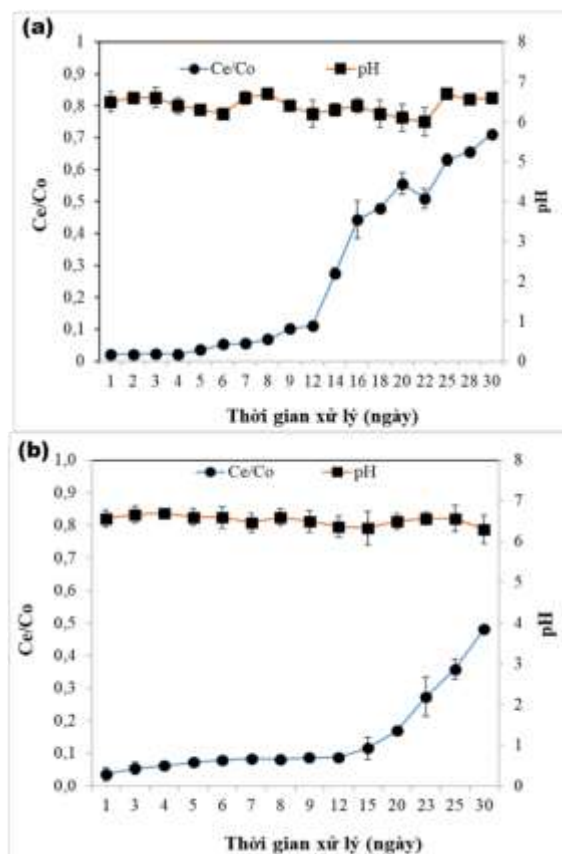
Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ As của vật liệu OMN.

3.3. Khả năng hấp phụ As của vật liệu OMN trong thí nghiệm cột

Nghiên cứu khả năng hấp phụ As của vật liệu OMN trong điều kiện thí nghiệm cột được thực hiện trong vòng 30 ngày, tại 2 nồng độ đầu vào As khác nhau lần lượt là 0,3 mg/L và 0,1 mg/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy, suốt 30 ngày tiến hành thí nghiệm, dung dịch đầu ra có pH lần lượt dao động trong khoảng 6,2-6,8 và 6,3-6,7 khi nồng độ As(V) đầu vào ở mức 0,3 mg/L và 0,1 mg/L. Như vậy, pH của các mẫu đầu ra đều thấp hơn không đáng kể so với pH của dung dịch đầu vào (pH = 7). Kết quả này tương ứng với giá trị pH của dung dịch sau hấp phụ khi thực hiện ảnh hưởng pH tới khả năng xử lý As(V) của vật liệu OMN (Mục 3.2). Ngoài ra, giá trị pH của dung dịch đầu ra đều thấp hơn giá trị pH_{PZC} của vật liệu OMN, cho thấy trong quá trình tương tác OMN tích điện dương và là điều kiện thuận lợi cho hấp phụ với các anion As(V).

Trong điều kiện thí nghiệm nồng độ As đầu vào trong nước thải ở mức 0,1 mg/L (Hình 5b), tỉ lệ Ce/Co tăng dần từ 0,036 lên 0,48, hiệu suất xử lý giảm dần từ 96,37% xuống 51,84%. Như vậy, sau 30 ngày tỉ lệ Ce/Co vẫn < 1, do đó vật liệu OMN vẫn có khả năng xử lý tiếp tục As trong thời gian dài hơn. Cụ thể, sau 1 ngày thí nghiệm tỉ lệ Ce/Co đạt 0,036, tăng lên 0,072; 0,086 và 0,115 sau 5, 9 và 20 ngày tiến hành thí

thí nghiệm. Sau 30 ngày thí nghiệm, tỉ lệ C_e/C_0 là $0,48 < 1$, chứng tỏ vật liệu OMN chưa bão hòa.



Hình 5. Đường cong hấp phụ As của vật liệu OMN trong thí nghiệm cột với nồng độ As trong nước (a) 0,3 mg/L và (b) 0,1 mg/L.

So sánh ở 2 điều kiện thí nghiệm ở 2 mức nồng độ As trong dung dịch đầu vào 0,3 và 0,1 mg/L cho thấy, tỉ lệ C_e/C_0 của vật liệu OMN trong điều kiện nồng độ As đầu vào là 0,3 mg/L cao hơn và tiến tới 1 gần hơn so với điều kiện còn lại. Cụ thể, tỉ lệ C_e/C_0 tăng dần từ 0,021; 0,100; 0,556 và 0,711 sau 1, 9, 20 và 30 ngày thí nghiệm (Hình 5a). Do nồng độ As đầu vào cao khiến cho bề mặt hạt vật liệu OMN tiếp xúc với lượng lớn As trong thời gian ngắn khiến cho vật liệu OMN nhanh đạt trạng thái bão hòa dẫn tới tỷ lệ C_e/C_0 tăng nhanh. Điều này tương đồng với kết quả nghiên cứu của Nguyen và cs [17] và Satya và cs [18]. Satya và cs chứng minh rằng, khi nồng độ đầu vào chất ô nhiễm cao, các

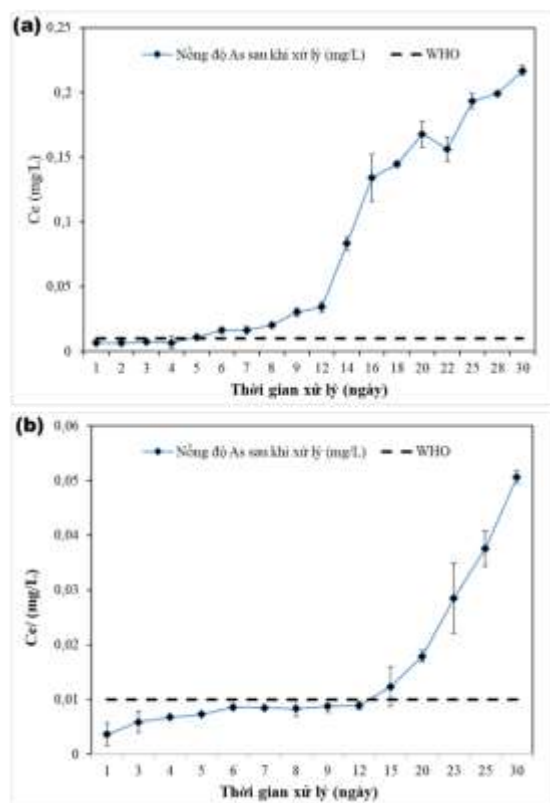
vị trí liên kết phía ngoài hay bề mặt của hạt vật liệu hấp phụ sẽ nhanh chóng bị lấp đầy, bị chiếm hữu [18]. Lượng lớn các ion của chất ô nhiễm sẽ đổ bộ và tiếp xúc với bề mặt vật liệu hấp phụ. Ngay sau bị chiếm hữu hết các vị trí liên kết phía ngoài, thì lượng chất ô nhiễm mới thêm vào không có khả năng bị loại bỏ hơn được nữa. Trong khi đó, lượng chất ô nhiễm trong nước thải với hàm lượng nhỏ sẽ tiếp xúc với các vị trí liên kết và bề mặt vật liệu từ từ, các phân tử của chất ô nhiễm dạng ion có thể đi sâu vào trong các lỗ mao quản thông thoáng của vật liệu. Tốc độ chuyển đổi của chất ô nhiễm từ thể lỏng sang thể rắn trên bề mặt vật liệu hấp phụ chậm hơn khi nồng độ đầu vào chất ô nhiễm cao [18].

3.4. Khả năng xử lý As của vật liệu OMN

Sau 30 ngày thí nghiệm, nồng độ As trong dung dịch đầu ra trong cả 2 điều kiện thí nghiệm nồng độ As đầu vào 0,3 mg/L và 0,1 mg/L dao động trong khoảng lần lượt là 0,006 - 0,217 mg/L và 0,003-0,051 mg/L (Hình 6a và 6b). Trong điều kiện thí nghiệm tại nồng độ As của dung dịch đầu vào 0,3 mg/L, thì khả năng xử lý của vật liệu OMN trong 8 ngày đầu xử lý dao động khoảng 0,006-0,02 mg/L, từ ngày thứ 8, hiệu suất xử lý giảm dần, nồng độ As đo được trong dung dịch đầu ra lớn dần. Kết quả so sánh với nồng độ As cho phép theo quy chuẩn chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt QCVN 01-1:2018/BYT và tổ chức Y tế Thế giới WHO (0,01 mg/L) cho thấy nồng độ As của nước sau 5 ngày xử lý trong điều kiện thí nghiệm với nồng độ As đầu vào là 0,3 mg/L luôn cao hơn mức cho phép.

Trong khi đó, trong điều kiện thí nghiệm với nồng độ As trong dung dịch nước đầu vào ở mức 0,1 mg/L thì suốt 12 ngày thí nghiệm đầu, nồng độ As của dung dịch đầu ra đo được luôn dưới 0,01 mg/L. Nồng độ As đo được trong nước sau khi xử lý đạt lần lượt là 0,012; 0,037 và 0,051 mg/L sau 15, 25 và 30 ngày xử lý. Thể tích lớp vật liệu (bed volumes-BV) của cột thí nghiệm tại điều kiện dung dịch đầu vào As 0,1 mg/L đo được khi vượt ngưỡng 0,01 mg/L đạt 250, kết quả này tương đồng với giá trị BV của vật liệu đá ong (BV = 250) khi dung dịch As đầu vào 0,1

mg/L [17] và của hạt vật liệu tổng hợp từ bùn thải hệ thống xử lý nước cùng chitosan (BV = 210) khi dung dịch As đầu vào chạy tại 0,15 mg/L [19].



Hình 6. Khả năng xử lý As của vật liệu OMN trong thí nghiệm cột với nồng độ As trong nước thải (a) 0,3 mg/L và (b) 0,1 mg/L.

4. Kết luận

Hạt vật liệu quặng mangan tự nhiên OMN thu thập từ mỏ mangan Tuyên Quang có khả năng xử lý As trong môi trường nước. Bề mặt hạt vật liệu OMN không đồng nhất. Điểm điện tích không của vật liệu OMN được xác định đạt 7.0. Khả năng xử lý As của vật liệu OMN bị ảnh hưởng bởi pH dung dịch, giảm dần khi pH tăng từ 2 đến 9. Trong điều kiện thí nghiệm cột, suốt 30 ngày thí nghiệm nồng độ As đầu ra dao động lần lượt là 0,006-0,217 mg/L và 0,003-0,051 mg/L ở 2 điều kiện As đầu vào là 0,3 và 0,1 mg/L. Dung dịch nước thải As đầu ra trong điều

kiện nồng độ As đầu vào ở mức 0,1 mg/L suốt 12 ngày thí nghiệm đầu đều đạt tiêu chuẩn cho hàm lượng As theo quy chuẩn chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt QCVN 01-1:2018/BYT và tổ chức Y tế Thế giới WHO (As; 0,01 mg/L). Như vậy, hạt vật liệu OMN có tiềm năng xử lý As trong môi trường nước, tuy nhiên hiệu suất xử lý còn chưa dài, cần thiết phải có những nghiên cứu tiếp để nâng cao khả năng xử lý từ đó mở rộng được tiềm năng ứng dụng của vật liệu.

Lời cảm ơn

Nguyễn Thị Hải được tài trợ bởi Chương trình học bổng sau tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số VINIF.2024.STS.23.

Tài liệu tham khảo

- [1] N. M. Simfons, J. Bundschuh, Arsenic-Rich Geothermal Fluids as Environmentally Hazardous Materials—A Global Assessment, *Science of the Total Environment*, Vol. 817, 2022, pp. 152669, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152669>
- [2] P. L. Smedley, D. G. Kinniburgh, A Review of the Source, Behaviour and Distribution of Arsenic in Natural Waters, *Applied Geochemistry*, Vol. 17, No. 5, 2002, pp. 517-568, [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00018-5).
- [3] L. Zhang, X. Qin, J. Tang, W. Liu, H. Yang, Review of Arsenic Geochemical Characteristics and Its Significance on Arsenic Pollution Studies in Karst Groundwater, Southwest China, *Applied Geochemistry*, Vol. 77, 2017, pp. 80-88, <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.05.014>.
- [4] M. Berg, C. Stengel, P. T. K. Trang, P. H. Viet, M. L. Sampson, M. Leng, D. Fredericks, Magnitude of Arsenic Pollution in the Mekong and Red River Deltas-Cambodia and Vietnam, *Science of the Total Environment*, Vol. 372, No. 2, 2007, pp. 413-425, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.09.010>.
- [5] P. Singh, A. Borthakur, R. Singh, R. Bhadouria, V. K. Singh, P. Devi, A Critical Review on the Research Trends and Emerging Technologies for Arsenic Decontamination from Water, *Groundwater for Sustainable Development*, Vol. 14, 2021, pp. 100607, <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2021.100607>.

- [6] K. Zoroufchi Benis, A. M. Damuchali, J. Soltan, K. N. McPhedran, Treatment of Aqueous Arsenic – A Review of Biochar Modification Methods, *Science of the Total Environment*, Vol. 739, 2020, pp. 139750, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139750>.
- [7] S. Lata, S. R. Samadder, Removal of Arsenic from Water Using Nano Adsorbents and Challenges: A Review, *Journal of Environmental Management*, Vol. 166, 2016, pp. 387-406, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.10.039>.
- [8] T. H. Nguyen, H. N. Tran, H. A. Vu, M. V. Trinh, T. V. Nguyen, P. Loganathan, T. H. H. Nguyen, Laterite as A Low-Cost Adsorbent in A Sustainable Decentralized Filtration System to Remove Arsenic from Groundwater in Vietnam. *Science of the Total Environment*, Vol. 699, 2020, pp. 134267, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134267>.
- [9] T. H. Nguyen, H. N. Tran, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, V. T. Trinh, T. D. Nguyen, H. P. Chao, Single-Step Removal of Arsenite Ions from Water Through Oxidation-Coupled Adsorption Using Mn/Mg/Fe Layered Double Hydroxide as Catalyst and Adsorbent. *Chemosphere*, Vol. 295, 2022, pp. 133370, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133370>.
- [10] A. L. Srivastav, T. D. Pham, S. C. Izah, N. Singh, P. K. Singh, Biochar Adsorbents for Arsenic Removal from Water Environment: A Review, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 108, No. 4, 2022, pp. 616-628, <https://doi.org/10.1007/s00128-021-03374-6>.
- [11] G. S. Zhang, J. H. Qu, H. J. Liu, R. P. Liu, G. T. Li, Removal Mechanism of As (III) by A Novel Fe–Mn Binary Oxide Adsorbent: Oxidation and Sorption, *Environmental Science and Technology*, Vol. 41, 2007, pp. 4613-4619, <https://doi.org/10.1021/es063010u>.
- [12] X. Xie, C. Lu, R. Xu, X. Yang, L. Yan, C. Su, C. Arsenic Removal by Manganese-Doped Mesoporous Iron Oxides from Groundwater: Performance and Mechanism, *Science of The Total Environment*, Vol. 806, 2022, pp. 150615, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150615>.
- [13] S. Chakravarty, V. Dureja, G. Bhattacharyya, S. Maity, S. Bhattacharjee, Removal of Arsenic from Groundwater Using Low Cost Ferruginous Manganese Ore, *Water Research*, Vol. 36, No.3, 2002, pp. 625-632, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00234-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00234-2).
- [14] N. T. Hai, N. T. Vinh, S. Vigneswaran, N. T. H. Ha, T. T. Hoai, N. Q. Tuan, Groundwater Quality and People's Awareness—A Case Study in Hoang Tay Commune, Kim Bang District, Ha Nam Province, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 1383, 2024, pp. 012011, <https://doi.org/10.1088/17551315/1383/1/012011>.
- [15] L. Frolova, M. Kharytonov, I. Klimkina, A. Koveria, Adsorption Purification of Waste Water from Chromium by Ferrite Manganese, *International Conference Essays of Mining Science and Practice*, Vol. 168, 2020, pp. 8.
- [16] S. K. Maji, A. Pal, T. Pal, A. J. Adak, Adsorption Thermodynamics of Arsenic on Laterite Soil, *Journal of Surface Science and Technology*, Vol. 22, 2007, pp. 161-167.
- [17] T. H. Nguyen, A. T. Nguyen, P. Loganathan, T. V. Nguyen, S. Vigneswaran, T. H. H. Nguyen, H. N. Tran, Low-Cost Laterite-Laden Household Filters for Removing Arsenic from Groundwater in Vietnam and Waste Management, *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 152, 2021, pp. 154-163, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.06.002>.
- [18] A. Satya, A. Harimawan, G. S. Haryani, M. A. H. Johir, L. N. Nguyen, L. D. Nghiem, S. Vigneswaran, H. H. Ngo, T. Setiadi, Fixed-Bed Adsorption Performance and Empirical Modeling of Cadmium Removal Using Adsorbent Prepared from the Cyanobacterium *Aphanothece* Sp Cultivar, *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 21, 2021, pp. 101194, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101194>.
- [19] H. Zeng, Y. Yu, F. Wang, J. Zhang, D. Li, Arsenic (V) Removal by Granular Adsorbents Made from Water Treatment Residuals Materials and Chitosan, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 585, 2020, pp. 124036, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124036>.