

Nghiên cứu khả năng tách kim loại nặng trong dung dịch nước bằng vật liệu Aluminosilicat xốp

Vũ Quang Lợi*, Bùi Duy Cam, Đỗ Quang Trung, Nguyễn Ngọc Khánh

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

Nhận ngày 2 tháng 8 năm 2010

Abstract. The increasing level of heavy metals in the water environmental represents a serious threat to human health and ecological systems. These contaminants must be removed from water resources. Various treatment technologies have been developed. In this paper, the potential of removing heavy metals from aqueous solution by using porous aluminosilicate was studied. The solid sorbents were synthesized by reaction of sodium silicate and alumino sulfate with sol-gel method. Effects of synthesis temperature and ratio of Al:Si on synthesized materials and their adsorption capacity of heavy metals were studied. The characteristics of the sorbents have been studied by X-ray diffraction, BET,... Their surface area is $210 \text{ m}^2/\text{g}$, pore volume is $0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$, the maximum adsorption capacity of material ($142.86 \text{ mg Pb}^{2+}/\text{g}$; $51.54 \text{ mg Cd}^{2+}/\text{g}$ and $64.93 \text{ Mn}^{2+}/\text{g}$) were obtained.

1. Mở đầu

Hiện nay, ô nhiễm nguồn nước bởi các kim loại nặng đang được sự quan tâm đặc biệt của xã hội bởi tính độc hại của nó đối với sức khỏe con người. Đã có nhiều nghiên cứu nhằm tách kim loại nặng ra khỏi dung dịch nước bằng các phương pháp khác nhau như kết tủa, keo tụ, hấp phụ. Trong số đó, phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi hơn cả bởi các ưu điểm như xử lý nhanh, dễ chế tạo thiết bị và đặc biệt là có thể tái sử dụng vật liệu hấp phụ. Vấn đề đặt ra là phải tổng hợp được vật liệu hấp phụ vừa có độ bền cơ, hóa học cao vừa đảm bảo tốc độ và dung lượng hấp phụ và rẻ tiền nhằm đáp ứng các nhu cầu xử lý nước tại các vùng nông thôn. Hiện nay, các vật liệu trên cơ sở silica được sử

dụng nhiều nhất cho mục đích hấp phụ kim loại nặng [1-3]. Khả năng hấp phụ phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như bản chất, cấu trúc và diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp phụ. Bởi vậy, một số nghiên cứu đã hướng đến các loại vật liệu silica biến tính nhằm tăng khả năng và hiệu quả hấp phụ [4-6]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu về tổng hợp vật liệu Aluminosilicat xốp có diện tích bề mặt riêng lớn từ nguyên liệu thông thường và khả năng hấp phụ kim loại nặng của chúng thông qua việc khảo sát khả năng hấp phụ Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} trong dung dịch nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và phương pháp nghiên cứu

- Thủy tinh lỏng tinh khiết có hàm lượng SiO_2 chiếm 23-25%, $d = 1,4 \text{ g/cm}^3$.

* Tác giả liên hệ. ĐT: 84-4-38582542.
E-mail: vuquangloi@gmail.com

- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tinh khiết phân tích.

- Các phương pháp vật lý hiện đại XRD, IR, BET được sử dụng để đánh giá cấu trúc vật liệu. Phân tích cation kim loại (Al, Cd, Pb) bằng phương pháp AAS và xác định Mn^{2+} bằng phương pháp persulfate (SMEWW 3500-Mn B).

2.2. Chế tạo vật liệu Aluminosilica biến tính

Lấy 10ml thủy tinh lỏng, pha loãng 5 lần bằng nước cất rồi khuấy đều. Nhỏ từ từ 32ml dung dịch NH_4Cl 5M vào dung dịch trên. Lọc và rửa đến pH=7, sấy mẫu ở 100°C . Thu được mẫu ký hiệu là M-0.

Lấy 100ml thủy tinh lỏng và 250ml nước cất cho vào cốc 2 lít. Khuấy đều thu được dung dịch 1 (dd 1). Lấy lần lượt X (g) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ và 80ml H_2O cho vào cốc 500ml ta được dung dịch 2 (dd 2). Nhỏ từ từ dd 2 vào dd1, thu được kết tủa màu trắng. Sau đó rửa kết tủa nhiều lần tới pH = 7. Lọc hút chân không và sấy kết tủa trong 24 giờ ở 100°C .

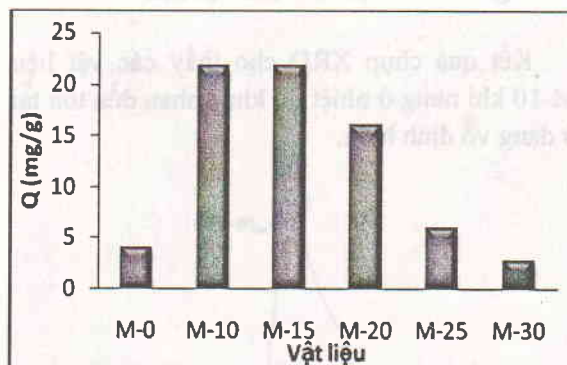
Trong đó, X là khối lượng $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Xg) tương ứng với tỉ lệ Al/Si trong vật liệu Aluminosilicat là: 10, 15, 20, 25, và 30%. Ký hiệu lần lượt các mẫu vật liệu là: M-10, M-15, M-20, M-25, M-30.

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của các vật liệu

Các vật liệu được sơ bộ khảo sát khả năng hấp phụ với ion đại diện Mn^{2+} . Lấy 0,2g vật liệu lắc với 50ml dung dịch Mn^{2+} có nồng độ ban đầu C_0 . Sau đó, xác định lượng Mn^{2+} còn lại C_t . Khảo sát tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

3. Kết quả thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng Al đến khả năng hấp phụ của vật liệu



Hình 1. Khả năng hấp phụ Mn^{2+} (Q) của các vật liệu. (Quy đổi $Q=(C_0-C_t).V/m$)

Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ Mn^{2+} của các vật liệu khác nhau, với nồng độ ban đầu (C_0) 100ppm được thể hiện trên hình 1 cho thấy, vật liệu có hàm lượng Al 10% và 15% hấp phụ tốt nhất, khi tỉ lệ Al tăng lên thì khả năng hấp phụ của vật liệu cũng giảm dần.

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Vật liệu M-10 với hàm lượng được thực hiện chế biến ở nhiệt độ sấy khác nhau: 100°C , 200°C . Tiếp theo là nung ở các nhiệt độ 300°C , 400°C và 550°C . Sau đó, khảo sát khả năng hấp phụ Mn^{2+} tương tự như trên. Các kết quả thu được thể hiện trong bảng 1.

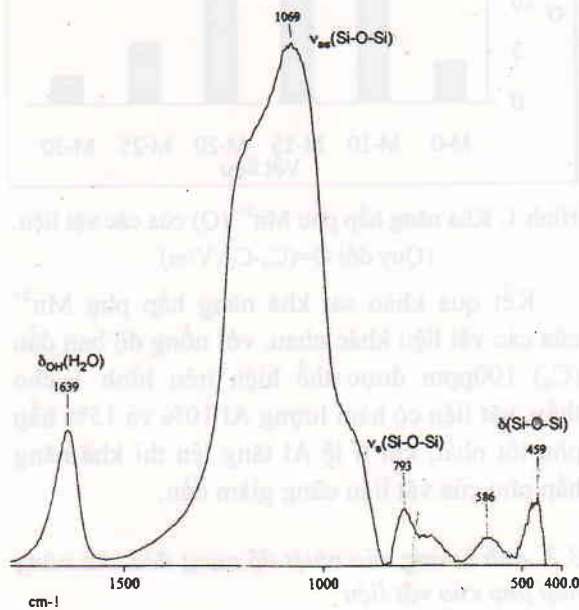
Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Nhiệt độ nung ($^\circ\text{C}$)	C_0 (ppm)	C_t (ppm)	Q (mg/g)
100	100	18,46	20,38
200	100	24,09	18,98
300	100	45,64	13,59
400	100	62,78	9,31
550	100	57,64	10,59

Từ các kết quả trên, chúng tôi thấy vật liệu silica được biến tính bằng 10% Al và sấy ở 100°C cho kết quả hấp phụ Mn^{2+} lớn nhất.

3.3. Nghiên cứu đặc tính của vật liệu

Kết quả chụp XRD cho thấy các vật liệu M-10 khi nung ở nhiệt độ khác nhau đều tồn tại ở dạng vô định hình.



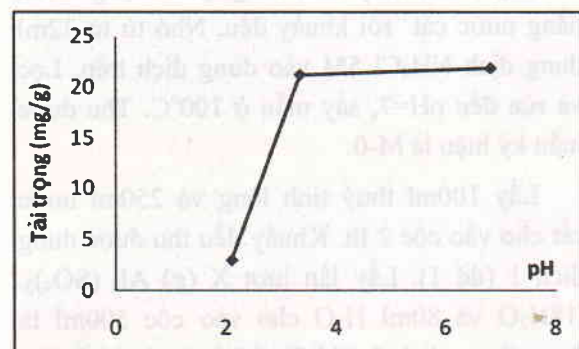
Hình 2. Phổ IR của vật liệu M-10.

Hình 2 là phổ IR của vật liệu M-10, cho thấy xuất hiện các pic đặc trưng của liên kết Si-O-Si. Pic ở 1069 và 793 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của liên kết Si-O-Si, pic ở 459 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động biến dạng của liên kết Si-O-Si. Pic dao động ở 586 cm⁻¹, theo tác giả Xiu-WenWu và các cộng sự [2], là dao động của vòng 5 và 6 T-O-T (T là Si hoặc Al) trên thành mao quản. Các kết quả hấp phụ và giải hấp N₂ của mẫu M-10 cho thấy: vật liệu có thể tích mao quản 0,79 cm³/g, diện tích bề mặt riêng BET là 209,86 m²/g (~210 m²/g), đường kính mao quản trung bình 15,94 nm (~16nm).

Các kết quả này cho thấy chúng tôi đã điều chế được vật liệu silica xốp biến tính bằng nhôm. Nhôm được đưa vào vật liệu theo phương pháp sol-gel đồng kết tủa, nằm trong cấu trúc của mạng silic.

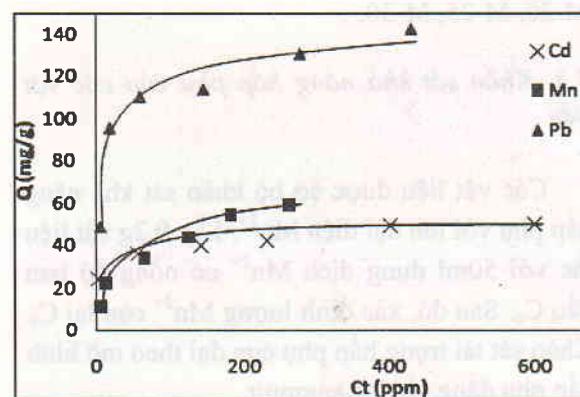
3.4. Khả năng hấp phụ kim loại nặng của vật liệu

Để khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ cation của vật liệu, chúng tôi khảo sát khả năng hấp phụ Mn^{2+} ở vùng pH nhỏ hơn 8. Ở vùng pH cao, cation kim loại bị kết tủa một phần vì thế đánh giá khả năng hấp phụ không chính xác.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu M-10.

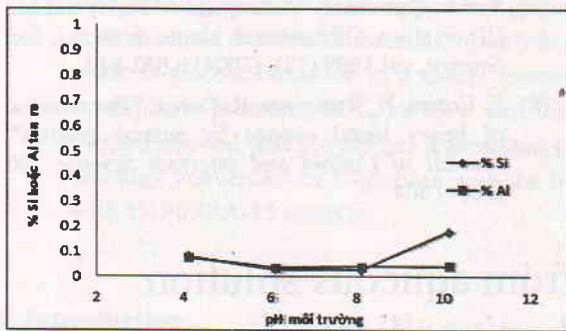
Kết quả khảo sát pH hấp phụ tối ưu được thể hiện trên hình 3. Kết quả cho thấy vật liệu hấp phụ tốt ở pH từ 4-7. Ở pH thấp (<3) khả năng hấp phụ cation của vật liệu giảm rõ rệt, khả năng sự hấp phụ theo cơ chế trao đổi ion.



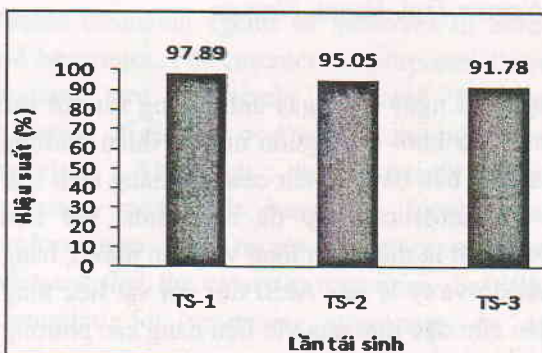
Hình 4. Tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu.

Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu M-10 với các cation: Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, chúng tôi thu được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu với các cation Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} lần lượt là: 142,86 mg/g, 51,54 mg/g, 64,93 mg/g. Các kết quả này cho thấy khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu là khá tốt.

Để đánh giá khả năng ứng dụng và tái sử dụng của vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát sự hòa tan của Si và Al vào dung dịch ở các pH từ 4-10 (hình 5). Kết quả thí nghiệm: ngâm, lắc sau 24h đối với vật liệu M-10 cho thấy lượng Si và Al tan vào trong dung dịch không đáng kể, khoảng 0,04% Al ($m_{Al}/m_{\text{vật liệu}}$) và 0,03% Si ($m_{Si}/m_{\text{vật liệu}}$). Vật liệu tổng hợp được bền trong môi trường pH 4-8, độ bền giảm khi pH nhỏ hơn 4 và cao hơn 9.



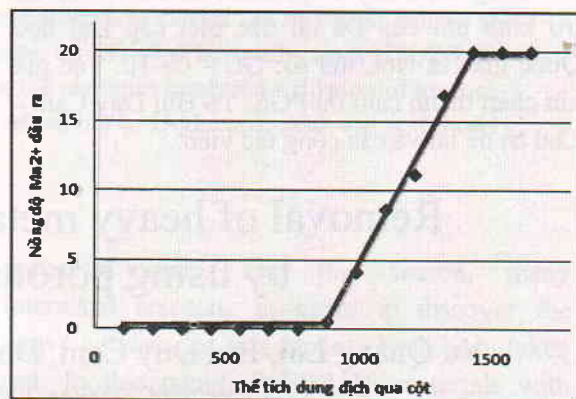
Hình 5. Hàm lượng Si và Al của vật liệu M-10 tan theo sự thay đổi của pH môi trường.



Hình 6. Khả năng giải hấp, tái sinh vật liệu bằng NaCl 0,1M.

Các kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp, tái sinh vật liệu bằng dung dịch NaCl 0,1M được thể hiện trên Hình 6. Vật liệu M-10 sau khi hấp phụ Mn^{2+} bão hòa được rửa giải bằng dung dịch NaCl 0,1M nhiều lần và cuối cùng được rửa bằng nước cất đến hết ion Cl. Sau đó, vật liệu tiếp tục được sử dụng hấp phụ với Mn^{2+} . Lặp lại các thí nghiệm trên 3 lần, chúng tôi nhận thấy vật liệu dễ dàng được tái sinh bằng NaCl 0,1M. Dung lượng hấp phụ sau 3 lần tái sinh đạt khoảng 92% so với lần đầu.

Nghiên cứu sự hấp phụ động ion Mn^{2+} của vật liệu M-10. Cho dung dịch có nồng độ Mn^{2+} 20ppm chạy qua cột có chứa 0,5g vật liệu M-10 với tốc độ dòng 0,5ml/phút, $V_{\text{vật liệu}}$ (Bed volume) = 2,6 ml, thời gian tiếp xúc 5,2 phút. Sau khi chạy được 100ml, lấy mẫu ở đầu ra để đem đi xác định nồng độ Mn^{2+} . Kết quả được thể hiện trên hình 7.



Hình 7. Kết quả hấp phụ động của vật liệu.

Từ đồ thị, ta thấy với 0,5g vật liệu có khả năng xử lý được ~338 bed volume (~880ml) cho dung dịch đầu ra có nồng độ Mn^{2+} <0,3ppm (theo QCVN 01:2009/BYT) từ nồng độ đầu vào là 20ppm. Cột đạt cân bằng sau khi cho 1,43 lít dung dịch Mn^{2+} nồng độ 20ppm chạy qua cột. Theo thí nghiệm này, tổng lượng Mn^{2+} mang trên vật liệu hấp phụ là 49,95 mg/g.

4. Kết luận

- Đã tổng hợp được vật liệu Aluminosilicat xốp với các tỉ lệ Al/Si khác nhau: 10, 15, 20, 25, 30%. Mẫu M-10 có diện tích bề mặt riêng khoảng 210 m²/g, kích thước mao quản trung bình khoảng 16 nm.

- Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu có hàm lượng 10% Al có khả năng hấp phụ tốt nhất, tải trọng hấp phụ cực đại với cation Pb²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺ lần lượt là: 142,86 mg/g, 51,54 mg/g, 64,93 mg/g.

- Vật liệu Aluminosilicat có độ bền cơ hóa tốt, dễ dàng được tái sinh bằng dung dịch NaCl 0,1M. Với kết quả nghiên cứu trên, vật liệu M-10 hoàn toàn có khả năng ứng để xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng ở Việt Nam.

Lời cảm ơn

Công trình này được hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của Đề tài đặc biệt cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, mã số: QG - 09-10. Tác giả xin chân thành cảm ơn PGS. TS Bùi Duy Cam - Chủ trì đề tài và các cộng tác viên.

Tài liệu tham khảo

- [1] H.Sepehrian, S.J.Ahmadi, S.Waqif-Husain, H.Faghihian, H.Alighanbarid, "Adsorption Studies of Heavy Metal Ions on Mesoporous Aluminosilicate, Novel Cation Exchanger", *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 252.
- [2] Xiu-Wen Wu, Hong-Wen Ma, Jin-Hong Li, JunZhang, Zhi-Hong Li, "The synthesis of mesoporous aluminosilicate using microcline for adsorption of mercury (II)", *Journal of Colloid and Interface Science* 315 (2007) 555.
- [3] Xiu-Wen Wu, Hong-Wen Ma, Yan-Rong Zhang, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by a mesoporous aluminosilicate synthesized from microcline, *Applied Clay Science* 48 (2010) 538.
- [4] Jong Sung Kim, Soowoo Chah and Jongheop.Yi, "Preparation of modified silica for heavy metal removal", *Korean.J. Chem.Eng.*, 17(1), (2000) 118.
- [5] Saeki . Kazutoshi, "Adsorption of Fe(II) and Mn (II) on silica, Gibbsite and humic acids." *J. Soil Science*, vol.1699 (12), (2004) p.832-840.
- [6] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *Journal of Colloid and interface Science* 200 (2004) 304.

Removal of heavy metals from aqueous solution by using porous Aluminosilicate

Vu Quang Loi, Bui Duy Cam, Do Quang Trung, Nguyen Ngoc Khanh

Hanoi University of Science, VNU, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Sự tồn tại các kim loại nặng độc hại trong môi trường nước ngày càng gây ảnh hưởng xấu tới sức khỏe con người và hệ sinh thái. Do đó cần tách loại chúng ra khỏi các nguồn nước. Nhiều phương pháp xử lý kim loại nặng trong nước đã được nghiên cứu. Bài báo này nghiên cứu khả năng tách loại kim loại nặng trong dung dịch nước bằng vật liệu aluminosilicat xốp đã biến tính. Vật liệu aluminosilicat xốp biến tính được tổng hợp từ nguyên liệu chính là thủy tinh lỏng và phenôl, bằng phương pháp sol-gel. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ và tỷ lệ của Al:Si đối với vật liệu tổng hợp và khả năng hấp phụ kim loại nặng của chúng. Nghiên cứu đặc tính của vật liệu bằng các phương pháp nhiễu xạ Ron-ghen, BET,... Vật liệu aluminosilicat xốp tổng hợp được có các thông số sau: diện tích bề mặt riêng 210 m²/g, thể tích lỗ xốp 0,79 cm³/g, tải trọng hấp phụ cực đại đối với một số kim loại nặng là: 142.86 mg Pb²⁺/g; 51.54 mg Cd²⁺/g và 64.93 Mn²⁺/g.