

NGHIÊN CỨU TÁCH LOẠI Cr (VI) TRONG NƯỚC VÀ NƯỚC THẢI BẰNG THAN BÙN

Hoàng Thị Hương Huế, Nguyễn Đình Bảng

Bộ môn Hoá vô cơ, khoa Hoá học

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Hà Nội

Tóm tắt: Việc sử dụng than bùn như một vật liệu để tách các kim loại nặng hoà tan trong nước đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm vì đó là phương pháp đơn giản, có hiệu quả và rất kinh tế. Nguồn than bùn ở nước ta rất dồi dào. Ở Hà Nội, than bùn tập trung chủ yếu ở các vùng thuộc huyện Đông Anh như Lỗ Khê, Mai Lâm, Dân Chủ... Cơ chế lưu giữ các ion kim loại trên than bùn là vấn đề vẫn còn nhiều tranh cãi, trong đó có một số cơ chế chính: trao đổi ion, tạo phức, hấp phụ hoá học và hấp phụ vật lí.

Trong phần nghiên cứu của mình, chúng tôi đã nghiên cứu tách loại Cr(VI) từ nước và nước thải của bể mạ crom của nhà máy xe đạp Thống Nhất bằng than bùn ở Lỗ Khê đã được hoạt hoá bằng axit H_2SO_4 . Những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ như là: pH, tốc độ nạp liệu, sự cạnh tranh của các ion kim loại có mặt đồng thời trong dung dịch, nguồn than bùn, phương pháp chuẩn bị than bùn... Khoảng pH tối ưu cho quá trình hấp phụ các kim loại trên than bùn thường từ 3,5 - 6,5 (đối với Cr(VI)) thì khoảng pH tối ưu là 1,5-3,0 và tốt nhất ở pH = 1,5).

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp thì sự ô nhiễm môi trường diễn ra càng mạnh, nhất là sự

ô nhiễm môi trường nước. Vì vậy vấn đề xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải công nghiệp ngày càng được quan tâm hơn.

Từ đầu những năm 70 người ta đã quan tâm nhiều đến ảnh hưởng của các kim loại nặng tới cơ thể con người và hệ sinh thái, ở dạng lượng vết chúng rất cần thiết cho cơ thể con người. Tuy nhiên với hàm lượng lớn hơn chúng có tác dụng ngược lại hoàn toàn, ở đó, chúng biểu hiện như chất kìm hãm hoạt tính của các enzym, gây nên nhiều bệnh cho con người.

Có nhiều phương pháp tách kim loại nặng ra khỏi nguồn nước: phương pháp kết tủa, phương pháp chiết, phương pháp hấp phụ, ... Một trong những phương pháp đang được ứng dụng nhiều là phương pháp hấp phụ với các vật liệu rẻ tiền: than hoạt tính, than xoan, xơ dừa, chitosan, than bùn...

Việc sử dụng than bùn như một vật liệu để tách các kim loại nặng hoà tan trong nước đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm vì đó là phương pháp đơn giản, có hiệu quả và rất kinh tế. Nguồn than bùn ở nước ta rất dồi dào, ở Hà Nội, than bùn tập trung chủ yếu ở một số vùng thuộc huyện Đông Anh như Lỗ Khê, Mai Lâm, Dân Chủ, ... Cơ chế lưu giữ các ion kim loại trên than bùn vẫn còn gây nhiều tranh cãi, trong đó có một số cơ chế chính: trao đổi ion, tạo phức, hấp phụ hoá học và hấp phụ vật lý. Những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ như là: pH, tốc độ nạp liệu, sự cạnh tranh của các ion kim loại có mặt đồng thời trong dung dịch, nguồn than bùn, phương pháp chuẩn bị than bùn,... Khoảng pH tối ưu cho quá trình hấp phụ các kim loại trên than bùn thường từ 3,5 - 6,5. Dưới khoảng từ pH 3,0-3,5 việc loại bỏ kim loại không có hiệu quả (trừ Cr(VI) có khoảng pH tối ưu 1,5-3,0). Trong khuôn khổ nghiên cứu của mình chúng tôi đã nghiên cứu quá trình tách loại Cr(VI) trong nước và nước thải từ phân xưởng mạ crôm của nhà máy xe đạp Thống Nhất bằng than bùn ở Lỗ Khê (Đông Anh, Hà Nội).

2. Phần thực nghiệm

- Xử lý than bùn

+ Than bùn lấy từ mỏ Lỗ Khê, đem sấy khô khoảng 24 giờ ở 105°C rồi nghiền thật nhỏ và sàng qua rây có kích thước lỗ 1mm để loại bỏ những hạt than to, tạo nên một cấp hạt đồng nhất.

+ Hoạt hoá than bùn: Tắm dung dịch axit sunfuric có nồng độ khác nhau lên than bùn (1gam than bùn được tắm 1ml dung dịch H_2SO_4), sau đó sấy ở các nhiệt độ khác nhau trong vòng 4 giờ rồi lấy ra rửa sạch lượng axit còn dư bằng nước cất và sấy khô ở 70- 80°C.

- Khảo sát dung lượng hấp phụ Cr(VI) của than bùn.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất tách loại Cr(VI) của than bùn.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tách loại Cr(VI) của than bùn.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng than bùn đến hiệu suất tách loại Cr(VI).

Từ các nghiên cứu trên, chúng tôi áp dụng để tách loại Cr(VI) từ nước thải phân xưởng mạ crôm thuộc nhà máy xe đạp Thống Nhất. (Hàm lượng Cr(VI) trong nước được xác định bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử diphenylcacbazit).

3. Kết quả và thảo luận

Bảng 1: Khả năng tách loại Cr(VI) của than bùn được xử lý bằng H_2SO_4 có nồng độ khác nhau và được sấy ở các nhiệt độ khác nhau (thể tích dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100mg/l lấy để xử lý là 100ml, lượng than dùng là 1gam).

Stt	[H_2SO_4] (%)	Nhiệt độ 110°C		Nhiệt độ 150°C		Nhiệt độ 200°C	
		[Cr(VI)] _đ (mg/l)	Hiệu suất (H%)	[Cr(VI)] _đ (mg/l)	Hiệu suất (H%)	[Cr(VI)] _đ (mg/l)	Hiệu suất (H%)
1	0	68,8	31,2	64,0	36,0	75,2	24,8
2	5	59,9	40,1	54,0	46,0	60,0	40,0
3	10	45,9	54,1	43,1	56,9	46,0	54,0
4	15	19,0	81,0	17,0	83,0	32,3	67,7
5	20	11,9	88,1	10,0	90,0	18,7	81,3
6	25	10,0	90,0	7,9	92,1	14,0	86,0
7	30	8,0	92,0	6,0	94,0	12,8	87,2
8	40	4,6	95,4	3,5	96,5	11,0	89,0
9	50	3,3	96,7	1,5	98,5	8,8	91,2
10	60	2,0	98,0	0,1	99,9	7,0	93,0

* Còn lại.

Nhận xét: Than bùn được hoạt hoá bằng axit H_2SO_4 có hiệu suất tách loại Cr(VI) cao hơn than bùn không được hoạt hoá và nồng độ axit càng tăng thì hiệu suất tách loại Cr(VI) càng tăng, nhưng khi nồng độ axit tăng từ 25% -60% thì hiệu suất tách loại lại tăng chậm, đạt xấp xỉ 8%, nên để có hiệu quả kinh tế, chúng tôi chọn axit H_2SO_4 25% cho các nghiên cứu tiếp sau của mình.

- Trong ba nhiệt độ khảo sát thì than bùn sấy ở $150^\circ C$ có khả năng tách loại Cr(VI) lớn nhất và chúng tôi chọn nhiệt độ này để sấy than bùn.

Bảng 2 : Khảo sát dung lượng hấp phụ Cr(VI) của than bùn

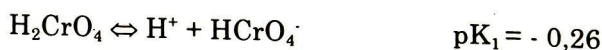
Lượng Cr(VI) ban đầu (mg)	200
Lượng than (g)	1
Lượng Cr(VI) còn lại	22,23
Dung lượng hấp phụ Cr(VI) của than bùn (mg/g)	177,77

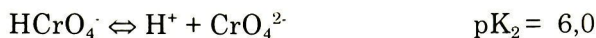
Bảng 3: Ảnh hưởng của pH đến quá trình tách loại Cr(VI) bằng than bùn (thể tích dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100mg/l lấy để xử lý là 100ml, lượng than dùng là 1gam).

pH	1	1,5	2	2,5	3	4	5	6	7
[Cr(VI)] _đ (mg/l)	9,26	6,40	7,48	15,57	29,16	35,57	44,50	48,47	51,15
Hiệu suất (H%)	90,74	93,60	92,52	84,43	70,84	64,43	55,50	51,53	48,85

Từ kết quả thực nghiệm ta thấy: khi pH tăng từ 1,5-7 thì hiệu suất tách loại Cr(VI) giảm xuống và giá trị pH tối ưu cho quá trình tách loại Cr(VI) là 1,5. Điều này cũng phù hợp với một số kết quả đã công bố [2]. Chúng tôi chọn giá trị độ pH này cho các quá trình nghiên cứu ở đây.

Qua quá trình khảo sát, chúng tôi thấy rằng độ pH đầu của dung dịch bằng 1,5, còn độ pH của dung dịch sau xử lý bằng 0,99 là do có sự tăng nồng độ H^+ trong quá trình tách loại Cr(VI) bằng than bùn. Theo chúng tôi, quá trình lưu giữ Cr(VI) trên than bùn rất có thể là cơ chế trao đổi ion và được giải thích như sau:





Vì $pK_1 < 0$ nên có thể coi sự phân ly nấc thứ nhất của H_2CrO_4 là hoàn toàn, còn nấc thứ hai có $pK_2 = 6,0$ có nghĩa là $\text{pH} = 6$, nồng độ của HCrO_4^- gần bằng nồng độ của CrO_4^{2-} . Độ $\text{pH} < 4$ tồn tại chủ yếu ở dạng HCrO_4^- . Đây chính là dạng được trao đổi chủ yếu với HSO_4^- trên than.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất tách loại Cr(VI)

(thể tích dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100mg/l lấy để xử lý là 100ml, lượng than dùng là 1gam).

Thời gian (phút)	30	60	90	120	150	200	240	300
[Cr(VI)] _{cl} (mg/l)	37,79	25,27	19,31	12,75	8,40	3,60	3,28	3,28
Hiệu suất (H%)	62,21	74,73	80,69	87,25	91,60	96,40	96,72	96,72

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 240 phút, nhưng sau 200 phút, hiệu suất tách loại Cr(VI) đã rất cao (96,40%) nên chúng tôi chọn thời gian hấp phụ là 200 phút để tách loại Cr(VI).

Bảng 5: Ảnh hưởng của lượng than tới hiệu suất tách loại Cr(VI)

(thể tích dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100mg/l lấy để xử lý là 100ml).

Lượng than(g)	0,2	0,3	0,5	1	1,5	2	2,5
[Cr(VI)] _{cl} (mg/l)	19,12	13,40	6,95	0,25	0,043	0,040	0,031
Hiệu suất (H%)	80,88	86,60	93,05	99,75	99,96	99,96	99,97

Nhận xét: khi lượng than bần là 1,5g có thể tách loại 100ml dung dịch Cr(VI) nồng độ 100mg/l đạt tiêu chuẩn về Cr(VI) cho nước sinh hoạt ($[\text{Cr(VI)}] \leq 0,05\text{mg/l}$). Khi lượng than là 1g có thể tách loại Cr(VI) đạt tiêu chuẩn cho phép nước thải ra môi trường ($[\text{Cr(VI)}] \leq 0,5\text{mg/l}$).

Áp dụng các nghiên cứu trên, chúng tôi tách loại Cr(VI) từ nước thải của phân xưởng mạ crôm thuộc nhà máy xe đạp Thống Nhất.

Bảng 6: Kết quả xử lý Cr(VI) của nhà máy xe đạp Thống Nhất (lấy 100ml dung dịch nước thải)

Nồng độ Cr(VI) ban đầu trong nước thải (mg/l)	10,2
Lượng than (g)	0,5
Nồng độ Cr(VI) còn lại sau xử lý (mg/l)	0,048
Hiệu suất (H%)	99,53

Kết quả phân tích cho thấy: có thể dùng 0,5g than bùn xử lý 100ml dung dịch nước thải của phân xưởng mạ crôm thuộc nhà máy xe đạp Thống Nhất, hàm lượng Cr(VI) sau xử lý đạt tiêu chuẩn cho phép theo TCVN 5945-1995 về tiêu chuẩn nước thải.

Kết luận

- Tiến hành xử lý than bùn lấy từ mỏ Lỗ Khê (Đông Anh, Hà Nội) bằng axit H_2SO_4 25%, nhiệt độ sấy than bùn là $150^{\circ}C$. Than thu được có khả năng tách loại Cr(VI) cao.

- Tiến hành khảo sát tìm các điều kiện tối ưu cho quá trình tách loại Cr(VI) bằng than bùn: pH=1,5, thời gian hấp phụ 200 phút, dung lượng hấp phụ Cr(VI) đạt 177,7mg/g than bùn.

Áp dụng các điều kiện tối ưu để xử lý nước thải của phân xưởng mạ crôm thuộc nhà máy xe đạp Thống Nhất có nồng độ đầu của Cr(VI) 10,2mg/l, lượng Cr(VI) còn lại đạt tiêu chuẩn cho phép về nước thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Tứ Hiếu, Phân tích trắc quang, NXB KHKT- Hà Nội (1999).
2. C.P. Huang and M.H. Wut, The removal of chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon, Water Research, Vol.11, pp 673-679 (1997).
3. E. F. Smith, P. Mac Carthy, T.C. Yu, H.B. Mark Jr., Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange, Wat. Res (1999).
4. P.A. Brown, S.A. Gill and S.J. Allen, Metal removal from waste water using peat, Wat. Res., Vol.34, No6, pp. 3907-3916 (2000).