

NGHIÊN CỨU TÁCH LOẠI CÁC KIM LOẠI NẶNG Ni (II), Cu (II), Cr (VI) TỪ NƯỚC, NƯỚC THẢI BẰNG THAN BÙN

Hoàng Thị Hương Huế,
Nguyễn Đình Bảng
Khoa Hóa học, ĐHKHTN, ĐHQGHN

Việc sử dụng than bùn như một loại vật liệu để tách các kim loại nặng khỏi các nguồn nước đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm vì than bùn là một nguyên liệu dồi dào, rẻ tiền, nhưng lại có thể tạo ra một loại vật liệu có khả năng tách loại các kim loại tốt.

Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu tách loại Ni (II), Cu (II) và Cr (VI) từ nước và nước thải bằng than bùn. Than bùn Đông Anh - Hà Nội được xử lý với axit sunfuric. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tách loại như pH, tốc độ nạp liệu, nồng độ kim loại, lượng than đã được nghiên cứu.

STUDY ON REMOVAL HEAVY METALS: Ni (II), Cu (II), Cr(VI) FROM WATER AND WASTEWATER USING PEAT.

Peat has been investigated by several researchers as a sorbent for the capture of dissolved metals from water stream. Besides being plentiful and inexpensive, peat possesses several characteristics that made it a effective media for removal of dissolved metals pollutions.

In this paper, the removal some heavy metals such as Ni (II), Cu (II), Cr (VI) from water and waste water using peat has been studied. Peat of Dong Anh - Ha Noi was treated with sulfuric acid. Factors affecting adsorption include pH, loading rates and the presence of competing metals, initial concentration, metal removal...

MỞ ĐẦU

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của sản xuất công nghiệp thì sự ô nhiễm môi trường ngày càng gia tăng, đặc biệt là sự ô nhiễm môi trường nước. Vì vậy vấn đề xử lý nước thải đã từ lâu thành một vấn đề cấp bách đối với con người.

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. Các kim loại nặng khi ở dạng vết có thể cần thiết cho con người, tuy nhiên ở hàm lượng cao hơn chúng lại có tác dụng ngược lại, ở đó chúng biểu hiện như những chất kìm hãm hoạt tính của các enzym, gây nên nhiều bệnh tật cho con người.

Đến nay đã có nhiều phương pháp tách loại các kim loại nặng ra khỏi nước, nước thải. Một trong các phương pháp được ứng dụng nhiều là phương pháp hấp phụ kim loại nặng bằng các vật liệu tự nhiên rẻ tiền như than hoạt tính, than bùn, tro bay, Chitosan.

Việc sử dụng than bùn như một vật liệu để tách loại các kim loại nặng khỏi nước, nước thải đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm vì đó là một phương pháp đơn giản, có hiệu quả và rất kinh tế [4]. Nguồn than bùn ở Việt Nam rất dồi dào, ở Hà Nội, than bùn tập trung ở một số mỏ thuộc huyện Đông Anh như Lỗ Khê, Mai Lâm, Dân Chủ... Cơ chế lưu giữ kim loại nặng trên than bùn vẫn còn nhiều tranh cãi, trong đó một số cơ chế chính như trao đổi ion, hấp phụ, tạo phức... Ngoài ra những yếu tố ảnh hưởng đến sự tách loại như pH, nồng độ, sự cạnh tranh của các ion kim loại đồng thời có mặt trong dung dịch, nguồn than bùn... cũng cần được nghiên cứu. Trong công trình này chúng tôi nghiên cứu quá trình tách loại các kim loại nặng Ni (II), Cu (II), Cr (VI) trong nước bằng than bùn ở mỏ Lỗ Khê (Đông Anh - Hà Nội).

THỰC NGHIỆM

- Xử lý than bùn:

+ Than bùn được sấy khô trong khoảng 24 giờ ở nhiệt độ 105°C, sau đó được nghiền mịn, sàng qua rây có kích thước lỗ 1mm.

+ Hoạt hóa than bùn: than bùn được ngâm tẩm bằng dung dịch

H_2SO_4 có nồng độ khác nhau, sau đó được sấy ở các nhiệt độ từ $100^{\circ}C$ đến $200^{\circ}C$ trong 4 giờ. Sản phẩm được rửa hết axit dư bằng nước cất, sấy khô ở $70 - 80^{\circ}C$.

- Nghiên cứu ảnh hưởng thời gian, pH, nồng độ của các kim loại nặng Ni (II), Cu (II), Cr (VI) đến hiệu suất tách loại các kim loại này.

- Nồng độ các ion kim loại nặng được xác định bằng phương pháp trắc quang và phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 và nhiệt độ sấy than bùn đến khả năng tách loại Ni (II), Cu (II), Cr (VI) được đưa ra trong bảng 1, 2 và 3.

Trong các thí nghiệm này chúng tôi lấy 100ml dung dịch có nồng độ Ni (II) là 10mg/l, Cu (II) và Cr (VI) đều có nồng độ 100mg/l, cho 1 gam than bùn đã được xử lý bằng H_2SO_4 và sấy ở các nhiệt độ khác nhau.

Bảng 1. Khả năng tách loại Ni (II), Cu (II), Cr (VI) của than bùn được xử lý bằng H_2SO_4 có nồng độ khác nhau ở $100^{\circ}C$

Số TT	[H_2SO_4] (%)	[Ni^{2+}] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)	[Cu^{2+}] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)	[$Cr(VI)$] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)
1	5	8,19	18,1	78,7	21,3	59,9	40,1
2	10	7,93	20,7	78,5	21,5	45,9	54,1
3	15	7,82	21,8	77,7	22,3	19,0	81,0
4	20	7,57	24,3	72,3	27,7	11,9	88,1
5	25	7,41	25,9	67,0	33,0	10,0	90,0
6	30	7,06	29,4	65,5	34,5	8,0	92,0
7	40	7,04	29,6	63,2	36,8	4,6	95,4
8	50	6,15	38,5	54,0	46,0	3,3	96,7
9	60	6,12	38,8	57,7	47,3	2,0	98,0

* []_{CL}: Nồng độ còn lại của kim loại trong dung dịch sau khi tách...

Bảng 2. Khả năng tách loại Ni (II), Cu (II), Cr (VI) của than bùn được xử lý bằng H₂SO₄ có nồng độ khác nhau ở 150°C

Số TT	[H ₂ SO ₄] (%)	[Ni ²⁺] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)	[Cu ²⁺] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)	[Cr (VI)] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)
1	5	7,00	30,0	69,8	30,2	54,0	46,0
2	10	6,69	33,1	66,0	34,0	43,1	56,9
3	15	6,32	36,8	61,0	39,0	17,0	83,0
4	20	5,97	40,3	56,8	43,2	10,0	90,0
5	25	5,75	42,5	48,0	52,0	7,9	92,1
6	30	5,41	45,9	47,0	53,0	6,0	94,0
7	40	4,91	50,9	36,0	64,0	3,5	96,5
8	50	4,77	52,3	28,1	71,9	1,5	98,5
9	60	4,16	58,9	21,0	79,0	0,1	99,9

Bảng 3: Khả năng tách loại Ni (II), Cu (II), Cr (VI) của than bùn được xử lý bằng H₂SO₄ có nồng độ khác nhau ở 200°C

Số TT	[H ₂ SO ₄] (%)	[Ni ²⁺] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)	[Cu ²⁺] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)	[Cr(VI)] _{CL} (mg/l)	H/suất (%)
1	5	8,01	19,9	77,4	22,6	60,0	40,0
2	10	7,31	26,9	76,6	23,4	46,0	54,0
3	15	7,23	27,7	74,5	25,5	32,3	67,7
4	20	6,99	30,1	73,0	27,0	18,7	81,3
5	25	6,70	33,0	71,0	29,0	14,0	86,0
6	30	6,28	37,2	68,9	31,1	12,8	87,2
7	40	5,67	43,3	67,2	32,8	11,0	89,0
8	50	5,43	45,7	65,0	35,0	8,8	91,2
9	60	4,98	50,2	63,7	36,3	7,0	93,0

Từ các kết quả trên cho thấy:

Với ba nhiệt độ sấy than bùn 100°C, 150°C và 200°C thì ở nhiệt độ 150°C cho hiệu suất tách loại các kim loại này là tốt nhất. Điều này có thể giải thích do ở nhiệt độ 150°C việc loại nước hấp thụ trên than bùn là hoàn toàn nhưng chưa tới nhiệt độ phá vỡ các nhóm chức có trên bề mặt than bùn. Vì vậy khi sấy ở nhiệt độ này sẽ tạo cho than bùn khả năng giữ kim loại tốt nhất.

- Nồng độ axit sunfuric dùng để xử lý than bùn càng tăng thì khả năng lưu giữ kim loại càng lớn. Theo các tác giả [1] thì việc xử lý bằng H_2SO_4 đã tạo ra sự chuyển hóa các nhóm chức - COOH, - OH vốn có trên bề mặt than bùn thành nhóm - SO_4H có khả năng tham gia trao đổi mạnh hơn với các cation kim loại trong dung dịch nước làm tăng khả năng lưu giữ các ion kim loại trên than bùn. Trong ba ion kim loại Ni (II), Cu (II) và Cr (VI) thì khả năng lưu giữ Cr (VI) là lớn nhất và nhỏ nhất là đối với Ni (II), khả năng lưu giữ Cr (VI) lớn có thể do sự giống nhau giữa ion $HCrO_4^-$ với HSO_4^- làm tăng khả năng trao đổi giữa chúng.

Mặc dù việc xử lý than bùn bằng H_2SO_4 ở nồng độ cao tốt hơn, song nồng độ H_2SO_4 cao thì hiệu suất tách kim loại tăng chậm. Để giảm giá thành chi phí cho việc xử lý than bùn, chúng tôi chỉ sử dụng H_2SO_4 25% đối với trường hợp tách loại Cr (VI) và Cu (II) còn đối với Ni (II) chúng tôi sử dụng H_2SO_4 40% để đạt được hiệu suất tách tương đối cao (50%).

Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất tách loại NI (II), Cu (II) Cr(VI) được đưa ra trong bảng 4.

Trong các thí nghiệm này chúng tôi lấy 100ml dung dịch có nồng độ Ni (II) là 10mg/l, Cu (II) và Cr (VI) đều có nồng độ 100ml/l. Cho 1 gam than bùn đã được xử lý bằng H_2SO_4 và sấy ở 150°C

Bảng 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất tách loại Ni (II), Cu (II) và Cr (VI).

pH	[Ni (II)] _{CL} mg/l	H/suất H%	[Cu (II)] _{CL} mg/l	H/ suất H%	[Cr (VI)] _{CL} mg/l	H/ suất H%
1,0			69,50	30,50	9,26	90,74
1,5					6,40	93,60
2,0	9,24	7,6	62,50	37,50	7,48	92,52
2,5					15,57	84,43
3,0	6,50	35,0	50,00	50,00	29,16	70,84
4,0	4,90	51,0	41,80	58,20	35,57	64,43
5,0	3,87	61,3	48,00	52,00	44,50	55,50
6,0	3,35	66,5	62,30	37,70	48,47	51,53
7,0	3,03	69,7	64,30	35,20	51,15	48,85

Từ các kết quả thu được cho thấy trong khoảng pH khảo sát từ 1 đến 7 hiệu suất tách loại Cr (VI) cao hơn 90% trong khoảng pH từ 1 đến 2 đạt cực đại ở pH = 1,5, hiệu suất tách loại Cu (II) đạt cực đại ở pH = 4 (%H = 58,2%), còn hiệu suất tách loại Ni (II) tăng dần từ pH = 1 - 7, ở pH = 7 đạt được 69,7%. Có thể giải thích các kết quả thu được theo cơ chế trao đổi ion như sau: Việc lưu giữ ion Ni²⁺ và Cu²⁺ chủ yếu do sự trao đổi giữa các cation này với ion H⁺ của nhóm SO₄H được gắn trên than bùn vì vậy pH tăng, hiệu suất tách loại tăng (ở đây chúng tôi chỉ tăng pH đến 7 vì ở pH cao hơn có thể xuất hiện kết tủa hydroxit kim loại). Trong trường hợp Cu²⁺ khi tăng pH lớn hơn pH = 4 có thể Cu²⁺ sẽ tạo thành các phức hydroxo làm giảm khả năng lưu giữ Cu²⁺ trên than bùn. Riêng đối với Cr (VI) ở pH thấp 1 đến 2 dạng tồn tại chủ yếu của Cr (VI) là anion HCrO₄⁻, các anion này sẽ là dạng chủ yếu tham gia phản ứng trao đổi với anion HSO₄⁻ trên than bùn do đó khả năng lưu giữ Cr (VI) cao ở pH thấp, còn ở pH cao Cr (VI) sẽ nằm chủ yếu ở dạng CrO₄²⁻ khả năng trao đổi giảm xuống. Kết quả này cũng phù hợp với một số kết quả đã công bố [2, 4]

Ảnh hưởng của lượng than bùn đến hiệu suất tách loại Ni (II), Cu (II) và Cr (VI) được đưa ra trong bảng 5.

Trong các thí nghiệm này chúng tôi lấy lượng than thay đổi từ 0,5g đến 5 g cho vào 100ml dung dịch có nồng độ Ni (II) là 10mg/l, Cu (II) và Cr (VI) đều có nồng độ 100mg/l.

Bảng 5. Ảnh hưởng của lượng than bùn đến hiệu suất tách loại Ni (II), Cu (II) và Cr (VI).

Lượng than bùn (g)	[Ni(II)] _{CL} (mg/l)	H/suất (H%)	[Cu (II)] _{CL} (mg/l)	H/ suất (H%)	Cr (VI)] _{CL} (mg/l)	H/ suất (H%)
0,5	6,149	38,51			6,95	93,05
1,0	4,895	51,05	35,0	65,0	0,25	99,75
1,5					0,04	99,96
2,0	3,025	69,75	23,0	77,0	0,04	99,96
2,5					0,03	99,97
3,0	1,500	85,00	9,0	91,0		
3,5						
4,0	0,300	97,00	0,01	99,99		
5,0	0,014	99,86	0,01	99,99		

Từ kết quả thu được cho thấy:

- Khả năng tách loại Cr (VI) của than bùn là tốt nhất: chỉ cần dùng 1,5g than bùn có thể tách loại Cr (VI) trong 100ml dung dịch Cr (VI) có nồng độ 100mg/l về nồng độ Cr (VI) = 0,04 mg/l, đạt tiêu chuẩn về Cr (VI) cho nước sinh hoạt ([Cr (VI)] = 0,05 mg/l).

- Đối với Cu (II) cần dùng 4g than bùn cho 100ml dung dịch Cu (II) có nồng độ 100 mg/l đưa [Cu (II)] còn lại là 0,01mg/l đạt tiêu chuẩn cho phép về Cu (II) trong nước sinh hoạt.

- Đối với Ni (II) phải dùng đến 4,5g than bùn cho 100ml dung dịch Ni (II) có nồng độ 10mg/l mới có thể đưa [Ni (II)] còn lại trong dung dịch là 0,014mg/l, đạt tiêu chuẩn về Ni (II) trong nước sinh hoạt.

KẾT LUẬN

- Than bùn Lỗ Khê (Đông Anh - Hà Nội) có khả năng tách loại Ni (II), Cu (II) và Cr (VI) cao hơn sau khi được xử lý bằng H_2SO_4 . Nồng độ axit H_2SO_4 càng cao thì hiệu suất tách loại càng tăng.

- Nhiệt độ sấy than bùn tối ưu là $150^{\circ}C$. Nồng độ axit sunfuric thích hợp được chọn để xử lý Ni (II) là 40%, Cu (II) và Cr (VI) là 25%.

- pH tối ưu cho quá trình tách loại Cr (VI) là 1,5; Cu (II) là 4; còn Ni (II) là 7.

- Khả năng lưu giữ của than bùn đối với 3 kim loại khảo sát: Cr (VI) > Cu (II) > Ni (II)

+ 1,5g than bùn có thể tách loại được Cr (VI) trong 100ml dung dịch Cr (VI) có nồng độ 100mg/l về nồng độ cho phép của Cr (VI) 0,05 mg/l

+ 4g than bùn có thể tách loại Cu (II) trong 100ml dung dịch Cu (II) có nồng độ 100mg/l về nồng độ cho phép của Cu (II) < 0,01mg/l.

+ 4,5 g than bùn có thể tách loại Ni (II) trong 100ml dung dịch Ni (II) có nồng độ 10mg/l về nồng độ cho phép của Ni (II) = 0,014 mg/l.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] E.F. Smith, P. Maccarthy. T.C.Yu, H.B. Mark. *Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange* Wat. Res.1977, pp 633 -638.
- [2] P.A. Brown, S.A.Gill, S.J. Aller: *Metal removal from wastewater using peat* Wat.Res. Vol. 34. No16, p3907 - 3916 (2000)
- [3] Y.S. Ho. D.A. John CF. Forster Batch, *Nikel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat* Wat. Res. Vol 29, No. pp 1327 - 1332 (1995)
- [4] Dennis MC Nevin, John Barford, *Inter - Relationship between adsorption and pH in peat biofilters in the context of a cation exchange mechanism* Wat. Res, Vol.35, No. 33, pp. 736 - 744 (2001).