

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH TÁCH LOẠI CR(VI), NI(II) TRONG DUNG DỊCH BẰNG CẨM BIẾN TÍNH

HOÀNG THỊ HƯƠNG HUẾ, NGUYỄN ĐÌNH BẢNG

Khoa Hoá, ĐHKHTN

Abstract

The use of low cost adsorbents, agricultural byproducts (rice-bran, sugar- cane dregs...) has been investigated as a replacement for current costly methods of removing heavy metals from solution. Natural materials or waste products from certain industries with a high capacity for heavy metal removal can be obtained, employed and disposed of with little cost. Modification of the sorbents can also improve adsorption capacity.

Tóm tắt

Nước ta là một nước nông nghiệp nên các sản phẩm phụ từ ngành nông nghiệp rất nhiều. Việc tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý nước thải đang được nhiều người quan tâm. Ưu điểm của phương pháp này là chỉ sử dụng các chất hấp phụ rẻ tiền, không đưa vào nước thải các tác nhân độc hại khác và rất thuận lợi cho việc thu hồi kim loại sau hấp phụ vì chỉ cần đốt sản phẩm hấp phụ để thu oxit kim loại. Rất nhiều nghiên cứu cho thấy rằng, khả năng hấp phụ của các vật liệu này tăng lên đáng kể sau khi được hoạt hoá bằng axit hoặc kiềm.

Trong báo cáo này chúng tôi nghiên cứu quá trình tách loại Cr(VI) và Ni(II) trong dung dịch bằng cẩm biến tính.

Phần thực nghiệm

+ Hoạt hoá cẩm: Cẩm được ngâm trong H_2O hoặc các dung dịch

KOH, H_2SO_4 có nồng độ khác nhau với thời gian + giờ, sau đó rửa lại lượng hoá chất còn dư và sấy khô ở nhiệt độ $70 - 80^{\circ}C$.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 , KOH, pH, thời gian xử lý, khối lượng cám, phối tử tạo phức (NH_3) đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II).

+ Nồng độ Cr(VI), Ni(II) được xác định bằng phương pháp trắc quang. Đối với Cr(VI) dùng thuốc thử diphenylicacbazit, đo ở bước sóng $\lambda = 540$ nm, còn Ni(II) dùng thuốc thử dimethylglyoxim đo ở bước sóng $\lambda = 440$ nm).

Kết quả và thảo luận

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của cám được hoạt hoá bởi các hoá chất khác nhau đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II) được chỉ ra ở bảng 1.

Trong thí nghiệm này chúng tôi sử dụng 4 g cám đã sấy khô và ngâm 4 giờ trong 50 ml dung dịch Cr(VI) hoặc Ni(II) có nồng độ 100 mg/l, sau đó lọc, phần dịch lọc dùng để xác định lượng Cr(VI), Ni(II) còn lại.

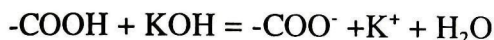
**Bảng 1: Kết quả tách loại Cr(VI), Ni(II)
của cám được xử lý bằng các hoá chất khác nhau**

STT	Cám được ngâm trong	[Cr(VI)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)	[Ni(II)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	KOH 10%	31,74	68,26	17,71	82,29
2	H_2SO_4 10%	16,32	83,68	64,53	35,47
3	H_2O	25,50	74,50	55,81	44,19

Qua kết quả bảng trên ta thấy: cám được xử lý bằng H_2SO_4 cho hiệu suất tách loại Cr(VI) cao hơn so với cám xử lý bằng KOH và nước cất. Nhưng đối với Ni(II) thì cám được xử lý với KOH lại cho hiệu suất tách loại cao hơn.

Theo các tác giả [1,2] thì xử lý bằng H_2SO_4 ngoài việc oxi hoá các nhóm -CHO -OH... thành nhóm -COOH, nó còn gắn thêm các nhóm - SO_4H lên cám làm khả năng trao đổi mạnh hơn với các cation kim loại trên vật liệu.

Nhưng khi cám được xử lý bằng KOH, đã làm tăng thêm nhóm -COO^- do phản ứng giữa nhóm -COOH của cám và KOH:



do đó khi cho Ni(II) tiếp xúc với cám, Ni(II) sẽ phản ứng với nhóm -COO^- và bị giữ lại trên cám.

Điều này cũng phù hợp với số liệu trên phổ hồng ngoại. Khi cám được xử lý bằng axit H_2SO_4 có dải tần số $\nu_{\text{C=O}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$ của nhóm cacboxyl không bị ion hoá (-COOH) và dải tần số $\nu_{\text{C=O}} = 1659 \text{ cm}^{-1}$ của nhóm cacboxyl bị ion hoá (-COO^-).

Khi dùng KOH xử lý cám dải tần số ở vùng trên 1700 cm^{-1} không xuất hiện, chỉ xuất hiện một vai phổ và dải tần số $\nu_{\text{C=O}} = 1653 \text{ cm}^{-1}$ ứng với nhóm -COO^- được mở rộng hơn và có dịch chuyển xuống thấp hơn một chút so với cám được xử lý bằng H_2SO_4 (1659 cm^{-1}).

Do đó chúng tôi chọn xử lý bằng H_2SO_4 cho quá trình tách loại Cr(VI) và xử lý bằng KOH cho quá trình tách loại Ni(II).

Ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 đến quá trình tách loại Cr(VI), nồng độ KOH đến quá trình tách loại Ni(II) được chỉ ra ở bảng 2.

Trong thí nghiệm này chúng tôi sử dụng 4g cám xử lý bằng axit H_2SO_4 cho quá trình tách loại 50 ml dung dịch Cr(VI) có nồng độ 100 mg/l và 4g cám xử lý bằng KOH cho quá trình tách loại 50 ml dung dịch Ni(II) có nồng độ 100 mg/l.

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ H_2SO_4 đến quá trình tách loại Cr(VI) và nồng độ KOH đến quá trình tách loại Ni(II)

TT	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (%)	$[\text{Cr(VI)}]$ còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)	$[\text{KOH}]$ (%)	$[\text{Ni(II)}]$ còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	5	18,91	81,09	5	18,79	81,21
2	10	16,38	83,62	10	17,61	82,39
3	15	14,69	85,31	15	16,36	83,64
4	20	13,40	86,60	20	14,54	85,46
5	25	13,02	86,98	25	12,22	87,78
6	30	12,49	87,51	30	14,87	85,13
7	40	12,43	87,57	40	14,59	85,41
8	50	12,40	87,60	50	14,29	85,71

- Đối với Cr(VI), khi nồng độ H_2SO_4 dùng để xử lý càng tăng thì khả năng tách loại Cr(VI) càng tăng. Mặc dù việc xử lý bằng H_2SO_4 ở nồng độ cao tốt hơn, song nồng độ H_2SO_4 cao hiệu suất tách loại tăng chậm nên để giảm giá thành chi phí chúng tôi chỉ dùng H_2SO_4 30% cho quá trình tách loại Cr(VI).

- Đối với Ni(II), khi nồng độ KOH tăng từ 5%- 25% thì hiệu suất tách loại Ni(II) tăng (đạt hiệu suất cao nhất là 87,78%), sau đó hiệu suất tách loại giảm khi nồng độ KOH tăng. Do đó chúng tôi chọn mẫu cám xử lý bằng KOH 25% cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của pH đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II) được chỉ ra ở bảng 3.

Đối với Cr(VI) dùng 4g cám xử lý bằng H_2SO_4 30%, còn Ni(II) thì dùng 4g cám xử lý bằng KOH 25%. Điều chỉnh pH của dung dịch thay đổi từ 1- 7. Rồi làm tương tự như trên.

Bảng 3: Ảnh hưởng của pH đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II)

STT	pH	[Cr(VI)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)	[Ni(II)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	1	0,30	99,70	15,93	84,07
2	2	4,71	95,29	12,75	87,25
3	3	10,07	89,93	11,85	88,15
4	4	11,31	88,69	8,16	91,84
5	5	12,10	87,90	7,38	92,62
6	6	12,46	87,54	7,72	92,28
7	7	13,43	86,57	7,74	92,26

Ta thấy, khi pH tăng thì hiệu suất tách loại Cr(VI) giảm. Ở pH = 1 hiệu suất tách loại cao nhất (99,7%). Theo chúng tôi, điều này có thể giải thích như sau: trong dung dịch Cr(VI) có thể tồn tại ở các dạng chủ yếu như $Cr_2O_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , H_2CrO_4 , $HCrO_4^-$,... ngoài ra còn các dạng polime khác của Cr(VI). Tùy thuộc vào pH của dung dịch, Cr(VI) sẽ tồn tại chủ yếu ở dạng này hay dạng khác. ở pH thấp (1-2) dạng tồn tại chủ yếu của Cr(VI) là $HCrO_4^-$, các anion này sẽ là dạng trao đổi chủ yếu với ion HSO_4^- trên cám do đó khả năng lưu giữ Cr(VI) cao ở pH thấp, còn ở pH cao Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng CrO_4^{2-} khả năng trao

đổi giảm xuống. Kết quả này cũng phù hợp với một số công trình đã công bố [1]. Do đó chúng tôi chọn pH = 1 cho quá trình tách loại Cr(VI) trong các thí nghiệm sau.

Còn đối với Ni(II), khi pH tăng từ 1-5 hiệu suất tách loại Ni(II) tăng, ở pH=5 hiệu suất tách loại cao nhất (92,62%), chúng tôi chọn pH=5 cho các thí nghiệm sau này.

Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II) được chỉ ra ở bảng 4.

Tiến hành thí nghiệm tương tự như trên nhưng điều chỉnh pH của dung dịch Cr(VI) bằng 1, của dung dịch Ni(II) bằng 5 và thay đổi thời gian hấp phụ.

Bảng 4: Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II)

STT	Thời gian (giờ)	[Cr(VI)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)	[Ni(II)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	1	2,80	97,20	11,63	88,37
2	1,5	2,19	97,81	9,84	90,16
3	2	1,71	98,29	8,81	91,19
4	2,5	1,33	98,67	8,19	91,81
5	3	1,05	98,95	7,66	92,34
6	3,5	0,77	99,29	7,35	92,65
7	4	0,30	99,70	7,19	92,81
8	4,5	0,28	99,72	7,14	92,86
9	5	0,28	99,72	7,14	92,86

Đối với cả Cr(VI) và Ni(II) khi thời gian tăng từ 1-4 giờ thì hiệu suất tách loại tăng nhanh, hiệu suất tách loại tăng chậm và đạt cân bằng sau 4,5 giờ. Chúng tôi chọn thời gian là 4 giờ cho các thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của khối lượng cám đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II) được chỉ ra ở bảng 5.

Trong thí nghiệm này chúng tôi lần lượt cho 50 ml dung dịch Cr(VI), Ni(II) có nồng độ 100 mg/l vào 2, 3, 4, 5, 6 g cám.

Bảng 5: Ảnh hưởng của khối lượng cám đến quá trình tách loại Cr(VI), Ni(II)

STT	Khối lượng cám (g)	[Cr(VI)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)	[Ni(II)] _{còn lại} (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	2	7,45	92,55	18,45	81,55
2	3	2,00	98,00	10,95	89,05
3	4	0,30	99,70	7,24	92,76
4	5			2,32	97,68
5	6			1,93	98,07

Qua các kết quả trên cho thấy, khi lượng cám tăng thì hiệu suất tách loại tăng. Đối với Cr(VI), khi lượng cám là 4g thì lượng Cr(VI) còn lại đạt tiêu chuẩn nước thải được phép thải ra ngoài môi trường (< 0,5 mg/l). Còn đối với Ni(II), khi lượng cám là 6g thì lượng Ni(II) mới đạt tiêu chuẩn nước thải được phép thải ra ngoài môi trường (< 2 mg/l).

Ảnh hưởng của phối tử tạo phức đến quá trình tách loại Ni(II) được chỉ ra ở bảng 6.

Trong thí nghiệm này chúng tôi dùng 4g cám, 50 ml dung dịch Ni(II) có nồng độ 100 mg/l và dung dịch NH₃ (tỉ lệ về thể tích giữa NH₃: H₂O là (1:20) có thể tích thay đổi lần lượt: 50, 60, 70, 80, 90, 100 ml. Ngâm trong 4 giờ, lọc, đem xác định lượng Ni(II) còn lại.

Bảng 6: Ảnh hưởng của phối tử tạo phức đến quá trình tách loại Ni(II)

Thể tích NH ₃ (ml)	50	60	70	80	90	100
[Ni(II)] _{còn lại} (mg/l)	8,83	9,11	10,30	11,12	11,51	11,91
Hiệu suất (%)	91,17	90,89	89,70	88,88	88,49	88,09

Khi nồng độ NH₃ tăng thì hiệu suất tách loại giảm. Ban đầu khi nồng độ NH₃ chưa đủ lớn để tạo phức [Ni(NH₃)₆]²⁺ mà chỉ mới tạo kết

tủa hidroxit $\text{Ni}(\text{OH})_2$, khi đó kết tủa này sẽ được giữ lại trên giấy lọc, do đó hiệu suất tách loại cao. Khi lượng NH_3 dư nó sẽ hoà tan kết tủa hidroxit tạo thành phức. Tuy nhiên sự có mặt của NH_3 làm hiệu suất tách loại $\text{Ni}(\text{II})$ giảm không nhiều. Do đó ta vẫn có thể dùng cám tách loại $\text{Ni}(\text{II})$ trong nước thải có chứa NH_3 .

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu, chúng tôi rút ra một số kết luận sau:

* Điều kiện tối ưu cho quá trình tách loại $\text{Cr}(\text{VI})$:

- Cám được xử lý bằng H_2SO_4 30%
- pH của dung dịch bằng 1
- Thời gian hấp phụ là 4 giờ
- Khối lượng cám là 4g cho 50ml dung dịch $\text{Cr}(\text{VI})$ có nồng độ 100mg/l thì lượng $\text{Cr}(\text{VI})$ còn lại đạt tiêu chuẩn cho phép thải ra ngoài môi trường.

* Điều kiện tối ưu cho quá trình tách loại $\text{Ni}(\text{II})$:

- Cám được xử lý bằng KOH 25%
- pH của dung dịch là 5
- Thời gian hấp phụ là 4 giờ
- Khối lượng cám là 6g cho 50 ml dung dịch có nồng độ $\text{Ni}(\text{II})$ 100mg/l thì lượng $\text{Ni}(\text{II})$ còn lại đạt tiêu chuẩn cho phép thải ra ngoài môi trường.
- Khi có mặt NH_3 trong nước thải, hiệu suất tách loại $\text{Ni}(\text{II})$ giảm đi không nhiều nên vẫn có thể dùng cám để tách loại $\text{Ni}(\text{II})$ trong nước thải có mặt NH_3 .

Tài liệu tham khảo

1. P.A.Brown, S.A.Gill, SJ Aller: Metal removal from waste water using peat Wat.Res. Vol. 34. No16, pp 3907 - 3916 (2000).
2. E. F. Smith, P. Maccarthy. T.C.Yu, H.B. Mark, Jr. Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange. University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio.Journal WPCF, April, pp 633 -638, 1997.

3. Y.S. Ho, D.A. John Wase and C. F. Forster. Batch Nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Wat. Res.* Vol. 29. No. 5. pp 1327 -1332 (1995).
4. Wayne E, Marchall and Elaint Champagne Agricultural byproducts as adsorbent for metal ions in laboratory prepared solution and in manufacturing waste water. *J. Environ. Sei. Health A30(2)* 241- 246 (1995).