

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ION KIM LOẠI NẶNG Ni^{2+} BẰNG OXIT SẮT TỪ

REMOVAL OF THE HEAVY METAL ION NI WITH MAGNETIC IRON OXIDE

Nguyễn Thị Hương

Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng
huongdhsp@yahoo.com.vn

TÓM TẮT

Tách loại Ni^{2+} trong nước bằng oxit sắt từ được nghiên cứu trong bài báo này. Oxit sắt từ được điều chế trong phòng thí nghiệm từ các hóa chất đơn giản, rẻ tiền. Phương pháp có thể mang lại hiệu quả cao trong xử lý nước thải ô nhiễm chứa nhiều kim loại nặng. Hiệu suất tách loại Ni^{2+} được xác định bằng phương pháp trắc quang phân tử UV-VIS. Các thông số quan trọng được tối ưu cho quá trình tách loại. Ở pH=7, thời gian xử lý 40 phút là điều kiện tốt nhất cho quá trình. Kết quả thực nghiệm cho thấy, quá trình hấp phụ ion Ni^{2+} trong nước bằng oxit sắt từ là phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Các đại lượng xác suất thống kê được tính toán và cho thấy các kết quả thực nghiệm có thể chấp nhận được.

Từ khóa: xử lý nước thải; ion Ni^{2+} ; oxit sắt từ; hiệu suất xử lý; phổ UV-VIS

ABSTRACT

This paper presents an investigation into the removal of Ni(II) ions from aqueous solutions via adsorption onto magnetic iron oxide. Fe_3O_4 was synthesized in the laboratory from cheap and available chemicals. This methods proved to be highly efficient in processing polluted waste water containing a lot of heavy metals. The treatment efficiency of Ni^{2+} removal was obtained by means of comparing the light absorption of solution before and after the treatment. The UV-VIS spectroscopy instrument was used to determine the efficiency of the removal. The important parameters were maximized. At pH= 7, the duration of 40 minutes was the ideal condition for the process. The experimental results showed that nickel could be adsorbed on magnetic oxide under the proposed isothermal adsorption model of Langmuir. The probability and mathematical statistics quantities were calculated to make sure the reliability and validity of the experiments.

Key words: waste water treatment; Ni^{2+} cation; magnetic iron oxide; treatment efficiency; UV-VIS spectroscopy

1. Đặt vấn đề

Kim loại nặng có xu hướng được tích tụ sinh học với mức độ rất cao, nên đã gián tiếp làm tăng hàm lượng kim loại nặng trong môi trường. Xử lý chất ô nhiễm trong môi trường nói chung, thu hồi và tách loại kim loại nặng nói riêng được nhiều nhà khoa học, quản lý quan tâm trong nhiều năm qua. Do vậy, ngày càng có nhiều qui định về tiêu chuẩn môi trường chặt chẽ nhằm hạn chế những ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người.

Một trong những kim loại nặng độc hại, được quan tâm xử lý là Ni. Niken có thể phát hiện trong các động vật thủy sinh do ô nhiễm nguồn nước thải từ công nghiệp. Niken tồn tại trong dòng thải từ các hoạt động công nghiệp như tinh luyện kim loại, mạ điện, nguồn điện hóa học... Thông thường, các kim loại nặng có xu hướng tích tụ sinh học và sau cùng là

phá vỡ hệ sinh thái môi trường vốn có thể tự cân bằng. Khi ở nồng độ rất thấp, các kim loại nặng như Zn, Cu, Ni, As cũng có thể gây ra độ độc cao.

Ni là kim loại nặng tìm thấy trong môi trường do các hoạt động trong tự nhiên, công nghiệp. Người ta cho rằng Ni có thể gây ra các ảnh hưởng như: gây độc phôi tế bào, nguồn gốc gây ra quái thai. Với nồng độ Ni cao trong cơ thể con người, có thể gây ra các hiện tượng giống như ngộ độc như nhức đầu, nhầy mũi, nôn mửa, tức ngực, thở nhanh [1,2].

Để tách loại Ni trong dòng nước thải công nghiệp, các phương pháp hay sử dụng: kết tủa hóa học, oxi hóa khử hóa học, phương pháp điện hóa, thu hồi bằng bay hơi, lọc, trao đổi ion, kỹ thuật màng trao đổi. Tuy nhiên các phương pháp này vẫn chưa đạt được hiệu quả cao hoặc còn quá đắt, đặc biệt khi nồng độ kim loại nặng trong

dung dịch cao (từ 1 đến 100mg/l). Sử dụng các chất hấp phụ thích hợp để hấp phụ Ni^{2+} được cho là phương pháp dễ áp dụng, rẻ tiền, có thể áp dụng cho quy mô công nghiệp vừa và nhỏ [3,4].

Trong nghiên cứu này, oxit sắt từ được lựa chọn là chất hấp phụ để xử lý tách loại Ni trong dung dịch. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý như pH dung dịch, thời gian xử lý được khảo sát. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được đánh giá, xây dựng từ các số liệu thực nghiệm. Các số liệu thực nghiệm được đánh giá thông qua các đại lượng thống kê.

2. Thục nghiệm

Các hóa chất (Trung Quốc) cấp độ tinh khiết, được mua trên thị trường như: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dạng tinh thể, axit HNO_3 đậm đặc, $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cồn tinh khiết, NH_4OH , dimetylglioxim ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$), axit H_2SO_4 và NaOH dùng để điều chỉnh pH của dung dịch.

Máy đo quang Jasco V-530 UV/VIS của Nhật Bản sử dụng để xác định nồng độ của dung dịch bằng cách đo mật độ quang truyền qua.

Dung dịch Ni^{2+} được pha từ muối $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tinh thể) trong môi trường axit HNO_3 theo các nồng độ khảo sát. Oxit sắt từ được điều chế bằng phương pháp hóa học theo quy trình: Hòa tan 10g $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ với 200ml nước cất trong cốc thủy tinh. Cho thêm 10 ml cồn tuyệt đối vào cốc, khuấy đều trong 30 phút. Nhỏ từ từ dung dịch NH_4OH 0,5M để nâng pH của dung dịch cho đến khi kết tủa. Dung dịch khuấy liên tục trong quá trình này. Sau khi phản ứng kết thúc, sản phẩm thu được bằng ly tâm, lọc, rửa nhiều lần cho đến khi đạt môi trường trung tính, sấy nhẹ ở 35°C cho đến khô [5].

Dimetylglioxim là chất tạo phức với Ni^{2+} , sử dụng trong phân tích Ni^{2+} trong dung dịch bằng phương pháp so màu trên máy đo quang (pha 1,2 g trong cồn tuyệt đối, định mức thành 100ml).

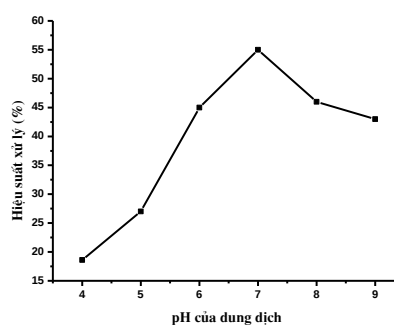
Hiệu suất tách loại Ni^{2+} được xác định: đo mật độ quang truyền qua dung dịch trước và sau khi xử lý. Sự thay đổi mật độ quang (tính theo %) chính là hiệu suất tách loại Ni^{2+} trong dung dịch. Thí nghiệm được thực hiện theo từng mẻ, gián đoạn. Dung dịch được khuấy trộn với tốc

độ 200 vòng/phút bằng máy khuấy từ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý Ni^{2+}

Lấy 100ml mẫu dung dịch Ni^{2+} có nồng độ 2,0 mg/l. pH của dung dịch được điều chỉnh từ 4 đến 9. Ứng với một giá trị pH, dung dịch được đem xử lý tách loại Ni^{2+} bằng 0,5g Fe_3O_4 . Sau 50 phút hấp phụ, dung dịch được lọc bỏ chất hấp phụ và tiến hành đo mật độ quang của dung dịch, từ đó xác định hiệu suất tách loại Ni^{2+} . Kết quả thu được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất tách loại Ni^{2+}

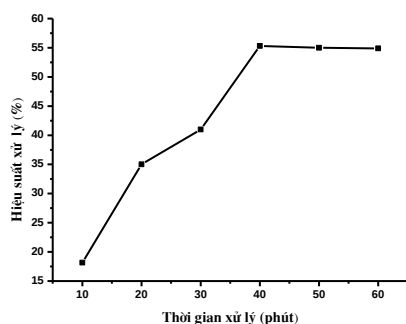
Trên hình 1, nhận thấy hiệu suất xử lý tăng lên khi tăng pH của dung dịch và đạt hiệu suất lớn nhất là 55% ở pH=7. Nếu tiếp tục tăng pH thì hiệu suất xử lý niken giảm xuống.

Ở pH <7, Ni^{2+} và $\text{Ni}(\text{OH})^+$ là hai dạng tồn tại chủ yếu trong dung dịch. Tâm hấp phụ trên các hạt Fe_3O_4 có thể bị lớp H^+ hấp phụ [2]. Tương tác đẩy do cùng dấu của các tâm hấp phụ, sự cạnh tranh của $\text{Ni}(\text{OH})^+$ sẽ gây thêm khó khăn cho Ni^{2+} hấp phụ trên hạt oxit sắt từ. Các lý do này khiến hiệu suất xử lý Ni^{2+} thấp khi pH thấp. Khi tăng pH lớn hơn 7 các hidroxit $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$ và $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ hình thành, các hạt keo này bao bọc xung quanh, làm giảm bề mặt tiếp xúc pha của chất hấp phụ. Ngoài ra, độ nhớt dung dịch tăng lên đã hạn chế khả năng khuếch tán của ion Ni^{2+} , cản trở quá trình hấp phụ lên bề mặt các hạt Fe_3O_4 , nên làm giảm hiệu suất hấp phụ [2, 3].

Do vậy, pH= 7 sẽ được chọn làm điều kiện tối ưu cho quá trình khảo sát tiếp theo.

3.2. Quan hệ thời gian-hiệu suất xử lý Ni^{2+}

Lấy 100ml dung dịch Ni^{2+} có nồng độ 2,0 mg/l, thêm 0,50g Fe_3O_4 . Dung dịch được khuấy bằng máy khuấy từ trong khi điều chỉnh pH dung dịch bằng 7. Sau các khoảng thời gian nhất định, dung dịch được xác định mật độ quang truyền qua sau khi lọc bỏ oxit sắt từ để đánh giá hiệu suất xử lý. Hiệu suất tách loại Ni^{2+} theo thời gian được thể hiện ở Hình 2.



Hình 2. Hiệu suất xử lý Ni^{2+} theo thời gian

Kết quả cho thấy, khi tăng thời gian khuấy dung dịch, hiệu suất xử lý tăng. Sau 40 phút, thì quá trình hấp phụ có thể đạt cân bằng và hiệu suất xử lý không tăng thêm được nữa. Hiệu suất hấp phụ đạt giá trị lớn nhất sau 40 phút hấp phụ.

3.3. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Quá trình hấp phụ đẳng nhiệt được mô hình hóa để mô tả sự phân bố chất hấp phụ và chất bị hấp phụ với giả thiết sự đồng nhất về hoạt tính cũng như tính chất của chất hấp phụ. Các số liệu của hấp phụ thường được biểu diễn bằng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Quan hệ này chỉ ra lượng chất bị giữ lại trên 1 đơn vị khối lượng chất hấp phụ (q_e) với nồng độ chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng trong dung dịch C_e .

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir giả thiết rằng hấp phụ cực đại xảy ra khi hình thành một đơn lớp chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ, năng lượng hấp phụ là không đổi, không có sự di chuyển các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn [3,4]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b.Q_0} + \frac{1}{Q_0} C_e$$

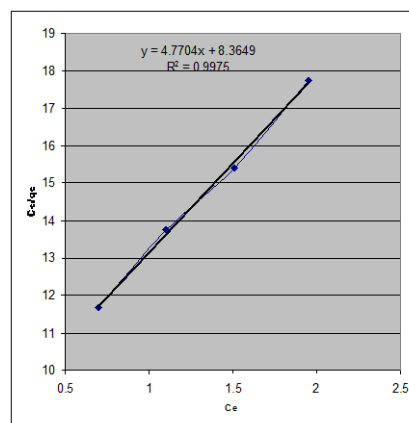
C_e là nồng độ Ni^{2+} tại thời điểm cân bằng; q_e là dung lượng hấp phụ Ni^{2+} ở cân bằng; Q_0 dung lượng hấp phụ cực đại, b là năng lượng hấp phụ. Dùng các số liệu thực nghiệm, vẽ mối quan hệ C_e/q_e theo C_e . Nếu quá trình hấp phụ tuân theo quy luật Langmuir, quan hệ này sẽ là đường thẳng với độ dốc là $1/Q_0$; điểm cắt trục tung là $1/b.Q_0$. q_e được xác định theo công thức [3,4]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).V}{m}$$

Với C_0 là nồng độ (mg/l) Ni^{2+} ban đầu, V thể tích dung dịch mẫu nghiên cứu (l), m là lượng chất hấp phụ Fe_3O_4 (g). Các số liệu thực nghiệm thu được ở bảng 1.

Bảng 1. Nồng độ Ni^{2+} ban đầu và cân bằng

C_0 (mg/l)	1,00	1,50	2,00	2,50
C_e (mg/l)	0,70	1,10	1,51	1,95
q_e (mg/g)	0,06	0,08	0,098	0,11
C_e/q_e	11,67	13,75	15,41	17,72



Hình 3. Đồ thị quan hệ C_e/q_e theo C_e

Từ hình 3, quan hệ $C_e/q_e - C_e$ là một đường thẳng với hệ số R^2 bằng 0,9975. Từ các số liệu này, giá trị Q_0 và b lần lượt là 0,20 mg/g và 0,57 l/mg. Một thừa số quan trọng của hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là thừa số tách R_L , được xác định qua biểu thức [3,4]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0}$$

Ý nghĩa của R_L được thể hiện ở Bảng 2

Bảng 2. Các giá trị có thể có của R_L

R_L	Mức độ thuận lợi cho hấp phụ
$R_L > 1$	Không thuận lợi, khó
$R_L = 1$	Hấp phụ tuyến tính
$0 < R_L < 1$	Hấp phụ thuận lợi
$R_L = 0$	Không thuận nghịch

Tương ứng với các giá trị nồng độ ban đầu giá trị R_L lần lượt thu được đều nằm trong khoảng từ 0 đến 1 nên quá trình hấp phụ có thể được tuân theo định luật Langmuir và khá thuận lợi về mặt nhiệt động học.

3.4. Đánh giá sai số của phương pháp

Thực tế, trong quá trình thực nghiệm ta luôn mắc phải các sai số trong quá trình cân, đo thể tích... cũng như trong các giai đoạn phân tích. Điều đó sẽ quyết định độ chính xác của phép phân tích. Do vậy, việc xác định sai số để đánh giá độ chính xác của kết quả thu được là cần thiết. Để đánh giá sai số thống kê của qui trình phân tích, quá trình đánh giá thực hiện 3 lần với nồng độ Ni^{2+} ban đầu đã biết là 2mg/l. Kết quả phân tích, đánh giá các đại lượng thống kê được thể hiện ở Bảng 3.

Kết quả ở Bảng 3 cho thấy các đại lượng thống kê sai số của phương pháp phân tích khá

nhỏ. Các số liệu thu được có đủ độ tin cậy.

Bảng 3. Giá trị các đại lượng thống kê đánh giá sai số của phương pháp

Các đại lượng đặc trưng	Ni^{2+} 2,0 (mg/l)
Giá trị hiệu suất trung bình(%)	55,80
Phương sai S^2	0,0246
Độ lệch chuẩn S	0,1571
Hệ số biến động V	$2,130.10^{-3}$
Độ sai chuẩn σ	0,0703
Biên giới tin cậy ϵ	$\pm 0,1953$
Sai số tương đối $\Delta\%$	$\pm 0,2242$

4. Kết luận

Đã khảo sát được các điều kiện để xử lý kim loại nặng niken trong nước bằng phương pháp hấp phụ trên oxit sắt từ. Hạt oxit sắt từ được điều chế trong phòng thí nghiệm. pH=7, thời gian hấp phụ 40 phút là điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ Ni^{2+} đạt hiệu suất cao. Trong thời gian hấp phụ, dung dịch được khuấy trộn với tốc độ 200 vòng/phút bằng máy khuấy từ.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được khảo sát, các số liệu thực nghiệm khá phù hợp với mô hình này. Thừa số tách R_L nằm trong khoảng 0 đến 1 chứng tỏ quá trình tách khá thuận lợi về nhiệt động học. Các số liệu của thống kê toán học đã khẳng định sai số của thực nghiệm là có thể chấp nhận được.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. H. Křihna, AVVS Suamy, Studies on the Removal of Ni (II) from Aqueous Solutions Using Powder of Mosambi Fruit Peelings as a Low Cost Sorbent, *Chemical Sciences Journal*, Vol. 2011:CSJ-31.
- [2] G. Sheng, S. Yang, J. Sheng, D. Zhao, X. Wang, Influence of solution chemistry on the removal of Ni(II) from aqueous solution to titanate nanotubes, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011), 178–182.
- [3] S. E. Ghazya, A. A. El-Asmy, A. M. EL-Nokrashy, Batch Removal of Nickel by Eggshell as a Low Cost Sorbent, *Int. J. Ind. Chem.*, Vol. 2, No. 4, 2011, pp. 242-252.
- [4] P.S.Kumar, K. Ramakrishnan, R. Gayathri, Removal of nickel(ii) from aqueous solutions by Ceralite IR120 cationic exchange resins, *Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 5, No. 2 (2010) 232 – 243.
- [5] N.T. Hữu, N.V.Lại, N.Q.Tùng, N.X. Huy, Nghiên cứu tổng hợp oxit sắt từ kích thước nanomet và khả năng tách Asen của chúng, *Tạp chí Hóa học*, T.47, số 2A, 2009, 35-38.

(BBT nhận bài: 10/03/2013, phản biện xong: 10/04/2013)