

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NIKEN, KẼM, ĐỒNG VÀ CHÌ TRONG MÔI TRƯỜNG NITRAT BẰNG VỎ NGAO

Study on treatment of Ni, Zn, Cu, and Pb in nitrate medium by oyster covers

Huỳnh Trung Hải và Trần Lệ Minh

Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

TÓM TẮT

Ô nhiễm nước thải đang là vấn đề nóng bỏng mà nhiều nước trên thế giới đang phải gánh chịu, đặc biệt ở các nước đang phát triển. Một số các ion kim loại như Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} và Pb^{2+} có mặt trong nước từ sản xuất công nghiệp có nồng độ cao gây nên những tác động nghiêm trọng tới môi trường. Ngày nay, công nghệ xử lý nước thải chứa kim loại nặng thường sử dụng là phương pháp kết tủa hóa học. Tuy nhiên, phương pháp này tạo ra chất ô nhiễm thứ cấp với các chất hóa học được đưa vào. Chính vì vậy, hiện nay phương pháp xử lý kim loại không sử dụng hóa chất là điều mong muốn.

Phương pháp đã nghiên cứu khả năng loại bỏ Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} và Pb^{2+} trong môi trường nitrat bằng vỏ ngao. Các kết quả thực nghiệm đã cho thấy khả năng loại bỏ kim loại bằng vỏ ngao $Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Ni^{2+}$, tại pH cân bằng = 8.5, 87% Ni^{2+} , 99% Zn^{2+} , Cu^{2+} và Pb^{2+} có thể loại bỏ bằng vỏ ngao tại 25°C với tốc độ lắc 150 rpm. Loại bỏ kim loại đạt được thế cân bằng trong khoảng thời gian 30 phút. Với các điều kiện thí nghiệm, sự hấp phụ của Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} và Pb^{2+} lên vỏ ngao tuân theo mô hình hấp phụ Freundlich. Như vậy việc áp dụng vật liệu vỏ ngao để xử lý nước thải chứa kim loại nặng đạt không bổ sung hóa chất vào dòng thải đã được kết quả như mong đợi..

ABSTRACT

Pollution of metal-bearing wastewater is the concern of many nations in the world, especially in developing countries. Some metal ions such as Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} present in the wastewater from several industrial sectors with high concentrations cause serious impacts on environment. Currently, the usual treatment technology of metal-bearing wastewater is chemical precipitation; however, this method often creates secondary pollution with chemical addition. Therefore, a method without chemical addition is highly desired

.This study explores the possibility of removing Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} from a single metal aqueous nitrate medium with clam shell. Experimental results have shown that the metal removal ability of clam shell follows this order $Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Ni^{2+}$, at equilibrium pH of 8.5, 87% of Ni^{2+} , 99% of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} can be removed by the investigated clam shell at 25°C with shaking rate of 150 rpm. Metal removal reaches equilibrium within 30 minutes. Under the experimental conditions, adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} by the investigated clam shell fitted to Freundlich adsorption model. These findings lead to the conclusion that the application of this material to metal-bearing wastewater treatment is highly expected.

ĐẶT VẤN ĐỀ

Theo kế hoạch phát triển kinh tế - xã hội giai đoạn 2006- 2010, ngành công nghiệp Việt Nam phấn đấu thực hiện mục tiêu đạt tốc độ tăng trưởng bình quân hàng năm khoảng 16%/năm [1]. Bên cạnh đó, chất thải của ngành công nghiệp với lượng lớn đã gây ô nhiễm môi trường; đặc biệt, việc thải bỏ nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng như niken, kẽm, đồng, chì... với hàm lượng từ vài mg/l tới vài trăm mg/l (cao hơn nhiều lần tiêu chuẩn cho phép [2]) dẫn đến ô nhiễm nguồn nước và gây những hậu quả nghiêm trọng tới hệ sinh thái và sức khỏe con người.

Nước thải chứa kim loại nặng không được xử lý đã gây ô nhiễm cho các nguồn tiếp nhận. Tại Hà Nội, một số ao hồ như Thanh Nhàn, Yên Sở... có hàm lượng kim loại nặng cao hơn TCVN 5942-1995 loại A [7]. Hàm lượng kim loại trong nước cao có thể làm biến đổi; thậm chí, hủy diệt hệ sinh thái dưới nước. Đặc biệt, kim loại nặng có thể thâm nhập và tích tụ trong cơ thể người và sinh vật trực tiếp hoặc gián tiếp qua chuỗi thức ăn và gây ngộ độc, gây bệnh (viêm và sưng ống thực quản, thần kinh co giật, thay đổi huyết áp...) ảnh hưởng tới sức khỏe con người [8]. Các kết quả phân tích mẫu thực vật và mẫu tóc ở Nam Giang tỉnh Nam Định đều vượt giá trị trung bình của thế giới [9]. Do đó, việc nghiên cứu phương pháp phù hợp với điều kiện kinh tế - kỹ thuật để xử lý kim loại trong nước là vấn đề cấp bách, góp phần bảo vệ môi trường sinh thái, nâng cao chất lượng cuộc sống và phát triển bền vững.

Hiện nay, để xử lý kim loại trong nước có thể sử dụng phương pháp kết tủa hoá học, trao đổi ion, hấp phụ, điện thấm tích, trích ly, sinh học...; trong đó, phổ biến nhất là phương pháp kết tủa hoá học. Đây là phương pháp có thể xử lý hầu hết các loại nước thải chứa kim loại nặng với hiệu quả xử lý khá cao; tuy nhiên, với phương pháp này cần phải bổ sung một lượng lớn hoá chất vào dòng thải và do đó có khả năng gây ô nhiễm thứ cấp [3-6]. Chính vì vậy, một số nhà khoa học đã tiến hành nghiên cứu xử lý kim loại trong nước bằng các vật liệu giá thành thấp, thân thiện với môi trường như vật liệu có nguồn gốc tự nhiên và chất thải nông nghiệp (bã mía, mùn cưa, chitosan, sinh khối chết,...) [10-13]. Tuy nhiên, những nghiên cứu này mới chỉ ở mức độ đơn lẻ và chưa mang tính hệ thống.

Mục đích của nghiên cứu là sử dụng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên (vỏ ngao), giá thành thấp để xử lý Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} và Pb^{2+} trong môi trường nitrat mà không cần bổ sung hoá chất vào dòng thải.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và dung dịch sử dụng

Nước cất hai lần được sử dụng trong toàn bộ quá trình thực nghiệm. Các hóa chất sử dụng thuộc loại tinh khiết phân tích. Dung dịch làm việc là dung dịch của từng ion kim loại Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} trong môi trường nitrat 0,5 M với nồng độ ion kim loại ban đầu 20 – 25 mg/l. Dung dịch NaOH và HNO_3 2 M được sử dụng để hiệu chỉnh pH của dung dịch kim loại khi cần thiết.

Vật liệu sử dụng

Vật liệu được sử dụng trong quá trình thực nghiệm là vỏ ngao. Vỏ ngao được làm sạch, sấy khô, nghiền, sàng để phân loại; sau đó, được ngâm trong nước cất qua đêm và được sấy khô ở 80°C tới khối lượng không đổi. Vỏ ngao được sử dụng với kích thước < 0,6 mm có diện tích bề mặt 0,63 m²/g (xác định theo phương pháp BET trên thiết bị Micromeritics ASAP 2010) và có hình ảnh bề mặt được xác định bởi thiết bị Scanning Electronic Microscope (SEM) Geol – 5410LV (Hình 1).

Tiến hành thực nghiệm

Sử dụng bình tam giác cổ nhám dung tích 100 ml chứa vật liệu hấp phụ đã qua xử lý và dung dịch ion kim loại trong môi trường nitrat 0,5 M với tỉ lệ 100 ml/g. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng NaOH và HNO_3 2 M nếu cần thiết. Dung dịch và vật liệu được tiếp xúc ở nhiệt độ 25°C với tốc độ khuấy trộn 150 vòng/phút trong thời gian cần thiết đối với các thực nghiệm xác định ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý và đẳng nhiệt hấp phụ, và trong thời gian thích hợp khi xác định ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý. Sau đó, hai pha được tách bằng phương pháp lọc.

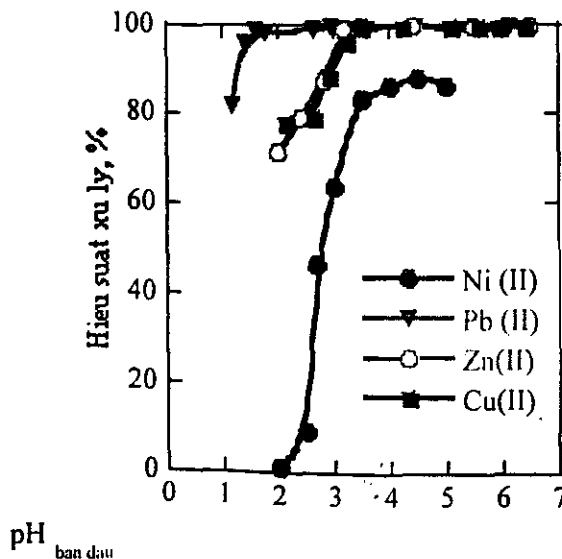


Hình 1. SEM của vô ngao kích thước < 0,6mm

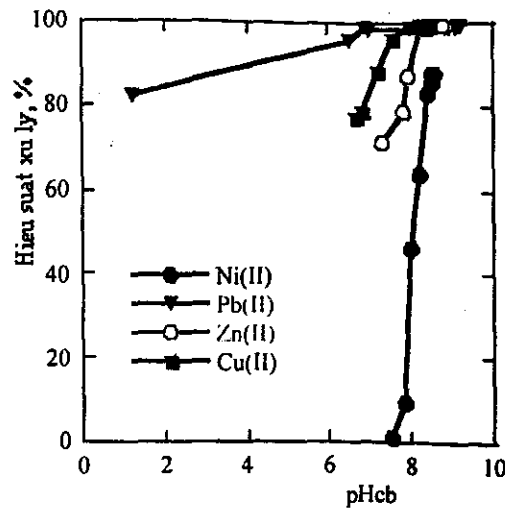
Hàm lượng ion kim loại trong dung dịch trước và sau xử lý được xác định trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS, PerkinElmer AAnalyst 800). Giá trị pH của dung dịch được đo bằng máy đo pH (Mettler Toledo MA235).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

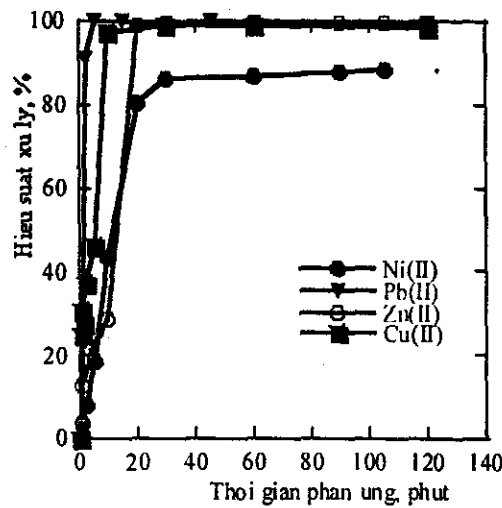
Ảnh hưởng của pH ban đầu và pH cân bằng (Hình 2 và 3) cho thấy đường cong biểu diễn ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý niken, kẽm, đồng và chì trong nước bằng vô ngao có dạng tương tự nhau. Khả năng xử lý kim loại của vô ngao giảm theo dãy $Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Hiệu suất xử lý của mỗi kim loại phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch (bao gồm pH ban đầu và pH cân bằng). Hiệu suất xử lý tăng rất nhanh khi pH ban đầu của dung dịch tăng. Khi pH ban đầu của dung dịch thay đổi từ 2 đến 6 đối với niken, kẽm và đồng, từ 1,2 đến 6 đối với chì; có sự thay đổi tương ứng của pH cân bằng từ 7,5 đến 8,5 đối với niken, từ 7,2 đến 8,8 đối với kẽm, từ 6,7 đến 8,5 đối với đồng và từ 6,5 đến 9,2 đối với chì; hiệu suất xử lý kim loại cũng thay đổi tương ứng từ 0 đến 87%; từ 71 đến 99,5%; từ 77,5 đến 99,6% và từ 82 đến 99,5% đối với niken, kẽm, đồng và chì.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH ban đầu tới hiệu suất xử lý kim loại



Hình 3. Ảnh hưởng của pH cân bằng tới hiệu suất xử lý kim loại

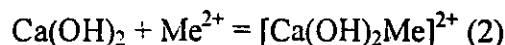
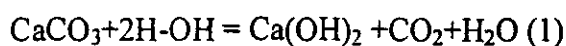


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất xử lý kim loại

Hiệu suất xử lý kim loại trong nước tăng và đạt ổn định:

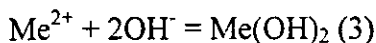
i) đối với Ni^{2+} tại pH ban đầu là 4,0 và pH cân bằng là 8,5, hiệu suất xử lý đạt 86%;

ii) đối với Zn^{2+} tại pH ban đầu là 3,2 và pH cân bằng là 8,3, hiệu suất xử lý đạt 99%; iii) đối với Cu^{2+} tại pH ban đầu là 3,5 và pH cân bằng là 8,0, hiệu suất xử lý đạt 99%; và iv) đối với Pb^{2+} tại pH ban đầu là 1,6 và pH cân bằng là 6,9, hiệu suất xử lý đạt 99%. Kết quả thực hiện với mẫu trắng (dung dịch nitrat 0,5 M không chứa ion kim loại) cho thấy pH cân bằng đạt giá trị 8,3 và điều này chứng tỏ rằng khi tiếp xúc với dung dịch, một phần vỏ ngao (~ 100% đá vôi) bị thủy phân tạo môi trường kiềm và các tâm hấp phụ hydroxit trên bề mặt của vật liệu. Tiếp đó, chính các tâm hấp phụ này sẽ hấp phụ ion kim loại trong nước theo phương thức tạo phức trên bề mặt. Các phản ứng xảy ra như sau:



(Me: Ni, Zn, Cu, Pb)

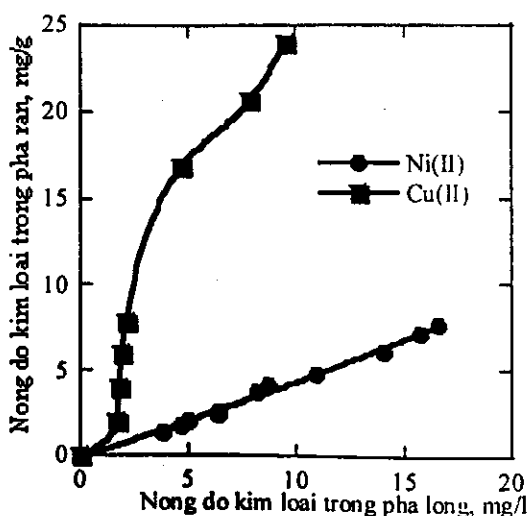
Đồng thời, trong môi trường kiềm, một phần kim loại kết tủa dưới dạng hydroxit lên bề mặt của vật liệu theo phản ứng:



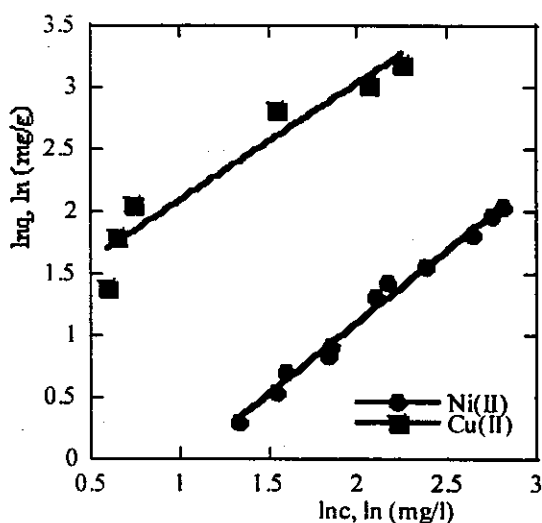
Như vậy, quá trình xử lý niken, kẽm, đồng và chì trong nước bằng vỏ ngao chủ yếu xảy ra nhờ quá trình tạo phức và kết tủa trên bề mặt của vật liệu.

Trên cơ sở của kết quả thực nghiệm ảnh hưởng của pH đến hiệu suất của quá trình xử lý, giá trị pH ban đầu của dung dịch được lựa chọn là 4,0 (tại đó, hiệu suất xử lý của tất cả các ion kim loại trong từng dung dịch đạt giá trị cao nhất) để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý cũng như đẳng nhiệt hấp phụ.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới hiệu quả xử lý kim loại trong nước được trình bày trên Hình 4. Kết quả thực nghiệm (pH ban đầu của dung dịch là 4,0 và pH của dung dịch không được điều chỉnh trong suốt quá trình xử lý) cho thấy rằng hiệu quả xử lý niken, kẽm, đồng và chì trong nước tăng rất nhanh khi thời gian tiếp xúc tăng, quá trình đạt cân bằng trong khoảng thời gian ngắn (30 phút), sau đó hiệu quả xử lý ổn định ở mức 87% đối với niken, 99% đối với kẽm, đồng và chì.



Hình 5. Đẳng nhiệt hấp phụ kim loại



Hình 6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

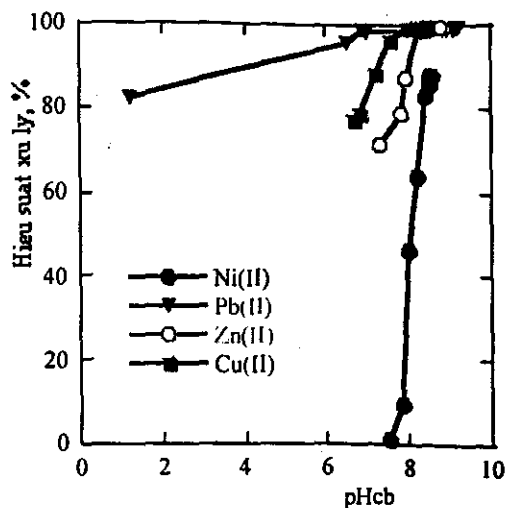
Hình 5 biểu diễn đường đẳng nhiệt hấp phụ kim loại trong nước bằng vỏ ngao. Kết quả xử lý số liệu thực nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ kim loại (Me^{2+}) trong nước bằng vỏ ngao tuân theo thuyết hấp phụ Freundlich. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ có dạng:

$$q = K_f C^{(1/n)} \text{ hoặc } \ln q = \ln K_f + (1/n) \ln C$$

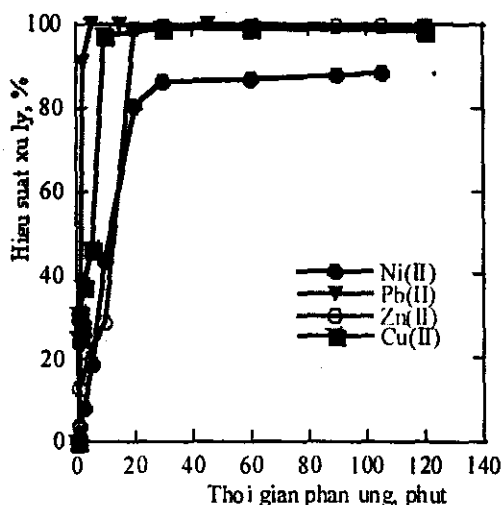
trong đó:

- q: hàm lượng kim loại cân bằng trong pha rắn, mg/g
- C: hàm lượng kim loại cân bằng trong pha lỏng, mg/l
- K_f, n : các hằng số Freundlich

Các hằng số này được xác định từ đồ thị Hình 6 và thể hiện trong Bảng 1. Kết quả thực nghiệm hấp phụ đẳng nhiệt cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH cân bằng tới hiệu suất xử lý kim loại

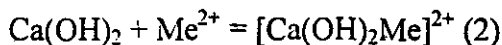
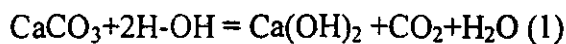


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất xử lý kim loại

Hiệu suất xử lý kim loại trong nước tăng và đạt ổn định:

i) đối với Ni²⁺ tại pH ban đầu là 4,0 và pH cân bằng là 8,5, hiệu suất xử lý đạt 86%;

ii) đối với Zn²⁺ tại pH ban đầu là 3,2 và pH cân bằng là 8,3, hiệu suất xử lý đạt 99%; iii) đối với Cu²⁺ tại pH ban đầu là 3,5 và pH cân bằng là 8,0, hiệu suất xử lý đạt 99%; và iv) đối với Pb²⁺ tại pH ban đầu là 1,6 và pH cân bằng là 6,9, hiệu suất xử lý đạt 99%. Kết quả thực hiện với mẫu trắng (dung dịch nitrat 0,5 M không chứa ion kim loại) cho thấy pH cân bằng đạt giá trị 8,3 và điều này chứng tỏ rằng khi tiếp xúc với dung dịch, một phần vỏ ngao (~ 100% đá vôi) bị thủy phân tạo môi trường kiềm và các tâm hấp phụ hydroxit trên bề mặt của vật liệu. Tiếp đó, chính các tâm hấp phụ này sẽ hấp phụ ion kim loại trong nước theo phương thức tạo phức trên bề mặt. Các phản ứng xảy ra như sau:



(Me: Ni, Zn, Cu, Pb)

Bảng 1. Hằng số đẳng nhiệt Freunlich

Me ²⁺	K _f	n	R ²
Ni	0,295	0,857	0,988
Cu	3,143	1,060	0.924

KẾT LUẬN

Vỏ ngao có khả năng xử lý niken, kẽm, đồng và chì trong dung dịch đơn kim nitrat 0,5 M ở nhiệt độ 25°C với tốc độ khuấy trộn 150 rpm. Kết quả nghiên cứu có thể được tóm tắt như sau:

- i) Quá trình xử lý niken, kẽm, đồng và chì trong nước bằng vỏ ngao chủ yếu xảy ra nhờ quá trình tạo phức và kết tủa trên bề mặt của vật liệu.
- ii) Khả năng xử lý kim loại của vỏ ngao giảm theo dãy $Pb^{2+} > Cu^{2+} \approx Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Hiệu suất xử lý kim loại tăng khi giá trị pH ban đầu của dung dịch tăng, và đạt giá trị cao nhất đối với Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} và Pb^{2+} tại pH ban đầu là 4,0; 3,2; 3,5 và 1,6 tương ứng. Tại pH cân bằng là 8,5, hiệu suất xử lý đạt 87% đối với niken và 99% đối với kẽm, đồng và chì.
- iii) Quá trình xử lý đạt cân bằng trong khoảng 30 phút.
- iv) Quá trình hấp phụ kim loại bằng vỏ ngao tuân theo thuyết hấp phụ Freundlich.

Những kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy vỏ ngao có thể được sử dụng để xử lý niken, kẽm, đồng và chì trong nước và nước thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. www.moi.gov.vn/News
2. Tiêu chuẩn Việt Nam. Tuyển tập 31 tiêu chuẩn Việt Nam về môi trường. Hà Nội 2002.
3. Koivula, R.; Lehto, J.; Pajo, L.; Gale, T.; Leinonen, H. Purification of Metal Plating Rinse Waters with Chelating Ion Exchangers. *Hydrometallurgy* 2000; 56 (1): 93-108.
4. Lee, C.-H.; Lee, C.-H. A Study on Nickel Hydroxide Crystallization for Plating Waste Treatment. In *Proceedings of the 6th International Symposium on East Asia Resources Recycling Technology*, Gyeongju, Korea, Oct 23-25; 2001; Korean Institute of Resources and Recycling: Korea, 2001: 292-295.
5. Brady, J. M.; Stoll, A.; Duncan, F. R. Biosorption of Heavy Metal Cations by Nonviable Yeast. *Biomass Environ. Technol.* 1994; 15 (5): 429-438.
6. W. Wesley Eckenfelder. *Industrial water pollution control. Third edition*, Mc Graw-Hill Higher Education 2000.
7. Tuyển tập báo cáo khoa học tại Hội nghị Khoa học Phân tích hóa, lý và sinh học Việt Nam. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội. Hà Nội 2000.
8. Trịnh Thị Thanh. *Độc học môi trường và sức khỏe con người*. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội 2000.
9. Lê Thị Lại, Juergen Eidam, Joern Kasbohm. Thực trạng ô nhiễm môi trường làng nghề cơ khí ở xã Nam Giang. *Tạp chí các khoa học về trái đất*, số 6, 2000.
10. Low, K. S.; Lee, C. K.; Lee, K. P. Sorption of Copper by Dye-Treated Oil-Palm Fibres. *Bioresource Technology*. 1993; 44: 109-112.

11. Ayub, S; Ali, S. I.; Khan, N.A.A Study on the Removal of Cr (VI) by Sugar Cane Bagasse from Wastewater. *J. Poll Res.* 2001; 20 (2): 233-237.
12. Brady, J. M.; Stoll, A.; Duncan, F. R. Biosorption of Heavy Metal Cations by Nonviable Yeast. *Biomass Environ. Technol.* 1994; 15 (5): 429-438.
13. Balley, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, O. R.; Dean, D. A. A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals. *Wat. Res.* 1999; 33 (11): 2469 – 2479.