



NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NI(II) TRONG NƯỚC BỞI VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ ĐÁ ONG

Trần Thị Trang, Lê Thành Huy, Nguyễn Thị Thúy Anh
Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

Ngày tòa soạn nhận được bài báo: 26/10/2018

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 05/11/2018

Ngày bài báo được duyệt đăng: 05/12/2018

Tóm tắt:

Bài báo đưa ra kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni(II) trong nước bằng vật liệu hấp phụ (VLHP) từ đá ong với kết quả rất khả quan: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ 60 phút, pH tối ưu 7, tải trọng hấp phụ cực đại 1,96 mg/g, vật liệu hấp phụ tốt trong 50 Bed-volume đầu với hiệu suất tách loại 99,85 %, khả năng tách loại và thu hồi Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ động trên cột của VLHP tái sinh lần 1 (VLHP- 1) hấp phụ tốt trong 40 Bed-volume dung dịch đầu, dung dịch H_2SO_4 được sử dụng để nghiên cứu khả năng giải hấp phụ.

Từ khóa: Vật liệu hấp phụ, đá ong, kim loại nặng, hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

I. Mở đầu

Hiện nay cùng với sự phát triển mạnh mẽ của sản xuất công nghiệp và nông nghiệp, cuộc sống con người ngày càng nâng cao. Theo đó môi trường đã và đang bị ô nhiễm một cách nghiêm trọng trong đó phải kể đến là ô nhiễm kim loại nặng trong đó có niken. Niken là một chất gây ung thư tiềm năng cho phổi và có thể gây dị ứng da, xơ hóa phổi và ung thư đường hô hấp ở những người tiếp xúc với chất này[1]. Do đó việc xử lý và tách loại Ni(II) là vô cùng quan trọng. Đã có rất nhiều phương pháp tách loại Ni(II), phương pháp hóa lý (trao đổi ion, phương pháp hấp phụ...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả khả thi. Các vật liệu hấp phụ tự nhiên được quan tâm do có nhiều ưu điểm: giá thành rẻ, tách được đồng thời nhiều kim loại trong dung dịch, có khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ và thu hồi kim loại và không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp sau quá trình xử lý. Đá ong là nguồn khoáng vật rất phổ biến ở Việt Nam và có tính hấp phụ vì độ xốp tương đối cao, bề mặt riêng lớn. Do đó, tác giả tập trung nghiên cứu chế tạo VLHP từ đá ong, khảo sát khả năng tách loại Ni(II) và thu hồi VLHP.

II. Thực nghiệm

a. Quy trình chế tạo và xác định cấu trúc của VLHP

Đá ong tự nhiên (VLT) được rửa sạch bụi bẩn, tiến hành nung ở nhiệt độ 950 °C trong vòng 2h, nghiền nhỏ đá ong và rây kích cỡ 0,5 - 1 mm. Sau đó được rửa với nước cất và sấy ở 80 °C trong 1h.

Đá ong sau khi sấy khô được xử lý hóa học trong dung dịch $FeCl_3$ 1 N (tỉ lệ 20 g vật liệu trong 100 ml dung dịch $FeCl_3$ 1 N) trong 1 h, rửa sạch

bằng nước cất và tiếp tục xử lý trong dung dịch NaOH 1 N (với tỉ lệ 20 g đá ong trong 100 ml dung dịch NaOH 1N) trong 20 phút. Lọc, rửa và sấy khô thu được VLHP.

VLHP được tiến hành chụp bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) để xác định hình thái bề mặt.

Sau khi xác định hình thái bề mặt của vật liệu, tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH, thời gian, xác định tải trọng hấp phụ, khảo sát khả năng tách loại Ni(II), khả năng giải hấp, khả năng tái sử dụng tại nhiệt độ phòng.

b. Khảo sát ảnh hưởng của pH quá trình hấp phụ

1 g VLHP được cho vào 50 ml dung dịch Ni(II) 8,986 mg/l có pH thay đổi từ 2 đến 9 khuấy với tốc độ 80 vòng/phút sau đó xác định nồng độ còn lại của Ni(II) (C_t) trong dung dịch.

c. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ

1 g VLHP được cho vào 50 ml dung dịch Ni(II) 8,986 mg/l khuấy với tốc độ 80 vòng/phút trong các khoảng thời gian tại 15, 30, 45, 60, 75, 90 phút sau đó xác định nồng độ còn lại của Ni(II) (C_t) của dung dịch.

d. Khảo sát tải trọng hấp phụ của VLHP theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

1 g VLHP được cho vào cốc chứa 50ml dung dịch Ni(II) với các nồng độ C_i khác nhau ở pH và thời gian tối ưu được khuấy với tốc độ 80 vòng/phút. Lọc lấy phần dung dịch, xác định nồng độ cân bằng của Ni(II) theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS.

e. Khảo sát khả năng tách kim loại Ni(II) của VLHP bằng phương pháp hấp phụ động trên cột

- Chuẩn bị cột hấp phụ

Cột hấp phụ là cột thủy tinh cao 30 cm, đường kính 1 cm với chiều cao lớp VLHP 10 cm. Vật liệu hấp phụ được nhồi vào cột sao cho chiều cao lớp VLHP là 10 cm thì dừng lại.

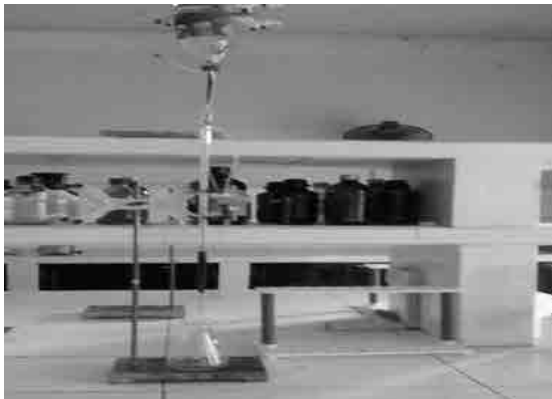
• Quá trình hấp phụ

Dung dịch Ni(II) với nồng độ ban đầu C0 được dội liên tục qua cột hấp phụ với tốc độ dòng là 1,8 ml/phút.

Việc lấy mẫu sau xử lý được tiến hành như sau: cứ sau 10 Bed-Volume được dội qua thì lấy riêng một Bed-Volume để phân tích.

Các Bed-Volume còn lại được thu hồi riêng. Quá trình lặp lại cho tới khi nồng độ kim loại còn lại trong dung dịch tăng lên.

Quá trình hấp phụ động trên cột được minh họa bằng hình dưới đây:



Hình 1. Quá trình hấp phụ động trên cột

f. Khảo sát khả năng giải hấp Ni(II)

Dung dịch H_2SO_4 1M được dội qua cột hấp phụ chứa dung dịch đã bão hòa Ni(II) với tốc độ dòng thể tích là 1,8 ml/phút. Cứ 1 Bed-volume được dội qua đều lấy đi để phân tích, mỗi Bed- volume là 7,9 ml. Quá trình lặp lại cho tới khi không phát hiện thấy nồng độ kim loại trong nước.

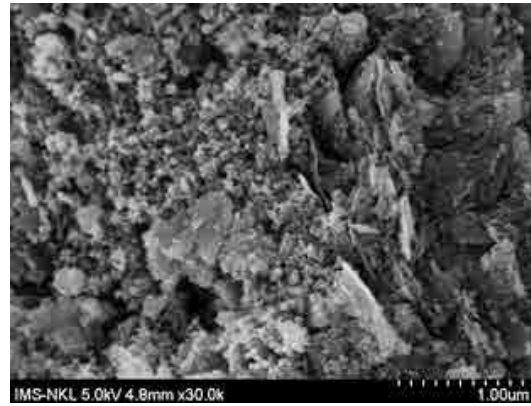
Quá trình giải hấp thu hồi Ni(II) thực hiện tương tự như Hình 1.

g. Khảo sát khả năng tái sử dụng của VLHP

Để khảo sát khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ, sau khi giải hấp VLHP được rửa bằng nước cất đến pH bằng 7 thu được VLHP-1, tiếp tục cho dung dịch chứa ion Ni(II) với nồng độ ban đầu C0 chảy qua cột hấp phụ chứa VLHP-1 và làm như quy trình hấp phụ lần 1.

III. Kết quả và thảo luận

a. Kết quả chụp bề mặt vật liệu hấp phụ chế tạo được bằng kính hiển vi điện tử quét SEM



a)



b)

Hình 3. Ảnh SEM của VLT(a) và VLHP (b)

Kết quả chụp SEM chỉ ra độ xốp của bề mặt vật liệu sau khi xử lý (VLHP) tăng lên so với vật liệu ban đầu VLT. Bề mặt VLHP hình thành các lỗ mao quản nhỏ và nhiều dễ dàng nhìn thấy hơn so với VLT. Các lỗ mao quản này có khả năng giữ lại các kim loại khi đi qua bề mặt VLHP tốt. Điều này có thể cho thấy VLHP có khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng tốt hơn so với VLT.

b. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới quá trình tách loại Ni(II) của VLHP

Khảo sát VLHP trong khoảng thời gian là 30 phút đối với dung dịch Ni(II) với nồng độ 8,986 mg/l ở các pH khác nhau.

Các kết quả thực nghiệm được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới quá trình tách loại Ni(II) của VLHP

pH	2	3	4	5	6	7	8	9
C_f (mg/l)	7,482	7,470	7,412	7,349	6,951	1,798	3,790	4,030
H (%)	16,74	16,87	17,52	18,22	22,65	77,98	57,82	55,15

Kết quả chỉ ra khi pH thay đổi từ 2 đến 7 hiệu suất hấp phụ Ni(II) của VLHP tăng từ 16,74 % đến 77,98 %. Nếu tiếp tục tăng pH thì hiệu suất hấp phụ giảm dần từ 77,98 % xuống 55,15 %. Như vậy quá trình hấp phụ thu được kết quả tối ưu ở giá trị pH = 7, khả năng hấp phụ của VLHP khá tốt trong môi trường trung tính.

Bảng 2. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP

t (phút)	15	30	45	60	75	90
C _f (mg/l)	1,983	1,978	1,941	1,719	2,775	5,634
H (%)	77,93	77,98	78,40	87	69,12	37,30

Kết quả khảo sát chỉ ra khi thời gian hấp phụ tăng từ 15 đến 60 phút thì hiệu suất quá trình hấp phụ tăng từ đạt trạng thái cân bằng của vật liệu, ở các mốc thời gian khác nhau (15 phút), ta dễ dàng nhận thấy khả năng hấp phụ của Ni(II) tăng dần từ phút thứ 15 đến phút thứ 60. Từ phút thứ 75 khả năng hấp phụ kim loại của VLHP giảm dần. Cân bằng hấp phụ đạt được ở phút thứ 60.

e. Kết quả khảo sát tải trọng hấp phụ của VLHP theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Qua kết quả việc khảo sát thời gian đạt trạng thái cân bằng hấp phụ và ảnh hưởng của pH đối với Ni (II) trên VLHP. Ta tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ các kim loại trên VLHP theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Các kết quả thực nghiệm được biểu diễn ở Bảng 3 dưới đây:

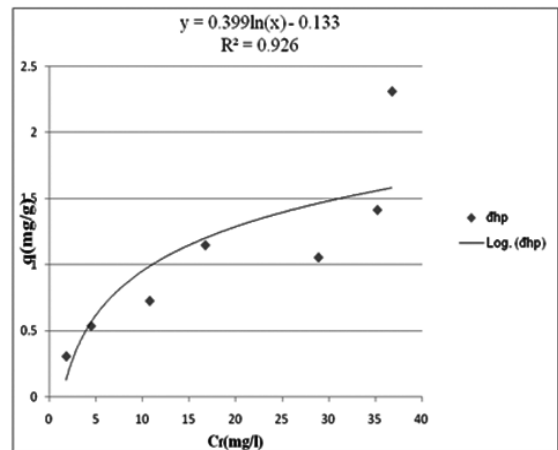
Bảng 3. Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng Ni(II) của VLHP

Tên kim loại	C _i (mg/l)	C _f (mg/l)	q (mg/g)	C _f /q (g/l)
Ni(II)	4,861	1,813	0,305	5,947
	9,821	4,479	0,534	8,387
	18,016	10,768	0,725	14,857
	28,203	16,734	1,147	14,591
	39,415	28,879	1,054	27,409
	49,34	35,203	1,414	24,901
	59,896	36,781	2,312	15,912

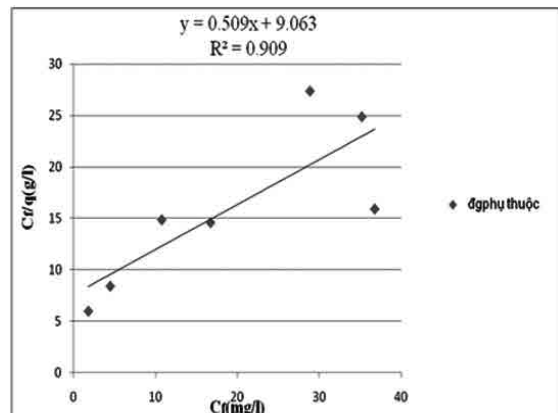
b. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của VLHP

Khảo sát dung dịch Ni(II) có nồng độ ban đầu là 8,986 mg/l tại pH = 7.

Các kết quả thực nghiệm được trình bày ở Bảng 2.



Hình 4. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đối với Ni(II)



Hình 5. Sự phụ thuộc của C_f/q với C_f đối với Ni(II)

f. Kết quả khảo sát khả năng tách loại Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ động trên cột

Khảo sát khả năng tách Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ động trên cột ta tiến hành làm như sau: Cứ 10 bed-Volume được dội qua cột hấp phụ ta tiến hành lấy 1 bed-volume đem đi phân tích, mỗi bed-Volume là 7,9 ml. Các bed-Volume tiếp theo cũng làm tương tự, quá trình dừng lại khi nồng độ của kim loại tăng lên. Kết quả được thể hiện ở Bảng 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát khả năng tách loại Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ động trên cột

STT	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bed-Volume	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Nồng độ còn lại C_f (mg/l) Ni (II)	12,018	58,205	38,918	30,454	11,771	0,0186	0,5335	0,7455	2,674

Dựa trên kết quả của Bảng 4 thấy rằng: Khả năng tách kim loại Ni (II) theo mô hình hấp phụ động trên cột của VLHP cho kết quả tốt ở 50 Bed-Volume đầu tiên, kết quả tốt nhất ở Bed-Volume thứ 50 với hiệu suất đạt tới 99,85%. Bắt đầu từ Bed-Volume thứ 60 trở đi thì khả năng hấp phụ Ni(II) bắt đầu giảm xuống.

g. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp thu hồi Ni(II)

Giải hấp thu hồi kim loại Ni(II) ta tiến hành giải hấp bằng dung dịch H_2SO_4 1M.

Cách tiến hành giải hấp: cứ mỗi Bed-Volume được dội qua ta tiến hành lấy đem đi phân tích. Quá trình giải hấp dừng lại khi nào ta không còn thấy trong dung dịch xuất hiện kim loại. Kết quả được thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5. Kết quả quá trình giải hấp thu hồi Ni(II) bằng dung dịch H_2SO_4 1M

STT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Bed-Volume	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nồng độ Ni C_f (mg/l)	176,675	112,975	55,335	26,615	13,042	46,652	13,549	0,4862	0,0015	KPH

Dựa vào kết quả số liệu Bảng 5 ta có thể thấy rằng quá trình thu hồi kim loại Ni(II) cho kết quả ở Bed-Volume thứ 10. Ở Bed-Volume thứ 10 ta không còn thấy sự xuất hiện của hai kim loại có trong VLHP. Từ đó có thể nhận thấy rằng dung dịch axit H_2SO_4 có khả năng thu hồi Ni(II) hoàn toàn.

h. Kết quả khảo sát khả năng tái sinh của VLHP

Tiến hành khảo sát khả năng tái sinh của VLHP đối với kim loại Ni(II). Ta tiến hành khảo sát như mục f.

Kết quả thực nghiệm được trình bày ở Bảng 6.

Bảng 6. Kết quả khảo sát khả năng tách loại Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ động trên cột của VLHP tái sinh lần 1

STT	1	2	3	4	5	6	7
Bed-Volume	0	10	20	30	40	50	60
Nồng độ Ni C_f (mg/l)	132,465	9,407	54,675	4,705	1,404	63,402	80,079

Kết quả tái sinh VLHP lần 1 đối với kim loại Ni(II) bằng mô hình hấp phụ động trên cột cho kết quả tốt ở 40 Bed-Volume đầu. Với hiệu suất đạt 89,4% ở Bed-Volume thứ 40. Từ Bed-Volume thứ 50 trở đi khả năng hấp phụ giảm dần.

Kết quả khảo sát khả năng giải hấp thu hồi

Ni(II) của VLHP tái sinh lần 1.

Thực hiện quá trình giải hấp thu hồi Ni(II) đối với VLHP tái sinh lần 1 làm tương tự như mục g. Giải hấp với dung dịch axit H_2SO_4 1M. Kết quả được thể hiện ở Bảng 7.

Bảng 7. Kết quả quá trình giải hấp thu hồi Ni(II) bằng dung dịch H_2SO_4 1M của VLHP tái sinh lần 1

STT	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Bed-Volume	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nồng độ Ni C_f (mg/l)	121,275	60,455	44,715	20,761	7,876	0,563	0,231	0,0012	KPH

Từ bảng kết quả trên cho thấy qua 9 Bed-Volume thì không còn thấy sự xuất hiện của kim loại Ni(II) nữa. Điều đó chứng tỏ đã thu hồi được

hết kim loại Ni(II) có trong VLHP. Như vậy H_2SO_4 có khả năng rửa giải để thu hồi kim loại tốt.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Lê Văn Cát, “Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước thải”, NXB thống kê, Hà Nội, 2002.
- [2]. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sừ, Nguyễn Văn Tuế, “Giáo trình hoá lí, Tập II”, NXB Giáo dục, 2004.
- [3]. Nguyễn Đình Triệu, “Các phương pháp phân tích vật lý và hóa lý tập 1”, NXB khoa học kỹ thuật Hà Nội, 2001.
- [4]. Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Ngô Thị Mai Việt, Chu Đình Bính, Khảo sát dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng của vật liệu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm. *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, T – 14, 2009, số 2, tr. 103 – 109.
- [5]. Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Ngô Thị Mai Việt, Chu Đình Bính, Các đặc trưng hoá lý của vật liệu hấp phụ đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm. *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, T – 14, 2009, số 2, tr. 117 – 121.
- [6]. Ngô Thị Mai Việt, Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Nghiên cứu khả năng hấp phụ và giải hấp của vật liệu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm và khảo sát khả năng ứng dụng trong phân tích, làm giàu các kim loại nặng. *Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học*, T – 14, 2009, số 2, tr. 110 – 116.
- [7]. Natthakkan Thanakunpaisit Niranmal Tantarachat, Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas using Laterite Materials as an Adsorbent. *Energy Procedia*, Volume 138, 2017, pp. 1134-1139.
- [8]. Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Thanh Tùng, Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Chu Đình Bính, Separation and Preconcentration of Lead, Cadmium, Copper, Nickel and Cobalt from Waste Water by Denatured Laterite for Determination of these Elements. *The 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAs C2S-10)*, Manila, Philippines, 7-11 January 2008, pp. 268.

**STUDY ON ADSORPTION CAPACITY OF NIKEN (II) IN SOLUTION
BY LATERITE ADSORBENT MATERIALS**

Tóm tắt:

The paper presents the research results of adsorbent materials made from laterite by chemical treatment process. Structural characteristics of the materials are investigated by infrared spectroscopy (IR) method and scanning electron microscope (SEM); The materials is applied to treat Ni (II) in solution with very positive results: Time to reach 60 minutes adsorption equilibrium, optimal pH 7, maximum adsorption capacity of 2.63mg/g, good adsorbent in the first 50 Bed-volume with 99.85% separation efficiency, ability separation and recovery of Ni (II) by dynamic adsorption on column of regenerated materials once good adsorption in 40 Bed-volume of the first solution, H₂SO₄ solution was used to study the desorption capacity.

Keywords: *adsorbent materials, laterite, heavy metal, Langmuir isothermal adsorption.*