

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NIKEN BẰNG VẬT LIỆU Mn_2O_3 KÍCH THƯỚC NANOMET TRÊN SiO_2

Lưu Minh Đại*, Đào Ngọc Nhiệm, Phạm Đức Thắng, Vũ Thế Ninh, Phạm Ngọc Chức

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 24-4-2009

Abstract

The Mn_2O_3/SiO_2 material containing nanosized Mn_2O_3 has been synthesized at low temperature ($550^\circ C$) by the combustion method. Mn_2O_3/SiO_2 characterization is examined by X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and BET (Brunaure-Emmet-Teller) measurements. The Mn_2O_3/SiO_2 material is used for removing the nickel from wastewater. The nickel absorption capacities by the nanosized manganese oxide have calculated using Langmuir method.

1. MỞ ĐẦU

Sự ô nhiễm môi trường do ngành công nghiệp phát triển, do sự bùng nổ dân số ở các nước chậm phát triển và đang phát triển,... Đã phá vỡ những qui luật tự nhiên về sự phát triển sinh thái, làm giảm tuổi thọ, tăng bệnh tật của con người. Do vậy bảo vệ môi trường là mục tiêu chung của toàn nhân loại [1, 2].

Hiện nay có nhiều phương pháp xử lý kim loại nặng như: Phương pháp kết tủa, phương pháp trao đổi ion, phương pháp thẩm thấu ngược, phương pháp hấp phụ,... Đặc biệt phương pháp hấp phụ với vật liệu hấp phụ được chế tạo từ các nguồn sẵn có như: Than bùn, mùn cưa, tro bay, đất sét, cát... đang rất được quan tâm của các nhà nghiên cứu và xử lý môi trường [3 ÷ 8].

Trong bài báo này sử dụng vật liệu chứa oxit mangan kích thước nanomet để hấp phụ Ni^{2+} và từ đó định hướng ứng dụng loại vật liệu này để xử lý niken trong môi trường nước thải.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất, thiết bị

Muối $Mn(NO_3)_2$ tinh khiết, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%), polivinylicol (PVA), cát thạch anh được rây cỡ hạt 0,75-1 micromet và một số hóa chất khác có độ sạch phân tích. Máy khuấy từ gia nhiệt (Ý), tủ sấy (Đức), lò nung (Anh).

Máy so màu quang học (Anh) xác định mangan tại bước sóng 525 nm, lên màu bằng phương pháp persunphat.

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) hãng Shimadzu (Nhật Bản) để xác định hàm lượng niken.

Giản đồ nhiễu Ronghen được thực hiện trên máy D-5000 (CHLB Đức) với bức xạ CuK_α bước sóng ở $= 1,5406 \text{ \AA}$.

Ảnh vi cấu trúc và hình thái học của mẫu được chụp bằng máy hiển vi điện tử quét (SEM) JEOL-5300 (Nhật Bản).

Diện tích bề mặt được đo bằng phương pháp BET (Brunaure-Emmet-Teller) trên máy SA của hãng COULTER (Mỹ).

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu chứa Mn_2O_3 kích thước nanomet theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

Máy đo pH (Ý), máy khuấy từ gia nhiệt (Bi) và một số dụng cụ thí nghiệm khác.

2.2. Tổng hợp vật liệu

Mẫu được tổng hợp bằng cách hoà tan một lượng PVA vào nước ở nhiệt độ thích hợp đến khi tan hết tạo thành hệ trong suốt, ở pH = 4, giữ nhiệt ở $80^\circ C$ trong 4 giờ. Cho một lượng dung dịch $Mn(NO_3)_2$ vào hệ trên để tạo hệ gel đồng nhất Mn-PVA (với tỷ lệ mol Mn/PVA = 1/3). Sau đó cho SiO_2 kích thước 0,1 đến 1 micromet vào khuấy trộn đều trong 15 phút. Xử lý mẫu ở nhiệt độ $550^\circ C$ trong 1,5 giờ và rửa mẫu nhiều lần để thu nhận sản phẩm là vật liệu Mn_2O_3 có kích thước nanomet trên chất mang SiO_2 .

2.3. Thí nghiệm hấp phụ

Quá trình hấp phụ tĩnh: Được tiến hành ở áp suất và nhiệt độ phòng; 1 g Mn_2O_3 được khuấy trộn với 100 ml dung dịch Ni^{2+} , nồng độ đầu thay đổi từ 1 - 60 mg/l trong thời gian 2,5 giờ (thời gian đạt cân bằng) ở pH = 5,5. Tách dung dịch khỏi vật liệu bằng

quá trình lọc, nồng độ Ni^{2+} còn lại được xác định bằng máy hấp thụ nguyên tử (AAS).

Quá trình hấp phụ động: 200 g vật liệu Mn_2O_3/SiO_2 được nhồi vào một cột thủy tinh (đường kính 3 cm) nối với bình cầu thành một hệ kín.

Dung dịch chứa Ni^{2+} (nồng độ đầu là 15,5 mg/l ở pH = 5,5) được chạy qua cột, với tốc độ dòng 30 ml/phút. Dung dịch đầu ra được phân tích sau mỗi lần lấy mẫu là 500 ml, dung dịch còn lại được thu gom lại, phân tích nồng độ tổng khi quá trình chạy cột kết thúc.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát khả năng phủ Mn_2O_3 kích thước nanomet trên mẫu Mn_2O_3/SiO_2

Mẫu được tổng hợp như phần trên với khối lượng Mn_2O_3 ngâm tẩm đưa vào thay đổi từ 1,00 đến 20,00 % Mẫu được xử lý nhiệt ở 550°C trong 1,5 giờ để thu được sản phẩm là vật liệu Mn_2O_3 có

kích thước nanomet trên chất mang SiO_2 . Hàm lượng mangan trước và sau khi ngâm tẩm được xác định bằng phương pháp persunphat [10]. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

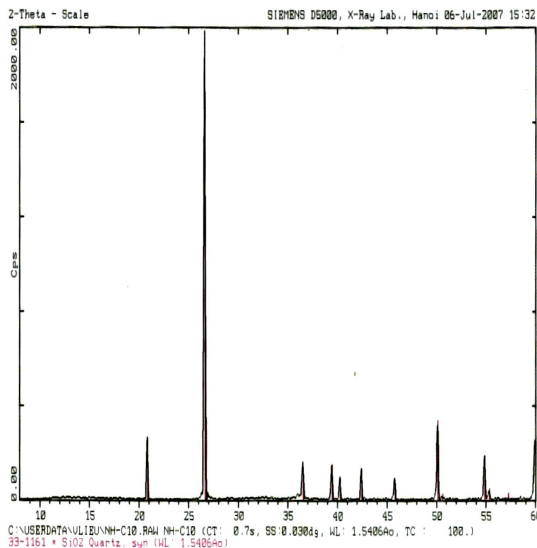
Qua các số liệu thấy rằng khi tăng lượng oxit mangan vào vật liệu thì hiệu suất ngâm tẩm giảm và quá trình ngâm tẩm gần như đạt bão hòa khi khối lượng oxit mangan đạt 8,06% với khối lượng đưa vào là 10% (hiệu suất ngâm tẩm khá cao 80,6%). Do đó, khối lượng oxit mangan đưa vào 10% đã được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Xác định thành phần pha và hình thái học của vật liệu chế tạo được

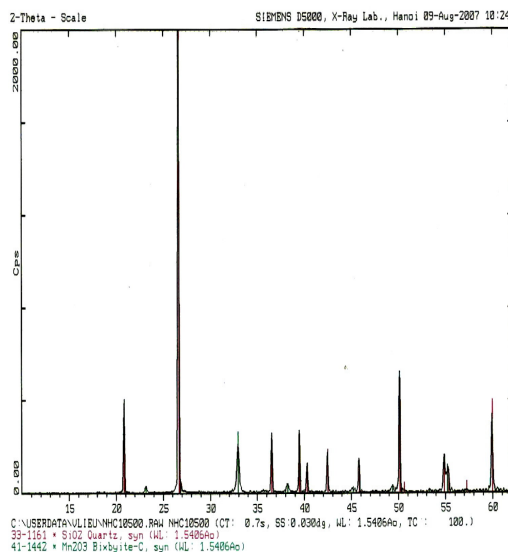
Mẫu vật liệu trước và sau khi tổng hợp được tra xát, nghiền mịn rồi được xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen, hình thái học được chụp ảnh hiển vi điện tử quét. Kết quả được chỉ ra ở trên hình (1a, 1b, 2a, 2b).

Bảng 1: Kết quả khảo sát hiệu suất ngâm tẩm Mn_2O_3 kích thước nanomet trên nền SiO_2

Mn_2O_3 đưa vào (% khối lượng)	1,00	2,50	5,00	10,00	20,00
Mn_2O_3 thực tế (% khối lượng)	0,95	2,30	4,42	8,06	10,79
Hiệu suất ngâm tẩm (%)	95,00	92,00	88,40	80,60	53,95



Hình 1a: Giản đồ tia X của mẫu SiO_2



Hình 1b: Giản đồ tia X của mẫu SiO_2 ngâm tẩm Mn_2O_3

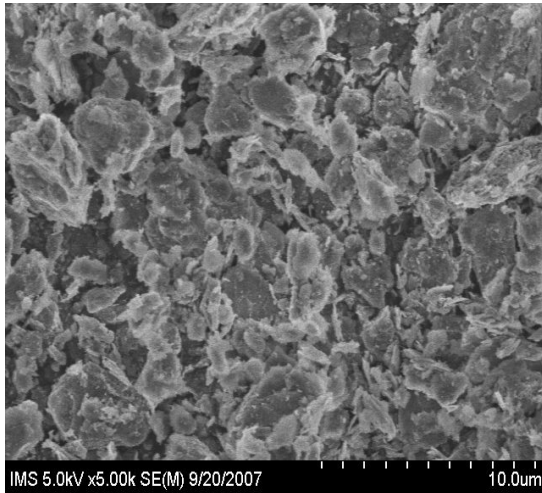
Kết quả trên giản đồ tia X (hình 1a và 1b) chỉ ra hai loại pic đặc trưng pha tinh thể của SiO_2 và Mn_2O_3 , giản đồ cũng chỉ ra các hạt SiO_2 khi chưa được ngâm tẩm Mn_2O_3 có kích thước vài micromet, khi được ngâm tẩm Mn_2O_3 mẫu Mn_2O_3/SiO_2 được bao phủ rất đều bởi các hạt Mn_2O_3 < 30 nm (hình 2a và 2b).

3.3. Đánh giá khả năng hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu Mn_2O_3/SiO_2

Để đánh giá khả năng hấp phụ của một loại vật liệu nào đó có nhiều các yếu tố cần khảo sát như thời gian đạt cân bằng hấp phụ, dung lượng hấp phụ, ảnh hưởng của các cation, anion, ảnh hưởng của pH môi

trường..... Trong bài báo này khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ và dung lượng hấp phụ. Kết quả được đưa ra ở phần sau.

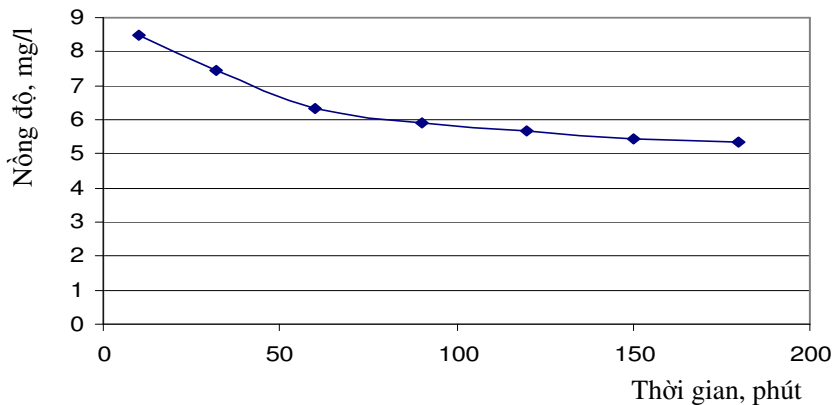
3.3.1. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ niken của vật liệu Mn_2O_3/SiO_2



Hình 2a: Ảnh SEM của mẫu SiO_2



Hình 2b: Ảnh SEM của SiO_2 ngâm tẩm Mn_2O_3



Hình 3: Ảnh hưởng thời gian đạt cân bằng hấp phụ niken của vật liệu Mn_2O_3/SiO_2

Quá trình hấp phụ chủ yếu xảy ra trong 120 phút đầu sau đó giảm dần và gần như đạt cân bằng trong thời gian 150 phút và được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.2. Hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu chứa Mn_2O_3/SiO_2 theo mô hình Langmuir

Trong các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành như phần trên. Khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng, mẫu được lọc và xác định hàm lượng Ni^{2+} trên máy hấp thụ nguyên tử AAS (Shimadzu-Nhật Bản).

Các hằng số đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ Ni^{2+} trên vật liệu chứa Mn_2O_3 kích thước nanomet

Thí nghiệm được tiến hành với 100 ml dung dịch Ni^{2+} có nồng độ 10 mg/l, 1 g vật liệu được khuấy trộn trong các khoảng thời gian khác nhau 10, 30, 60, 90, 120, 150 và 180 phút trên máy khuấy từ. Kết quả phân tích hàm lượng niken được biểu diễn ở hình 3.

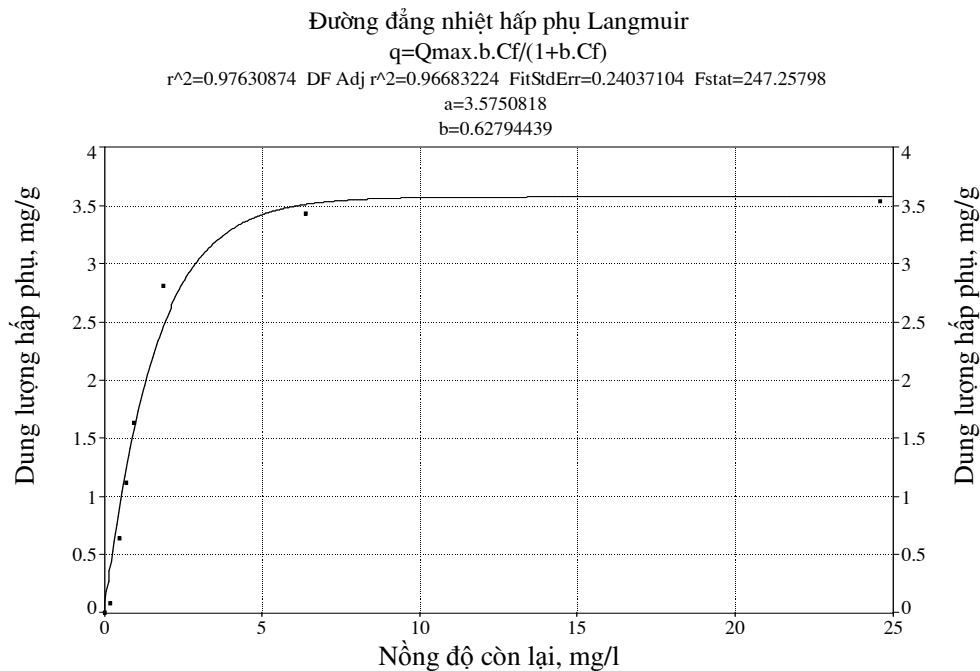
được xác định từ kết quả hồi qui các số liệu thực nghiệm trên phần mềm tính toán Table Curve.

Sự hấp phụ Ni^{2+} trên vật liệu chứa Mn_2O_3 kích thước nanomet được mô tả khá tốt bằng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số hồi qui cho mô hình này đối với Ni^{2+} là 97,63%. Kết quả cũng chỉ ra dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 3,575 mg/g.

3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu Mn_2O_3/SiO_2 trên cột hấp phụ

Mẫu nước thải sau khi lấy từ bể thu gom của xưởng điện phân được tiến xử lí bằng dung dịch

CaO(H)₂. Kết quả phân tích thành phần được đưa ra trong bảng 3.



Hình 4: Đường đẳng nhiệt hấp phụ Ni²⁺ của vật liệu Mn₂O₃/SiO₂

Bảng 3: Kết quả phân tích mẫu nước thải điện phân

Chỉ tiêu	Hàm lượng niken trước xử lý, mg/l	Hàm lượng niken sau xử lý bằng Ca(OH) ₂ , mg/l	TCVN 7209-2002, mg/l
Niken (Ni ²⁺)	112	15,5	2
Crom	0,14	0,01	0,05
Đồng	-	-	1
Sắt	0,34	-	1 - 5
pH	8,64	9,7	6,5 - 8,5

Như vậy qua bảng 3 thấy rằng nước thải của xưởng điện phân sau khi đã xử lý bằng Ca(OH)₂ có một số chỉ tiêu hàm lượng vượt chỉ tiêu cho phép vài lần, đặc biệt là Ni²⁺ có hàm lượng vượt nhiều lần so với tiêu chuẩn cho phép đối với nước thải, nồng độ sau khi xử lý bằng sữa vôi thì nồng độ niken vẫn còn cao cần phải tiếp tục xử lý, do đó chúng tôi tiến hành hấp phụ động trên cột bằng vật liệu chứa Mn₂O₃ kích thước nanomet.

Đội liên tục dòng dung dịch có nhiều kim loại nặng qua cột với tốc độ 30 ml/phút, tiến hành phân tích hàm lượng Ni²⁺ ở đầu ra được xác định hàm lượng một số kim loại khác trong mẫu thu hồi. Kết quả phân tích được đưa ra trong bảng 4.

Như vậy có thể thấy rằng vật liệu chế tạo chứa Mn₂O₃ kích thước nanomet có khả năng hấp phụ rất tốt Ni²⁺ từ dung dịch, sau 4 đơn vị thể tích đầu, các chỉ tiêu nghiên cứu đã đạt tiêu chuẩn nước thải. Sau

đó nồng độ niken tăng dần và sau 8 đơn vị thể tích vẫn đạt TCVN 7209 - 2002, (Ni²⁺ < 2 mg/l).

Tải trọng hấp phụ Ni²⁺ động an toàn trên cột của vật liệu chế tạo chứa Mn₂O₃ kích thước nanomet đạt $q_{\text{an toàn}} = 0,29$ mg/g (với $q_{\text{an toàn}} = (4 \times 15,5 - 3,84 \times 0,96) : 200 = 0,29$ mg/g). Ngoài ra, từ kết quả phân tích mẫu thu hồi thấy rằng vật liệu chứa Mn₂O₃ kích thước nanomet còn xử lý được các kim loại nặng khác như Cr, Fe, đây là những kim loại thường xuất hiện trong nguồn nước thải điện phân hay mạ điện.

4. KẾT LUẬN

Đã đánh giá khả năng ngấm tẩm Mn₂O₃ kích thước nanomet trên SiO₂ và giá trị cực đại là 8,06%.

Kết quả xác định cấu trúc, hình thái học của mẫu trước và sau khi ngấm tẩm Mn₂O₃ kích thước nanomet cho thấy trên bề mặt vật liệu sau khi ngấm tẩm có các hạt Mn₂O₃ < 30 nm.

Đã khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ và đánh giá khả năng hấp phụ Ni^{2+} của vật liệu Mn_2O_3/SiO_2 kích thước nanomet theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ niken cực

đại là 3,575 mg/g.

Đã xác định được tải trọng an toàn của vật liệu chứa Mn_2O_3 kích thước nanomet khi chạy trên cột là $q_{an\ to\ an} = 0,29$ mg/g.

Bảng 4: Kết quả xử lý niken của xương điện phân bằng vật liệu chứa Mn_2O_3 kích thước nanomet

Nồng độ niken đầu vào, mg/l	Đơn vị mẫu	Thể tích dãi cột, lit	Nồng độ niken còn lại, mg/l
15,5	1	0,5	-
15,5	2	1,0	-
15,5	3	1,5	-
15,5	4	2,0	-
15,5	5	2,5	0,1
15,5	6	3,0	0,2
15,5	7	3,5	1,6
15,5	8	4,0	1,9
Mẫu thu hồi	Hàm lượng Ni	3,84	0,96
	Hàm lượng Cr		0,01
	Hàm lượng Fe		-
pH		9,7	7,6
15,5	9	4,5	3,5

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Lê Văn Cát, Lê Hải Đăng, *Tổng hợp và nghiên cứu khả năng hấp phụ Ni^{2+} của sắt oxit*, Tạp chí Hóa học, **41(1)**, 54-60 (2003).
- Phạm Nguyên Chương, Trần Hồng Côn, Nguyễn Văn Nội, Hoa Hữu Thu, Nguyễn Diễm Trang, Hà Sỹ Uyên, Phạm Hùng Việt, *Hóa kỹ thuật*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2002).
- Vũ Thế Ninh, *Nghiên cứu khả năng sử dụng than bùn xử lý Ni^{2+} trong nước thải của công ty khóa Việt Tiệp*, Khóa luận tốt nghiệp, 3-6 (2005).
- Nguyễn Hữu Phú, *Xúc tác trong hóa học*, Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam - Hà Nội (2006).
- Trịnh Ngọc Châu, Triệu Thị Nguyệt, Vũ Đăng Độ, *Nghiên cứu khả năng sử dụng một số phụ phẩm nông nghiệp để hấp phụ một số ion kim loại nặng trong nước thải*. Tuyển tập các công trình khoa học - Hội nghị lần thứ 2 - ngành Hóa - Hà Nội (2001).
- Nguyễn Đình Bảng, *Các phương pháp xử lý nước, nước thải*, Khoa Hóa học, ĐHKHTN - Hà Nội (2004).
- Đỗ Bá Thành, Vũ Văn Đạt, Nguyễn Ngọc Sơn. *Đánh giá khả năng ứng dụng tro than làm phụ gia cho xi măng*. Tuyển tập các công trình khoa học, Hội nghị khoa học lần thứ 3 ngành Hóa học, 17-21 (2002).
- Nguyễn Xuân Trung, Phan Thị Lan, Bùi Xuân Thành. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ các cation kim loại nặng trên Diatomit và ứng dụng vào xử lý môi trường*, Hội nghị khoa học lần thứ 2 ngành Hóa học (2001).
- TCVN 7209 - 2002.
- Lâm Minh Triết, Diệp Ngọc Sương, *Các phương pháp phân tích kim loại trong nước và nước thải*, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2000).

Liên hệ: **Lưu Minh Đại**

Viện Khoa học Vật liệu
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.