

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG TÁCH LOẠI, THU HỒI MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG DUNG DỊCH NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ SINH HỌC ĐƯỢC CHẾ TẠO TỪ RONG TẢO BIỂN

Đến Tòa soạn 3-3-2009

NGUYỄN VĂN NỘI<sup>1</sup>, CHU THỊ THU HIỀN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG HN

<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hoá học và Môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

## ABSTRACT

*Gracilaria used as a sorbent was cross-linked with glutaraldehyt. The equilibrium sorption uptake of two metal ions ( $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) on the sorbent was investigated by using Langmuir sorption model during the batch contact process. The maximum uptake ( $q_{max}$ ) was 0.16 mmol/g (8.40 mg/g) and 0.14 mmol/g (8.46 mg/g) for chromium and nickel, respectively. Beside this, the removal of those metals from aqueous solution at pH = 4.0 was investigated under regime of continuous flow sorption process. For desorption and assessment of the amount of adsorbed metals, the solution of sulfuric acid was used. Of course, the sorbent regeneration was investigated via reuse of the sorbent again.*

## I - MỞ ĐẦU

Trong vài thập kỷ gần đây đã có nhiều phương pháp xử lý được đưa ra nhằm loại bỏ kim loại nặng - một trong những tác nhân ô nhiễm nguồn nước, mỗi phương pháp có những ưu và nhược điểm riêng, trong đó phương pháp hấp phụ sử dụng vật liệu tự nhiên (rong, tảo biển) đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học trong nước và trên thế giới bởi những thế mạnh của nó như giá thành xử lý thấp, khả năng tách loại và thu hồi kim loại nặng cao, quá trình xử lý đơn giản, không phải bổ sung thêm hoá chất, không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp sau quá trình xử lý [1 - 6].

Rau câu là một nguồn nguyên liệu phổ biến ở các vùng biển của Việt Nam, năng suất thu hoạch hàng năm lớn, phương pháp ương trồng và thu hoạch dễ dàng [7]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ rau

câu và ứng dụng để tách loại, thu hồi các kim loại nặng crom và niken trong dung dịch nước.

## II - VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 1. Vật liệu

Rau câu lấy từ vùng biển Hải Hậu - Nam Định, quy trình biến tính với hỗn hợp glutaraldehyt và axit clohydric thu được VLHP-GA được thực hiện như sau:

Rau câu tự nhiên được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở 60 — 80°C trong 24 giờ, sau đó cắt nhỏ, tạo kích thước từ 1 đến 2 cm. Rau câu được khuấy nhẹ, đều với hỗn hợp glutaraldehyt và dung dịch HCl 0,05 M trong thời gian 4 giờ trên máy khuấy từ theo tỷ lệ 5 g rau câu: 7 ml glutaraldehyt 100 ml dung dịch HCl. Lọc lấy phần chất rắn, rửa phần này bằng dung dịch  $Na_2CO_3$  0,5%. Cuối cùng rửa nhiều lần bằng nước cất đến môi trường trung tính. Phơi và sấy ở nhiệt độ 60 - 80°C trong 12 giờ.

## 2. Phương pháp

Hàm lượng Cr và Ni trước và sau khi tiếp xúc với chế phẩm rong tảo biển được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.

Trước tiên, chúng tôi sử dụng hấp phụ đơn lớp theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir để khảo sát khả năng hấp phụ Cr(III) và Ni(II), đồng thời xác định khả năng hấp phụ cực đại ( $q_{max}$ ) của VLHP -GA đối với các kim loại này trong đó hệ số hồi quy ( $R^2$ ) xác định bằng Tablecurve 2D v 5.01.

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng và pH = 4,0 như sau:

Cho vào cốc chứa 50 ml dung dịch ion kim loại có nồng độ  $C_i$  xác định và 0,3 g vật liệu hấp phụ. Lắc đều các cốc trên máy lắc đến thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với từng ion kim loại.

Tiếp theo, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng tách loại và thu hồi các ion kim loại trong dung dịch nước theo phương pháp hấp phụ động trên cột:

VLHP -GA sau khi trương nở trong nước cất 12 giờ được nhồi vào cột thủy tinh cao 30cm, đường kính 1cm, thể tích VLHP chiếm chỗ trong cột đo được là 20 cm<sup>3</sup> gọi là đơn vị thể tích cơ sở (bed-volume) BV. Quá trình tách loại các ion kim loại bằng cách dội qua cột dung

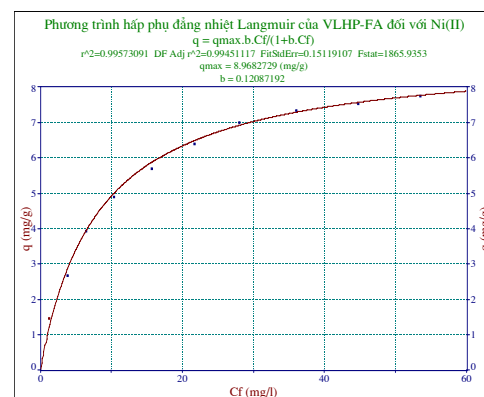
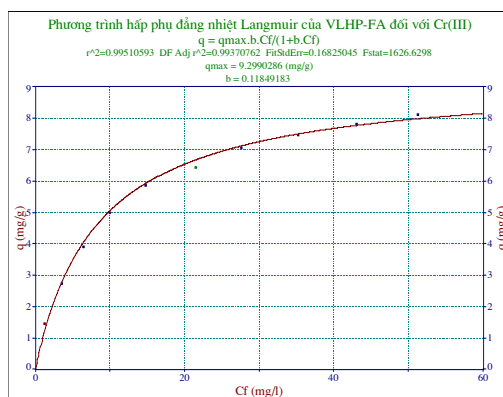
dịch chứa đồng thời hai ion Cr(III), Ni(II) với nồng độ của mỗi ion là 10,26 mg/l; pH = 4 và tốc độ dòng là 1,5 ml/phút. Quy trình lấy mẫu được thực hiện: sau mỗi 5 BV lại lấy 1BV để xác định thành phần các ion kim loại ở lối ra của cột hấp.

Quá trình hấp phụ được dừng lại khi hàm lượng ion kim loại ở lối ra của cột hấp phụ bắt đầu tăng lên (cột hấp phụ đã đạt cân bằng). Tại thời điểm này, chúng tôi tiến hành quá trình giải hấp, thu hồi các kim loại trên bằng cách dội qua cột dung dịch axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M với tốc độ dòng thể tích là 2,5 ml/phút. Lấy dung dịch giải hấp theo quy trình: cứ 0,5 BV axit lấy một mẫu để xác định nồng độ các ion kim loại trong phần dung dịch rửa giải và quá trình giải hấp tiến hành liên tục cho đến Bed-volume thứ năm.

Sau đó, tiến hành lặp lại quá trình tách loại và thu hồi Cr(III) và Ni(II) trên VLHP được tái sinh để xác định khả năng tái hấp phụ của VLHP-GA.

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các kết quả nghiên cứu quá trình hấp phụ Cr(III) và Ni(II) trong dung dịch nước bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được biểu diễn trên đồ thị hình 1.

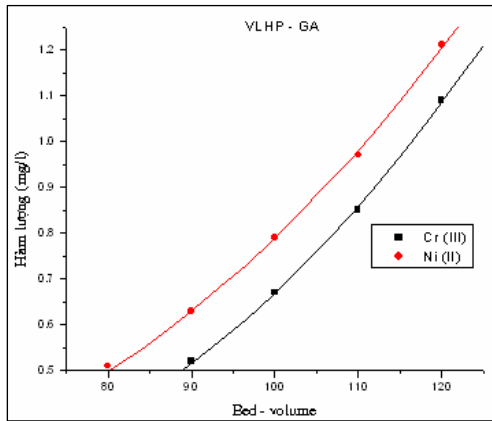


Hình 1: Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ ( $q$ ) vào nồng độ cân bằng  $C_f$  của các ion kim loại trong dung dịch

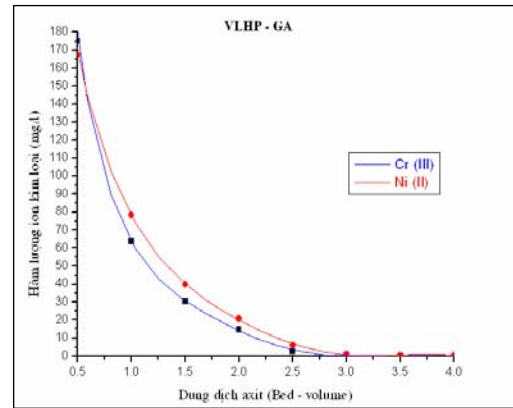
Các số liệu thực nghiệm thu được cho thấy mô hình Langmuir mô tả rất tốt kết quả thực nghiệm và khả năng hấp phụ cực đại của VLHP đối với Cr(III) và Ni(II) lần lượt là 0,16 mmol/g và 0,14 mmol/g.

VLHP được chế tạo từ rau câu có khả năng hấp phụ tốt các kim loại nặng trong dung dịch nước. Các kết quả thu được (hình 2) cho thấy sau khi dội qua cột hấp phụ một thể tích dung dịch chứa ion kim loại Cr(III) và Ni(II) tương

ứng với 110 BV thì nồng độ các ion kim loại trong dung dịch đều giảm xuống thấp hơn 1,0 mg/l. Hàm lượng này đạt tiêu chuẩn loại B được phép thải ra môi trường đối với nước thải công nghiệp (TCVN 5944 và 5945—1995).



Hình 2: Quá trình tách loại các ion kim loại bằng VLHP-GA sử dụng lần đầu theo phương pháp hấp phụ động trên cột



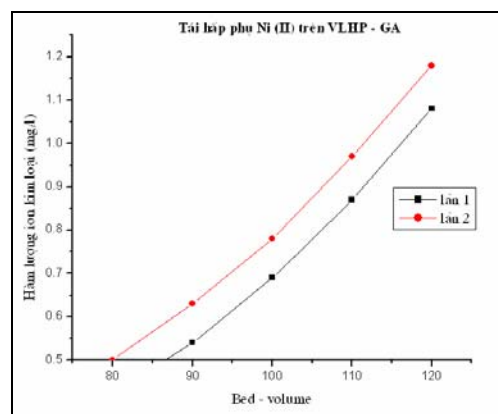
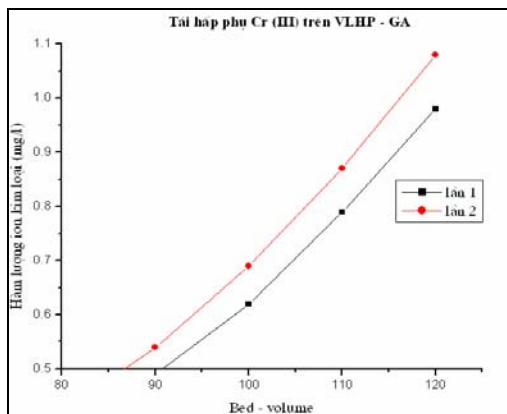
Hình 3: Quá trình giải hấp, thu hồi các ion kim loại bằng dung dịch  $H_2SO_4$  0,1 M đối với VLHP-GA

Từ kết quả thu được ở hình 3 cho thấy, việc sử dụng dung dịch  $H_2SO_4$  0,1 M để giải hấp, thu hồi các kim loại nặng cho kết quả khá tốt. Hầu hết lượng kim loại được giải hấp ở 3 BV đầu tiên và quá trình giải hấp có thể dừng lại ở bed-volume thứ 4.

bằng nước cất đến pH = 7 và tiến hành quá trình tái hấp phụ. Quá trình này được tiến hành giống như quá trình hấp phụ động trên cột đối với VLHP được sử dụng lần đầu. Kết quả khảo sát khả năng tái hấp phụ của VLHP-GA đối với ion kim loại Cr(III) và Ni(II) được biểu diễn trên đồ thị hình 4.

Sau khi giải hấp VLHP-GA bằng dung dịch  $H_2SO_4$  0,1 M tiến hành rửa sạch cột hấp phụ

Kết quả thu được cho thấy khả năng tái sử



Hình 4: Quá trình tái hấp phụ Cr(III) và Ni(II) trên VLHP-GA

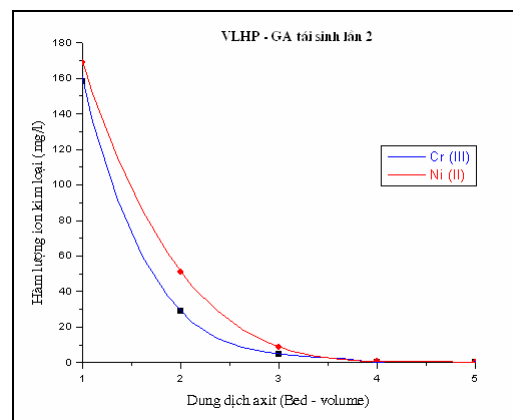
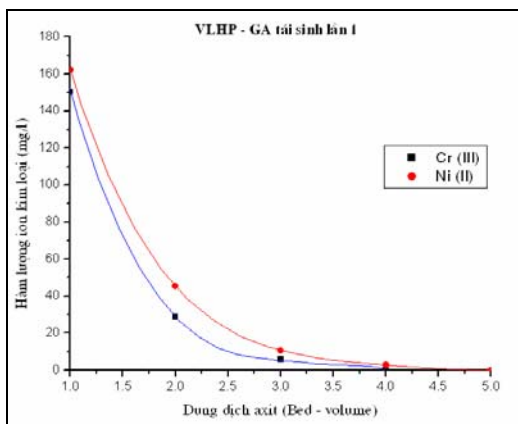
dụng của VLHP-GA rất tốt. Trong lần tái hấp thụ đầu, sau Bed-volume thứ 120 đối với Cr(III), nồng độ kim loại giảm từ 10,27 mg/l xuống nhỏ hơn 1,0 mg/l. Giá trị này, đối với niken, là 10,23 mg/l xuống nhỏ hơn 1,0 mg/l sau Bed-volume thứ 110.

Trong lần tái hấp phụ thứ 2: Nồng độ Cr(III) và Ni(II) đều giảm xuống còn nhỏ hơn 1,0 mg/l sau Bed-volume thứ 110.

Trong quá trình tái hấp phụ, sau khi cột hấp phụ đạt cân bằng, chúng tôi tiến hành quá trình

giải hấp, thu hồi các kim loại tương tự như quá trình giải hấp, thu hồi các ion kim loại đối với VLHP-GA sử dụng lần đầu và thu được kết quả trình bày trên hình 5.

Từ kết quả trên đồ thị hình 5 cho thấy, VLHP-GA tái sinh có khả năng thu hồi các ion kim loại khá tốt, hầu hết lượng ion kim loại đều được giải hấp sau 3 BV axit đầu tiên đối với cả vật liệu tái sinh lần 1 và tái sinh lần 2, đồng thời quá trình giải hấp dừng lại ở Bed-volume axit thứ 5.



Hình 5: Quá trình giải hấp Cr (III) và Ni (II) bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M đối với VLHP-GA tái sinh

#### IV - KẾT LUẬN

VLHP-GA chế tạo được từ rau câu có thể sử dụng tốt để tách loại, thu hồi các kim loại nặng Cr(III) và Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ động trên cột. Phương pháp này đặc biệt có ý nghĩa khi thực hiện thu hồi các kim loại quý, hiếm và sử dụng để làm giàu lượng vết các ion kim loại.

VLHP sau khi hấp phụ có khả năng rửa giải khá tốt bằng dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M. Hầu hết lượng kim loại được rửa giải ở 3 Bed-volume đầu tiên. Điều này mở ra một khả năng lớn trong việc tách loại và thu hồi kim loại nặng trong nguồn nước bị ô nhiễm, đặc biệt là tách loại và thu hồi các kim loại quý.

VLHP chế tạo được có khả năng tái sinh tốt.

Các kết quả nghiên cứu thu được đã mở ra một triển vọng khả quan, một hướng nghiên cứu

mới trong việc nghiên cứu chế tạo VLHP từ nguồn nguyên liệu có sẵn là rong, tảo biển (một nguồn nguyên liệu phong phú với sản lượng thu hoạch lớn ở Việt Nam mỗi năm) để xử lý các nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng nhằm thực hiện mục tiêu “phát triển bền vững” của nước ta trong quá trình công nghiệp hoá và hiện đại hoá.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Z. R. Holan, B. Volesky. Biosorption of heavy metals. Biotechnol. Prog 11, 235 - 250 (1995).
2. Eric Fomest and B. Volesky. Applied biochem and biotechnology, Vol. 67, 215 - 226 (1997).
3. B. Volesky and Z. R. Holan. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 43(11) (1994).
4. B. Volesky. Biosorption for the next

- century. International Biohydrometallurgy Symposium. El Escorial, Spain (1999).
5. Nguyễn Văn Nội và cộng sự. Tạp chí Hóa học, T. 39(3), 89-92 (2001).
  6. Andreas Lensch, Zdenek R. Holan & Bohumil Volesky. J. Chem.Tech. Biotech. Page Vol. 62 279 - 288 (1995).
  7. Nguyễn Hữu Ring. Rau câu, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1996).

**Development of sorbents from gracilaria biomass for removal and recovery of some heavy metals in aqueous solutions**