

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHÌ TRONG NƯỚC THẢI PHÒNG THÍ NGHIỆM HÓA BẰNG VẬT LIỆU ĐÁ ONG BIẾN TÍNH VÀ ĐẤT SÉT NUNG

Đinh Thị Lan Phương¹, Nguyễn Thị Liên¹

Tóm tắt: Môi trường nước mặt Việt Nam đang trở nên ô nhiễm trầm trọng. Nước thải từ các khu công nghiệp, các phòng thí nghiệm chưa qua xử lý xả thẳng ra hệ thống thoát nước chung. Các kim loại nặng như chì có trong nước thải là mối đe dọa đến sức khỏe con người. Xử lý kim loại nặng trong nước thải công nghiệp bằng chất trợ lắng PAC và NaOH với hệ thống bể trộn tự động, bơm hút li tâm đã được áp dụng tại một số khu công nghiệp nhưng khá tốn kém về kinh phí và diện tích lắp đặt. Với công suất nước thải thí nghiệm nhỏ từ các trường đại học, viện nghiên cứu thì sử dụng hệ thống lắng lọc tự động là lãng phí. Các vật liệu rẻ tiền và phổ biến tại Việt Nam như đất sét, đá ong, than củi để lọc chì trong nước thải không chỉ cho hiệu quả cao, tiết kiệm không gian mà còn thân thiện với môi trường. Thử nghiệm tại phòng thí nghiệm Hóa học (Đại học Thủy lợi), nước thải chì được thu gom xử lý riêng, kết quả thu được: 2,4kg vật liệu (đất sét nung, đá ong biến tính, than củi) có khả năng lọc 24 lít nước thải chì nồng độ 207ppm giảm xuống còn $0,10069 \pm 0,00095$ ppm nằm trong giới hạn QC nước thải công nghiệp 40:2011 BTNMT.

Từ khóa: Nước thải, kim loại chì, đá ong biến tính, đất sét nung

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Phần lớn nước thải thí nghiệm chứa các kim loại nặng nguy hại (Pb, Cd, Hg, Cr...) không qua xử lý xả thẳng ra môi trường (Trần Hiếu Nhuệ, 2012). Kim loại nặng đi vào môi trường sẽ tích lũy trong nước, trầm tích, đất canh tác và tồn dư trong nông thủy hải sản. Để thải loại chì bị tích tụ trong cơ thể phải mất 30÷40 năm (Nguyễn Kim Sơn, 2015).

Nhiều công trình xử lý thực tế đã áp dụng các kỹ thuật khác nhau, chẳng hạn xử lý nước thải công nghiệp bằng hóa chất trợ lắng polyaluminum chloride (PAC) và kiềm (NaOH) để loại bỏ kim loại nặng trong nước thải. Kỹ thuật dùng PAC và NaOH với các kiểu bể trộn đứng, trộn cơ khí, bể tạo bông có vách ngăn ziczac, tạo bông có tầng cặn lơ lửng thường được sử dụng tại các khu công nghiệp công suất nước thải lớn với tính chất nước thải ít biến động (Trần Hiếu Nhuệ, 2012). Tại các trường đại học, viện, trung tâm nghiên cứu lượng nước thải thường không lớn, thành phần hóa học luôn

biến đổi theo nội dung bài thí nghiệm và đề tài nghiên cứu. Nguồn thải như muối vô cơ, dung môi hữu cơ, kim loại nặng, axit, bazơ..., nếu không được thu gom riêng và không có phương pháp tiền xử lý thích hợp thì sẽ khó cho công đoạn xử lý sau.

Đá ong và đất sét là những nguồn khoáng liệu phổ biến ở miền Bắc Việt Nam. Tác giả Phạm Tiến Đức và cộng sự đã biến tính đá ong bằng muối sắt(III) nitrat, natri silicat, natri photphat kết hợp với đất hiếm xeri để tăng khả năng hấp thụ kim loại nặng của vật liệu (Phạm Tiến Đức, 2010). Biến tính đá ong bằng nhiệt để tăng hấp phụ arsen được tác giả Trần Hồng Côn và cộng sự thực hiện năm 2007: đá ong đường kính 1÷4mm được nung 04h tại nhiệt độ 900÷950°C rồi đem ngâm trong dung dịch HCl 1N trong 30 phút, tiếp theo trung hòa axit bằng dung dịch NaOH 0,5N trong 30 phút và cuối cùng rửa sạch hạt bằng nước cất. Nước nhiễm arsen được lọc qua cột lọc đá ong biến tính, hàm lượng arsen trong nước qua xử lý ở mức dưới 0,01mg/l (Trần Hồng Côn, 2007). Kết quả nghiên cứu của tác giả Maiti và cộng sự (2007):

¹ Khoa Môi trường, Trường Đại học Thủy lợi.

1kg đất sét gia nhiệt hấp phụ được 0,65gam asen/1lít nước nhiễm asen và 1kg đá ong biến tính cho khả năng hấp phụ nhiều hơn 6,0gam asen/1lít nước nhiễm asen. Nghiên cứu tại phòng thí nghiệm Hóa (Đại học Thủy lợi) thực hiện biến tính đá ong (đường kính hạt 2÷5mm) ở nhiệt độ 850÷10°C trong 03h, để nguội 24h ở nhiệt độ phòng.

Phòng thí nghiệm (PTN) Hóa có lượng nước thải chì khoảng 1,5 lít/ngày vào các đợt thực hành môn Hóa đại cương. Trung bình 32 lớp thí nghiệm (tương ứng 1150 sinh viên/1 năm học). Nước thải chì và nước tráng rửa dụng cụ lần đầu được thu gom riêng, tổng lượng thu 20÷25 lít/năm. Nếu chỉ xử lý nước thải này bằng chất trợ lắng PAC với chất điều chỉnh pH về 8,5±0,1 thì kết quả nồng độ chì 0,2583±0,0001ppm vẫn ở mức cao hơn QCVN 40:2011 BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước thải công nghiệp: nước thải chì cột A - 0,1ppm). Vậy cần phải làm giảm hàm lượng chì sau khi qua lắng với PAC. Bài báo này thông báo các kết quả bước đầu về xử lý chì trong nước thải PTN Hóa bằng phương pháp hấp phụ qua lớp vật liệu đá ong biến tính, đất sét nung cho hiệu quả xử lý cao mà chi phí thấp.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Đất sét Phù Lãng có nguồn gốc từ làng Phù Lãng (Quê Võ, Bắc Ninh) là loại đất sét nâu đỏ, mịn, ít bã. Thành phần chính là các khoáng aluminosilicat ngậm nước ($nAl_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot pH_2O$) được tạo thành do fenspat bị phong hóa (Đỗ Quang Minh, 2011). Đá ong có nguồn gốc từ làng Bình Yên (Thạch Thất, Hà Nội).

Tỷ lệ vật liệu gồm: 0,1kg vụn trấu - 0,1kg vụn than củi - 0,2kg đá ong - 2,0kg đất sét

Quy trình sản xuất gồm sứ yêu cầu tỉ lệ phụ gia không được vượt quá 7% (Quy trình kỹ thuật sản xuất gốm nung, Phòng Công nghệ, công ty TNCP Prime Ngói Việt). Chúng tôi chọn các tỉ lệ trấu xay: 1%, 3%, 5%, 7% để nhào với 2kg đất sét rồi nặn thành các cối lọc dung tích 2 lít (thành dày 1,5±0,1cm), kí hiệu tương ứng CL1, CL3, CL5, CL7. Cối lọc được phơi khô tự nhiên 01 ngày rồi sấy ở 105°C trong 03 ngày, sau đó nung thành phẩm ở nhiệt độ 1050°C tại lò nung gốm công ty TNCP Prime Ngói Việt (Vĩnh Phúc). Vụn trấu thuộc phụ gia cháy, có tác dụng làm tăng độ rỗng của sản phẩm giúp cho quá trình gia nhiệt đồng đều hơn. Chúng tạo ra các lỗ xốp nhỏ trên bề mặt cối giúp cho chất lỏng có thể chảy qua. Than từ vỏ trấu còn có tác dụng hấp phụ kim loại nặng (Khomak, 2003).



Hình 1. Tạo cối lọc

Các sản phẩm nung CL1, CL3 và CL5 có bề mặt mịn, riêng sản phẩm CL7 có một số vết nứt nhỏ làm chất lỏng chảy nhanh ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ. Do đó, chúng tôi chỉ đo tốc độ chảy với các sản phẩm CL1, CL3 và CL5. Kết quả thu được:

Bảng 1. Thử nghiệm tốc độ lọc của sản phẩm

Sản phẩm	Tốc độ lọc (ml/h)
CL1	2,1
CL3	7,5
CL5	15,0



Hình 2. Sản phẩm nung và quá trình thử nghiệm

Lựa chọn sản phẩm CL5 có công suất lọc 15ml/h.



Hình 3. Mô hình cối lọc

Do điều kiện thiết bị, chúng tôi biến tính đá ong tự nhiên trong lò điện ở $850 \pm 10^\circ\text{C}$ trong 03h, để nguội tự nhiên 24h.



Hình 4. Đá ong biến tính và đá ong tự nhiên

Dung tích cối 1,5lít nên chọn thể tích vật liệu bên trong $0,5 \pm 0,1$ lít để có thể chứa được $1,0 \pm 0,1$ lít nước thải. Cụ thể: lớp dưới cùng đá ong biến tính (200gam), lớp vụn than củi mịn dày 2,0cm (100gam, kích thước trung bình 2mm), trên cùng là lớp cát mịn dày 1,0cm.

Sự lựa chọn vật liệu lọc được rút ra từ các thử nghiệm: (1) chỉ sử dụng đá ong: cối lọc bị tắc do các hạt cặn lắng bám dày trên bề mặt; (2) chỉ có đá ong và tro than: trọng lượng nhẹ làm tro than củi nổi lên - không có khả năng giữ các hạt cặn lắng đã làm tắc cối; (3) đá ong - than củi - cát: cho kết quả lọc tốt, giữ được lớp cặn lắng có thể bóc tách khi lọc xong. Vụn than củi còn hấp phụ được chì (Khomak, 2003).

Nước thải thử có nồng độ chì 207ppm (0,001M). Nghiên cứu chỉ tiến hành các thí nghiệm:

- Chỉ dùng chất trợ lắng PAC, không hấp phụ qua lớp vật liệu
- So sánh khả năng hấp phụ chì của đá ong tự nhiên và đá ong biến tính

- Lắng với PAC sau đó cho hấp phụ qua than củi, đá ong biến tính và đất sét nung

PAC (hàm lượng Al_2O_3 $30 \div 31\%$) được thêm vào nước thải theo tỉ lệ 0,1gam PAC/1lít nước thải. pH nước thải được điều chỉnh $8,5 \pm 0,1$. Theo nhà sản xuất hướng dẫn, pH cho tạo lắng tốt ở $8 \div 10$. Mỗi chất khác nhau pH tối ưu tạo kết tủa khác nhau, chỉ lưỡng tính nên pH thử ở: 8 - 8,5 - 9,0 - 9,5. Kết quả pH = $8,5 \pm 0,1$ cho lượng cặn lắng chỉ đạt nhiều nhất.



Hình 5. Khảo sát tìm pH tối ưu cho PAC lắng cặn

Nước thải sau khi trộn PAC được lắng tĩnh trong 24h rồi đem lọc. Cặn lắng tạo trên lớp cát mịn thành một màng cứng, dễ dàng bóc tách sau mỗi đợt lọc. Lớp màng này cần thu gom để chuyển đến các công ty chuyên xử lý chất thải rắn nguy hại.



Hình 6. Nước thải sau khi lắng với PAC trong thử nghiệm (trái) và áp dụng thực tế tại PTN Hóa (phải)

Chỉ được hấp phụ trên bề mặt vụn than củi, đá ong và cối lọc. Cối lọc sẽ tái sử dụng nhiều lần nếu thay vật liệu vụn than củi - cát - đá ong biến tính.

Nồng độ chì trong nước thải qua xử lý được đo trên máy phân tích cực phổ đa năng CPA - HH5 hệ làm việc điện cực quay (điện cực glassy

cacbon tạo màng thủy ngân, điện cực so sánh Ag/AgCl, điện cực đối Pt) với dải thế quét từ -1,2÷0,5V theo phương pháp thêm chuẩn bằng dung dịch chuẩn Pb²⁺ 20ppm (Đo đường von-ampe hòa tan của mẫu đo và lưu lại đường von-ampe từ phần mềm. Thêm dần 20μl dung dịch chuẩn Pb²⁺ 20ppm vào bình điện phân, tín hiệu dòng pic kim loại chì sau khi thêm tăng lên từ 30% ÷ 70% so với tín hiệu dòng pic mẫu, số điểm thêm: 3 điểm nồng độ. Lưu kết quả các đường thêm). Nồng độ ion chì trong mẫu được

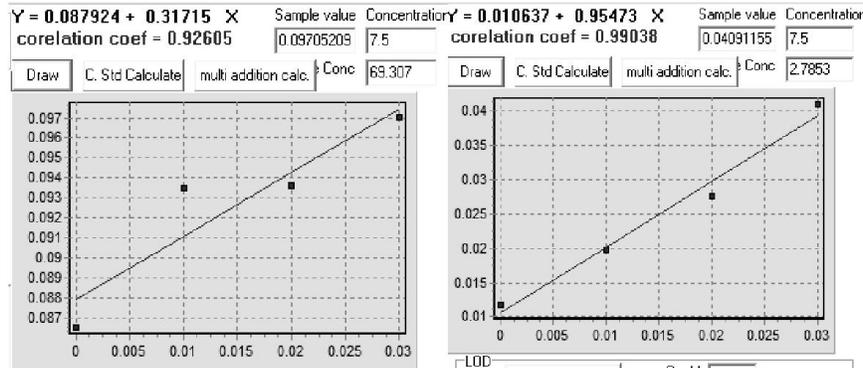
tính bằng phương pháp thêm chuẩn dựa trên phần mềm đo đạc và xử lý số liệu. Mỗi mẫu được phân tích lặp lại 03 lần.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hàm lượng chì trong nước thải sau xử lý với chất trợ lắng

Nước thải qua xử lý với PAC tại pH = 8,5 có [Pb²⁺] vẫn ở mức khá cao 0,2583±0,0001ppm - gấp 2,58 lần so với QCVN 40:2011 (QCA).

3.2. Khả năng hấp phụ chì của đá ong và đá ong biến tính



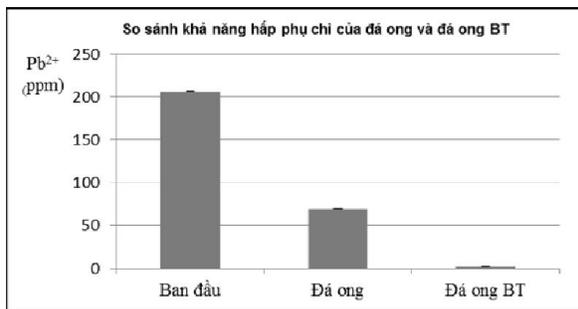
Hình 6. Kết quả xử lý nước thải chì bởi đá ong (trái) và đá ong biến tính (phải)

Kết quả hấp phụ chì của đá ong tự và đá ong biến tính (lắc trên máy lắc trong 24h): dung dịch muối chì 207ppm qua hấp phụ đá ong còn

69,307±0,006ppm; qua đá ong biến tính chỉ còn 2,785±0,009ppm. Khả năng hấp phụ chì của đá ong biến tính cao hơn 24,88 lần so với đá ong.

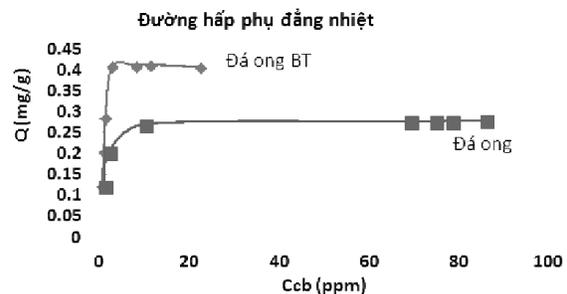
Bảng 2. Kết quả mẫu nước thải sau khi hấp phụ chì bởi đá ong và đá ong BT

Vật liệu	Nồng độ chì Pb ²⁺ (ppm)				
	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Trung bình	Độ lệch chuẩn
Đá ong	69,3070	69,3010	69,3130	69,3070	0,0060
Đá ong BT	2,7853	2,7849	2,7836	2,7846	0,0009



Hình 7. Nồng độ chì sau khi xử lý với đá ong và đá ong biến tính

Thiết lập đường hấp phụ đẳng nhiệt đá ong biến tính và đá ong tự nhiên:

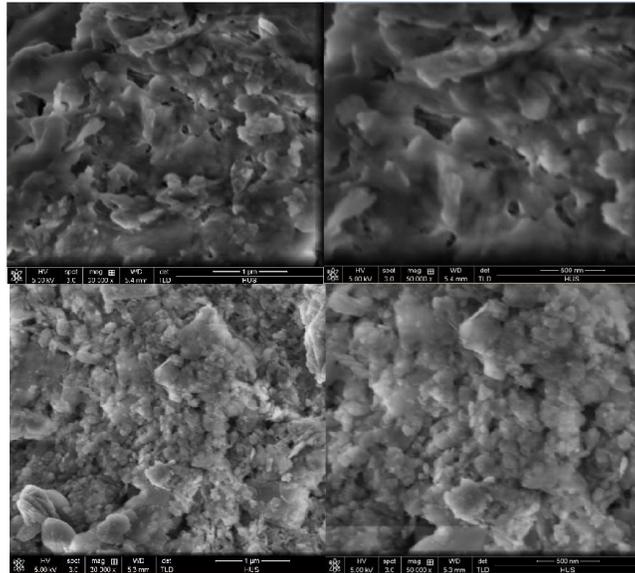


Hình 8. Đường hấp phụ đẳng nhiệt đá ong biến tính và đá ong tự nhiên

Đá ong biến tính cho hiệu quả hấp phụ cao hơn nhiều so với đá ong tự nhiên do đặc tính hóa

lí tốt hơn. Hấp phụ kim loại nặng của đá ong là hấp phụ bề mặt, biến tính đá ong làm tăng độ xốp, tăng diện tích bề mặt, tăng dung lượng hấp

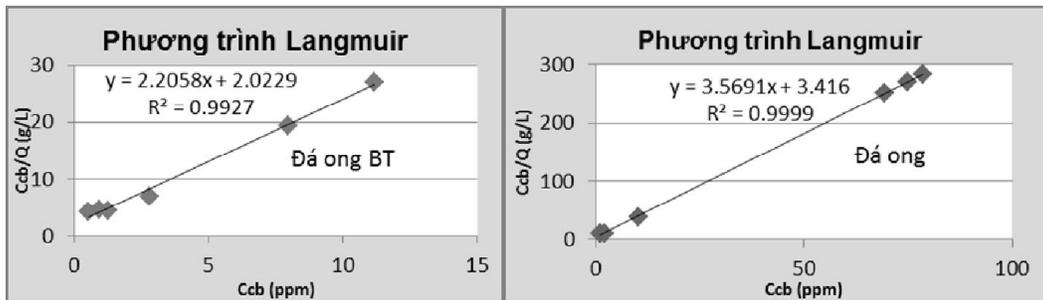
phụ ion chì. Nung ở 850°C trong 03h làm diện tích bề mặt đá ong mở rộng nên giữ được Pb^{2+} nhiều hơn, điều này thấy rõ trên ảnh chụp SEM.



Hình 9. Ảnh SEM - bề mặt đá ong biến tính (trên) và đá ong tự nhiên (dưới) sau hấp phụ chì

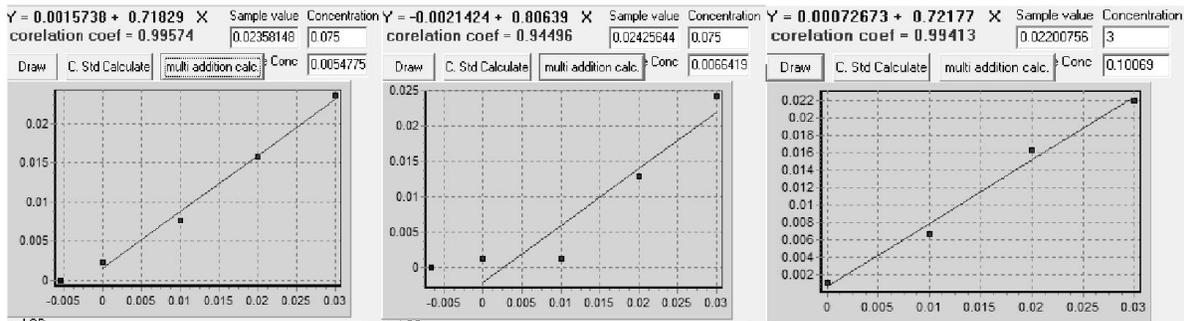
Khảo sát lượng hấp phụ cực đại theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho tải trọng cực đại của đá ong biến tính $q_{max} = 1/tg\theta = 1/2,2058 = 0,45335mg/g$. Phương trình tuyến tính $y = 2,2058 + 2,0229x$, hệ số

tương quan pearson $R^2 = 0,9927$. Đá ong tự nhiên cho tải trọng cực đại $q_{max} = 1/tg\theta = 1/3,5691 = 0,28018mg/g$. Phương trình tuyến tính $y = 3,5691x + 3,416$, hệ số tương quan pearson $R^2 = 0,9999$.



Hình 10. Phương trình Langmuir đá ong BT (trái) và đá ong tự nhiên (phải)

3.3. Xử lý nước thải PTN Hóa bằng cổi lọc đất sét nung kết hợp đá ong biến tính và than củi

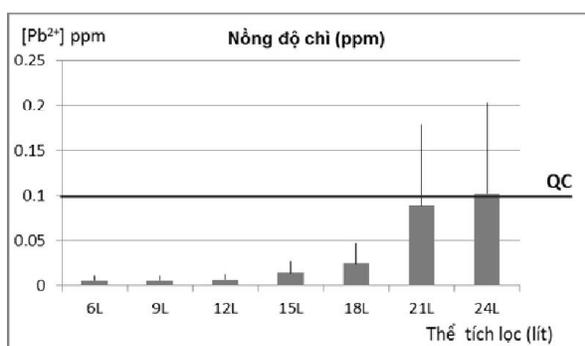


Hình 11. Kết quả phân tích trên máy điện hóa nồng độ chì sau lọc 6 - 15 - 24 lít nước thải

Bảng 3. Hàm lượng chì trong nước thải qua lọc tại các mốc thể tích

Nồng độ ion chì (Pb^{2+}) trong các mẫu nước thải qua lọc (ppm)					
Thể tích lọc (lít)	Đo lần 1	Đo lần 2	Đo lần 3	Trung bình	Độ lệch chuẩn
6L	0,00547	0,00510	0,00570	0,00542	0,00030
9L	0,00569	0,00547	0,00532	0,00549	0,00019
12L	0,00664	0,00649	0,00624	0,00646	0,00020
15L	0,01410	0,01280	0,01350	0,01347	0,00065
18L	0,02491	0,02381	0,02283	0,02385	0,00104
21L	0,09216	0,08626	0,08923	0,08922	0,00295
24L	0,10069	0,10161	0,10259	0,10163	0,00095

Mẫu được lấy sau các thời điểm lọc: 6 – 9 – 12 – 15 – 18 – 21 – 24 lít. Phân tích trên máy điện hóa thu được nồng độ chì tương ứng: $0,00542 \pm 0,00030$; $0,00549 \pm 0,00018$; $0,00646 \pm 0,00020$; $0,01347 \pm 0,00065$; $0,02385 \pm 0,00104$; $0,08922 \pm 0,00295$; $0,10163 \pm 0,00095$ ppm. Các giá trị này đều trong phạm vi QCA.



Hình 12. Hàm lượng chì qua các mốc lọc

Mẫu nước qua lọc tại mốc 15 lít $[Pb^{2+}] = 0,01347 \pm 0,00065$ ppm (dưới QCA 7,09 lần). Mốc 21 lít, $[Pb^{2+}] = 0,08922 \pm 0,00295$ ppm thấp

hơn QCA 1,08 lần. Mốc 24 lít, $[Pb^{2+}] = 0,10063 \pm 0,00095$ ppm chạm mức QCA.

4. KẾT LUẬN

Các thử nghiệm ban đầu cho thấy 2,4 kg vật liệu (đất sét nung - tro trấu - đá ong - than củi, tỉ lệ 2:0,1:0,2:0,1) kết hợp với 2,4g PAC xử lý được 24 lít nước thải chì 0,001M (207ppm). Tạo cổi lọc kích thước lớn và tăng lượng đá ong – than củi thì dung lượng nước thải lọc sẽ nhiều hơn. Vật liệu hấp phụ đã qua sử dụng là chất thải rắn nguy hại, cần phải thu gom riêng và liên hệ với các công ty chuyên xử lý chất thải rắn nguy hại để có biện pháp xử lý tốt nhất.

Nước thải chì từ PTN Hóa (ĐHTL) không nhiều, vật liệu lọc 2,4kg có thể sử dụng trong 1 năm học, sau mỗi năm học có thể thay lớp vật liệu bên trong để tái sử dụng cổi.

Biến tính những khoáng liệu phổ biến (đá ong, đất sét) làm tăng đặc tính hấp phụ để xử lý chì phù hợp với các phòng thí nghiệm công suất nước thải nhỏ nhằm hạn chế tối đa chất thải nguy hại xả ra môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Trần Hồng Côn (2007), *Method of producing and recycling arsenic adsorbing materials from laterite*, Publication number WO2008154766 A2, publication date 24 Dec 2008.
- Maiti et a (2007), *Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent*, Separation and purification technology, Elsevier Science, Amsterdam, NL, vol. 55, no. 3, pages 350-359, XP022078555 ISSN: 1383-5866.
- Phạm Tiến Đức, Ngô Thị Mai Luận, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu (2010), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại nặng của đá ong biến tính ứng dụng vào phân tích*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Tập 48, số 2A, Tr.153-161

Ladda meesuk anun Khomak and Patra Pengtum makirati (2003), *Removal of heavy metals ion by agricultural wastes*, Thailand.

Đỗ Quang Minh (2011), *Hóa lý silicat*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, TP HCM.

Trần Hiếu Nhuệ (2012), *Công nghệ xử lý nước, nước thải ở Việt Nam - thực trạng và thách thức*, Trung tâm Môi trường và Công nghiệp, Viện Khoa học và Công nghệ mỏ luyện kim.

QCVN 40:2011 BTNMT, *Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về nước thải công nghiệp*.

Nguyễn Kim Sơn (2015), *Tác hại của chì đối với sức khỏe con người*, http://bachmai.gov.vn/index.php?option=com_content&task=view&id=1564.

Abstract:

STUDY ON TREATING LEAD WASTEWATER FROM CHEMISTRY LAB BY DENATURED LATERITE AND BAKED CLAY

The VietNam enviroment is becoming heavy polution. Wastewater from the industries and laboratories without treating flows into the sewerage system of cities. Some heavy metals such as lead in wastewater seriously affect human health. Industrial wastewater is treated by Polialuminum Chloride (PAC) and sodium hydroxide (NaOH) by automation systems. However, system area for wastewater treatment is too large and lead wastewater from labs at universities and institutes are small, so that isn't suitable with laboratory scale. Using denatured clay and activated laterite is not only friendly with the enviroment but also low cost. With 2.4 kilograms this material can absorb lead metal in 24 litters wastewater resulting reduced lead concentration from 207ppm to $0,10163 \pm 0,00095$ ppm.

Keywords: wastewater, lead metal, baked clay, denatured laterite.

BBT nhận bài: 10/10/2016

Phản biện xong: 25/12/2016