

Ứng dụng phương pháp lọc từ tính để tách kim loại nặng trong nước thải công nghiệp

Lê Phước Cường, Lê Thị Xuân Thùy, Nguyễn Thành Trung

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng

Trong nghiên cứu này, các tác giả tiến hành đánh giá khả năng hấp phụ các kim loại nặng như Cd, Cr và Pb bằng hạt từ tính PG-M. Nghiên cứu tập trung khảo sát ảnh hưởng của yếu tố pH, thời gian hấp phụ và liều lượng PG-M đến hiệu suất hấp phụ của PG-M; xác định các giá trị tối ưu để xây dựng và vận hành mô hình lọc từ tính xử lý kim loại nặng trong nước. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, hạt từ tính có khả năng hấp phụ kim loại nặng rất tốt, sử dụng hạt PG-M làm vật liệu hấp phụ trong mô hình lọc từ tính cho hiệu suất xử lý cao, đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật và các quy định hiện hành. Nghiên cứu đã xây dựng được mô hình lọc từ tính sử dụng vật liệu hấp phụ hạt PG-M để tách kim loại nặng trong nước thải tại Công ty cổ phần cơ khí mạ Đà Nẵng - Khu công nghiệp Hoà Khánh đạt hiệu suất cao.

Từ khóa: hấp phụ, hiệu suất, kim loại nặng, lọc từ tính, PG-M.

Chỉ số phân loại 1.7

APPLICATION OF MAGNETIC FILTER METHOD TO SEPARATE HEAVY METALS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER

Summary

In this study, the authors have assessed the ability to adsorb heavy metals such as Cd, Cr and Pb by the magnetic particles as PG-M. The study has focused on investigating the influence of such factors as pH, adsorption time and dose of PG-M, determining the optimum values for the construction and operation of magnetic filter model for treating heavy metals in water. The research results have shown that magnetic particles have very good capability of adsorbing heavy metals; using the PG-M particle as adsorbent material in the magnetic filter model provides a high processing performance. The study has constructed the model of magnetic filtration using adsorbent particles as PG-M to separate heavy metals from wastewater in Danang Mechanical Plating JSC - Hoa Khanh industrial zone with high performance.

Keywords: adsorption, efficiency, heavy metals, magnetic filter, PM-G.

Classification number 1.7

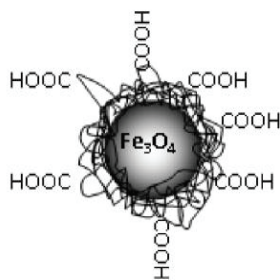
Đặt vấn đề

Tình trạng nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng là vấn đề được quan tâm của nhiều quốc gia, do tính độc hại của chúng đối với sự phát triển của con người và sự an toàn của hệ sinh thái. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra phương pháp mới để xử lý kim loại nặng trong nước an toàn, nhanh và hiệu quả hơn là rất cần thiết.

Hiện nay, phương pháp lọc từ tính đang được nhiều nhà khoa học quan tâm, vì nó đáp ứng được nhu cầu loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong môi trường nước một cách đơn giản và nhanh chóng bằng cách sử dụng nam châm hoặc điện từ trường mà không phải dùng bất cứ một hệ thống bơm hay lọc phức tạp nào. Hạt từ tính PG-M là nguyên liệu được sử dụng nhiều nhất trong phương pháp lọc từ tính, nhưng ở Việt Nam, việc ứng dụng PG-M còn chưa được biết đến.

Hạt từ tính PG-M được tạo thành từ 2 thành phần chính: γ -PGA và Fe_3O_4 bằng cách phủ γ -PGA lên hạt từ tính Fe_3O_4 (hình 1 và 2). Việc sử dụng lớp phủ γ -PGA lên hạt từ tính Fe_3O_4 có mục đích là tăng khả năng trao đổi cation của nhóm cacboxylic trên PGA và khả năng hấp phụ vật lý các hạt dạng keo vào mạng polymer ba chiều của nó. Thêm vào đó, vì lõi của PG-M là Fe_3O_4 nên nó mang từ tính, giúp dễ dàng thu hồi PG-M sau khi hấp phụ ion kim loại nặng cũng như các hợp chất trong nước bằng cách sử dụng một nam châm hay điện từ trường. γ -PGA có thành phần chính là glutamic acid, nitơ, cacbon hữu cơ và khoáng chất, nó đã được áp dụng nhiều trong công nghệ sản xuất mỹ phẩm, thực phẩm, chất dẻo, chất keo tụ. γ -PGA

đặc biệt nổi tiếng là thành phần tạo độ nhờn cho món ăn “Natto” - một món ăn nổi tiếng ở Nhật Bản nên nó hoàn toàn không độc hại đối với con người và môi trường [1].



Hình 1: cấu trúc của PG-M (Fe_3O_4 khi phủ γ -PGA)



Hình 2: hạt PG-M

Nghiên cứu này tập trung vào đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng Cd, Cr và Pb của PG-M, từ đó đưa ra mô hình phù hợp để xử lý nước thải có nồng độ kim loại nặng cao.

Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp thực nghiệm

Khả năng hấp phụ kim loại nặng Cd, Cr và Pb của PG-M được khảo sát ở các điều kiện khác nhau về: pH, thời gian khuấy, liều lượng PG-M. Trong đó pH được khảo sát trong khoảng từ 1-7, thời gian khuấy trong khoảng từ 5-120 phút và liều lượng PG-M tăng dần từ 0,005 lên 0,5 g. Ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, các giá trị khác cố định. Các thí nghiệm được tiến hành với nước thải nhân tạo chứa Cd, Cr, Pb có nồng độ 1 mg/l. Sau khi hấp phụ, tiến hành tách PG-M ra khỏi dung dịch bằng nam châm. Xác định nồng độ Cd, Cr, Pb trong dung dịch còn lại để đánh giá hiệu quả hấp phụ của PG-M. Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, kết quả được đánh giá trên giá trị trung bình.

Phương pháp phân tích hóa học

Xác định hàm lượng kim loại Cd, Cr và Pb bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (AAS). Xác định pH dựa trên việc đo hiệu điện thế của pin điện hóa sử dụng máy đo pH HANNA HI 98107. Định lượng PG-M bằng cân điện tử PRECISA XR 125 SM.

Phương pháp tính toán

Lượng ion kim loại nặng hấp phụ trên vật liệu hấp phụ: lượng hấp phụ được tính dựa trên sự thay đổi nồng độ của kim loại nặng trong dung dịch trước và

sau khi thực hiện quá trình hấp phụ và khối lượng của vật liệu hấp phụ [2]:

$$q_e = (c_0 - c_e) \cdot V/W$$

Trong đó: q_e là lượng ion kim loại hấp phụ trên mỗi lượng chất hấp phụ (mg/g); c_0 là nồng độ ban đầu của kim loại nặng (mg/l); c_e là nồng độ cuối, hay nồng độ cân bằng của kim loại nặng (mg/l); V là thể tích của dung dịch; W là khối lượng khô của PG-M (g).

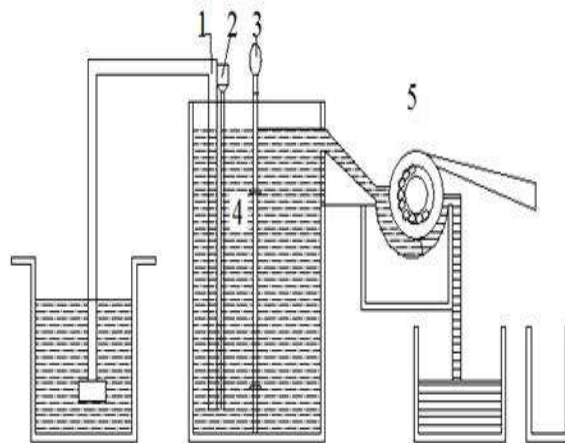
Hiệu suất của quá trình hấp phụ: đại lượng phần trăm kim loại nặng bị loại bỏ khỏi dung dịch sau quá trình hấp phụ, hay hiệu suất của quá trình hấp phụ được tính theo công thức [3]:

$$E = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Trong đó: E là hiệu suất của quá trình hấp phụ (%); C_0 là nồng độ ban đầu (mg/l); C_e nồng độ cân bằng của dung dịch (mg/l).

Phương pháp xây dựng mô hình

Mô hình lọc từ tính hoạt động theo nguyên lý như sau: nước thải được bơm vào bình phản ứng, dòng nước thải được đưa từ đáy bình, tại đây lượng PG-M cần thiết được cho vào bể phản ứng, cánh khuấy được sử dụng có hai tác dụng: tạo sự hòa trộn đều của PG-M trong bể, tăng khả năng tiếp xúc của PG-M với nước thải; ngăn không cho PG-M lắng trong bể. Nước thải sau khi tiếp xúc với PG-M đứng với thời gian cần thiết được dẫn qua hệ thống tách từ, tại đây hạt PG-M được giữ lại và nước thải sau xử lý được thải ra ngoài (hình 3).

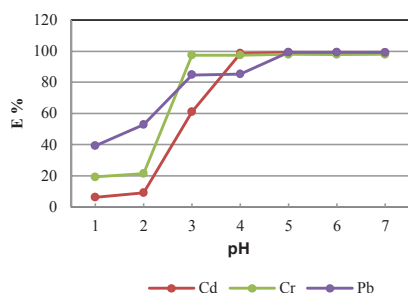


Hình 3: sơ đồ nguyên lý phương pháp lọc từ tính

1: ống dẫn nước vào; 2: bình chứa hạt PG-M; 3: cánh khuấy; 4: bình phản ứng; 5: bộ phận tách từ

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của PG-M



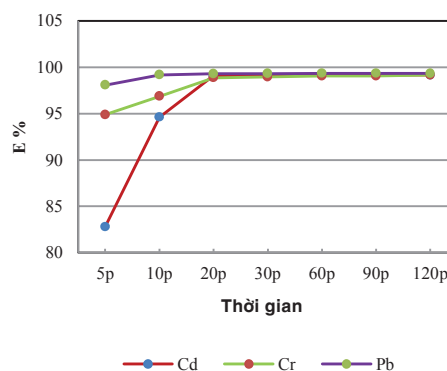
Hình 4: biểu đồ quan hệ giữa hiệu suất xử lý Cd, Cr, Pb và giá trị pH

Từ biểu đồ hình 4 ta thấy, các kim loại khác nhau thì hiệu suất hấp phụ lên PG-M cũng có sự khác nhau: quá trình hấp phụ Cd của PG-M đạt được hiệu suất cao ở các giá trị pH lớn hơn 4; quá trình hấp phụ Cr của PG-M đạt được hiệu suất cao ở các giá trị pH lớn hơn 3; quá trình hấp phụ Pb của PG-M đạt được hiệu suất cao ở các giá trị pH lớn hơn 5. Từ các kết quả nghiên cứu trên cho ta thấy, sự thay đổi pH của môi trường có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ Cd, Cr và Pb của PG-M.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ của PG-M

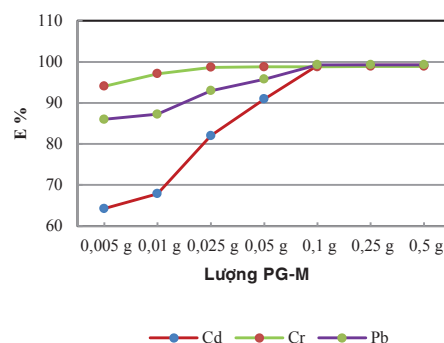
Kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng kim loại nặng hấp phụ lên PG-M tăng mạnh trong khoảng thời gian bắt đầu tiến hành hấp phụ đến sau 20 phút hấp phụ đối với cả 3 kim loại Cd, Cr, Pb (hình 5). Điều này được giải thích như sau: theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt [4], các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại. Liên quan đến yếu tố thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, thời gian ngắn thì chưa đủ để các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ được “lấp đầy” bởi các ion kim loại. Ngược lại, khi thời gian dài thì lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ cũng càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại vào nước càng lớn, nên hiệu quả hấp phụ gần như không tăng và dần đạt về trạng thái cân bằng. So sánh hiệu suất hấp phụ ở các khoảng thời gian được khảo sát trong nghiên cứu này thì hiệu quả hấp phụ tốt nhất là sau 20 phút. Bên cạnh đó, đối với từng kim loại khác nhau thì hiệu suất hấp phụ trong cùng một thời gian cũng khác nhau. Hiệu suất hấp phụ Pb đạt đến 98,08% từ khi bắt đầu tiến hành hấp phụ đến 5 phút và hiệu suất hấp phụ Pb cũng đạt giá trị cao nhất với hiệu suất đến 99,34%. Hiệu suất hấp

phụ Cd đạt giá trị thấp nhất và tốc độ hấp phụ cũng chậm nhất.



Hình 5: biểu đồ quan hệ giữa hiệu suất xử lý Cd, Cr, Pb và thời gian hấp phụ

Ảnh hưởng của lượng PG-M đến khả năng hấp phụ



Hình 6: biểu đồ quan hệ giữa hiệu suất xử lý Cd, Cr, Pb với lượng PG-M

Từ biểu đồ hình 6 ta thấy, ở cùng một lượng PG-M đối với các kim loại khác nhau thì hiệu suất xử lý của PG-M cũng khác. So sánh 3 kim loại trên thì hiệu suất xử lý Cr cao nhất, hiệu suất xử lý Cd thấp nhất. Mặt khác, tỷ lệ hấp phụ của hầu hết các ion kim loại tăng lên với sự gia tăng của lượng PG-M, cho đến khoảng 0,1 g thì đạt mức tối đa. Từ công thức [2] ta có, với 0,1 g PG-M thì lượng kim loại hấp phụ lên nó là 1,01 mg, tương đương với 10,1 mg/1 g PG-M.

Sử dụng mô hình lọc từ tính để xử lý nước thải của Công ty cổ phần cơ khí mạ Đà Nẵng (Khu công nghiệp Hoà Khánh)

Nước thải phát sinh trong quá trình mạ kim loại chứa hàm lượng các kim loại nặng rất cao, là độc chất đối với sinh vật, gây ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy, với nồng độ đủ lớn, sinh vật có thể bị chết hoặc thoái hóa, với nồng độ nhỏ có thể gây ngộ

độc mãn tính hoặc tích tụ sinh học, ảnh hưởng đến sự sống của sinh vật về lâu dài [5]. Do đó, nước thải từ các quá trình xi mạ kim loại, nếu không được xử lý, qua thời gian tích tụ và bằng con đường trực tiếp hay gián tiếp, chúng sẽ tồn đọng trong cơ thể con người và gây các bệnh nghiêm trọng như viêm loét da, viêm đường hô hấp, eczima, ung thư... Nước thải mạ thường gây ô nhiễm bởi các kim loại nặng như Cd, Cr, Pb, Ni... và có độ pH thấp. Kết quả phân tích mẫu nước thải của Công ty cổ phần cơ khí mạ Đà Nẵng (mẫu lấy ngày 10.10.2014) được thể hiện ở bảng 1.

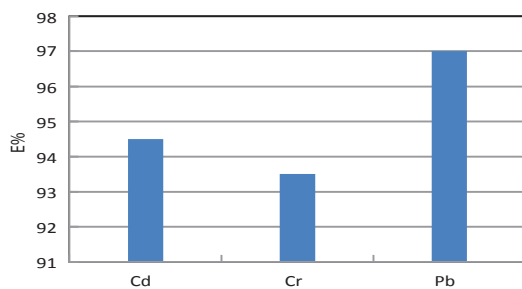
Bảng 1: nồng độ kim loại nặng của nước thải cơ khí mạ

Chỉ tiêu	pH	Cd (mg/l)	Cr (mg/l)	Pb (mg/l)
	1,22	0,348	0,758	2,120

Với các đặc điểm nước thải đầu vào như trên, ta có tổng hàm lượng kim loại Cd, Cr, Pb trong 1 lít nước thải là 3,226 mg. Chúng tôi điều chỉnh giá trị pH trong nước thải bằng 5 và lựa chọn các thông số tối ưu để vận hành mô hình ở bảng 2.

Bảng 2: giá trị tối ưu để vận hành mô hình

Thông số	Giá trị tối ưu
Thời gian hấp phụ (phút)	20
Liều lượng PG-M (g/l nước thải)	0,32



Hình 7: hiệu suất xử lý kim loại nặng của mô hình lọc từ tính nước thải của Công ty cổ phần cơ khí mạ Đà Nẵng

Kết quả xử lý được thể hiện ở hình 7 cho thấy, hiệu suất xử lý Cd đạt 94,5%, hiệu suất xử lý Cr đạt 93,5% và Pb đạt 97% với nồng độ Cd, Cr và Pb còn lại trong mẫu nước thải lần lượt là 0,019 mg/l; 0,049 mg/l và 0,06 mg/l. So với kết quả thí nghiệm thì hiệu suất xử lý thấp hơn, điều này có thể là do trong nước thải cơ khí mạ có một số thành phần khác gây cản trở quá trình hấp phụ của PG-M. Ngoài ra, nước thải

sau xử lý có độ màu thấp hơn nước thải trước xử lý; khi so sánh nước thải cơ khí mạ sau khi xử lý với quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp cho thấy nồng độ các kim loại Cd, Pb thấp hơn giới hạn cho phép [6].



Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cd, Cr và Pb của PG-M như: pH, thời gian hấp phụ và liều lượng PG-M. Kết quả cho thấy, PG-M hấp phụ tốt nhất các điều kiện như sau: quá trình hấp phụ Cd với pH = 6, thời gian 20 phút, liều lượng PG-M 0,1 gam; quá trình hấp phụ Cr với pH = 5, thời gian 30 phút, liều lượng PG-M 0,25 gam; quá trình hấp phụ Pb với pH = 5, thời gian 20 phút, liều lượng PG-M 0,1 gam.

Nghiên cứu đã xây dựng được mô hình lọc từ tính và đã dùng mô hình lọc từ tính sử dụng vật liệu hấp phụ hạt PG-M để tách kim loại nặng trong nước thải của Công ty cổ phần cơ khí mạ Đà Nẵng - Khu công nghiệp Hoà Khánh đạt được hiệu suất cao.

Tài liệu tham khảo

- [1] Yokoi H, Arima T, Hirose J, Hayashi S, Takasaki Y (1996), "Flocculation Properties of Poly (γ -Glutamic Acid)", *Produced by Bacillus subtilis*, J. Ferment Bioeng 82, 4 (84-87).
- [2] Dao Zhou, Lina Zhang, Jinping Zhou, Shenlian Guo (2004), "Cellulose/chitin beads for adsorption of heavy metals in aqueous solution", *Water Research*, 38, 8 (2643-2650).
- [3] Yasar Andelib Aydin, Nuran Deveci Aksoy (2009), "Adsorption of chromium on chitosan: Optimization, kinetics and thermodynamics", *Chemical Engineering Journal*, 151, 7 (188-194).
- [4] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế (2004), *Hóa lý tập 2*, Nhà xuất bản Giáo dục.
- [5] Trần Tú Hiểu, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Văn Nội (1999), *Hóa môi trường cơ sở*, Khoa Hóa học, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [6] QCVN 40: 2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.