

Ảnh hưởng của một số điều kiện lên khả năng loại bỏ chì trong nước thải bằng xỉ tro

Lê Thị Hồng Diệp*, Vũ Thị Thanh Tuyền

Khoa Công nghệ Hóa và Thực phẩm, Đại học Nguyễn Tất Thành

*lthdiep@ntt.edu.vn

Tóm tắt

Chì là kim loại có độc tính cao, có khả năng gây nguy hại đến con người và động thực vật. Tro xỉ là một trong số các chất thải rắn sinh ra trong quá trình đốt than của các nhà máy nhiệt điện và là nguồn gây ô nhiễm môi trường đất, nước, không khí. Vì vậy, để góp phần làm giảm ô nhiễm môi trường và tái sử dụng những chất phế thải, nghiên cứu về khả năng loại bỏ kim loại chì trong nước thải bằng xỉ tro đã được thực hiện. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các điều kiện lên khả năng hấp phụ chì của xỉ tro được xem xét bao gồm: thời gian hấp phụ, nồng độ chì ban đầu, hàm lượng xỉ tro, giá trị pH ban đầu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm (từ 100% xuống còn 34,1%) khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu; và dung lượng hấp phụ chì tăng khi hàm lượng xỉ tro tăng từ 0,5g/l lên đến 3g/l. Nồng độ chì sau hấp phụ là $0,083 \pm 0,01\text{mg/l}$, đạt QCVN 40:2011/BTNMT.

Nhận 20.04.2019
Được duyệt 02.12.2019
Công bố 25.12.2019

Từ khóa
hấp phụ, chì, xỉ tro,
nước thải

© 2019 Journal of Science and Technology - NTTU

1 Mở đầu

Hiện nay, nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp, nông nghiệp... không được xử lý dẫn đến việc tích tụ trong nước một lượng lớn kim loại nặng, đặc biệt là chì, là một vấn đề đáng lưu tâm. Điều này gây ảnh hưởng trực tiếp tới sức khỏe con người cũng như môi trường sống tự nhiên. Hợp chất chì có thể hấp thụ qua đường ăn uống và thở. Nhiễm độc chì sẽ gây hại đến các chức năng của trí óc, thận, gây vô sinh, sảy thai và tăng huyết áp.

Những năm gần đây, xỉ tro - phế phẩm của các nhà máy nhiệt điện đốt than trở thành mối quan tâm lớn đối với các nhà sản xuất, nhà quản lý và của cả cộng đồng. Cả nước có 20 nhà máy nhiệt điện than, phát thải ra hơn 20 triệu tấn tro, xỉ mỗi năm. Số liệu của Bộ Xây dựng cho thấy, năm 2016, chỉ tính riêng lượng tro xỉ tích lũy của các nhà máy nhiệt điện là 23 triệu tấn, dự kiến đến năm 2020 là 109 triệu tấn và đến năm 2030 là 422 triệu tấn. Việc tận dụng tro xỉ nhiệt điện để loại bỏ chì cũng được xem là một giải pháp vừa tái sử dụng phế phẩm vừa xử lý được kim loại nặng trong nước thải.

2 Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1 Vật liệu nghiên cứu

Xỉ tro của Nhà máy Nhiệt điện Duyên Hải 3.

Nước thải giả lập từ phòng thí nghiệm ngành Quản lý Tài nguyên và Môi trường - Trường ĐH Nguyễn Tất Thành.

2.2 Phương pháp phân tích

2.2.1 Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử AAS[1]

Nghiên cứu này sử dụng phương pháp AAS dùng để phân tích nồng độ ion kim loại nặng Pb^{2+} lúc đầu và còn lại trong dung dịch, được tiến hành trên thiết bị Perkin Elmer AA800, Trung tâm phân tích và đo đạc môi trường Phương Nam (số 14, Đường số 4, KDC Bình Hưng, Bình Chánh, TP.HCM).

2.2.2 Phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM)[2]

SEM (scanning electron microscope) được dùng để xác định cấu trúc và hình thái bề mặt của vật liệu. Trong nghiên cứu này, ảnh SEM được chụp trên máy Model JSM-6600 (Mĩ) tại Viện Công nghệ Hóa học (số 1, Mạc Đĩnh Chi, Q1, Tp. HCM).

2.2.3 Phương pháp phổ tán sắc năng lượng (EDS)[2]

EDS là kỹ thuật dùng để phân tích thành phần hóa học của một vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ (mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử). Trong nghiên cứu này, phương pháp phổ tán sắc năng lượng được thực hiện tại Viện Công nghệ Hóa Học (số 1, Mạc Đĩnh Chi, Q1, Tp. Hồ Chí Minh).

2.2.4 Phương pháp xác định diện tích bề mặt riêng và lỗ xốp (BET)[3]



BET (Brunauer - Emmett - Teller) là phương pháp đo hấp phụ - giải hấp phụ đẳng nhiệt khí nitơ, được sử dụng rộng rãi nhất để xác định diện tích bề mặt vật liệu. Phương pháp phân tích bề mặt BET được đo đạc tại Viện Công nghệ Hóa học (số 1, Mạc Đĩnh Chi, Q1, Tp. Hồ Chí Minh).

2.3 Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ

Nghiên cứu này sẽ xác định cơ chế hấp phụ ion kim loại nặng lên xi tro phù hợp với thuyết Langmuir hay Freundlich.

2.3.1 Mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir[4-6]

Lí thuyết Langmuir dựa trên giả thuyết của quá trình hấp phụ đơn lớp với sự tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ. Quá trình hấp phụ diễn ra cụ thể trên tâm hấp phụ của chất hấp phụ. Mỗi tâm hấp phụ giữ một phân tử nhất định của hợp chất. Chất hấp phụ có khả năng giới hạn cho việc hấp phụ ở trạng thái cân bằng. Điểm bão hòa đã đạt được thì không thể hấp phụ hơn được nữa. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của Langmuir tuyến tính được trình bày trong công thức dưới đây:

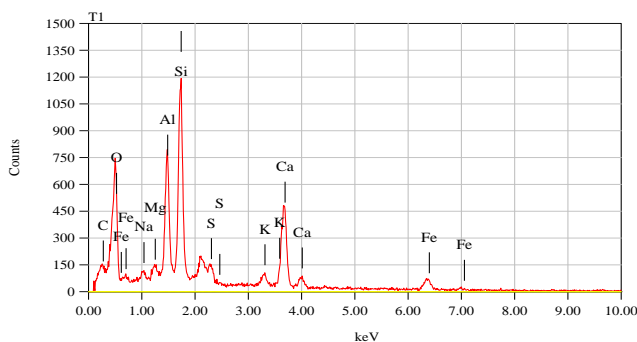
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$$

Trong đó:

- q_e (mg/g): lượng chất hấp phụ bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng
- q_m (mg/g): dung dịch hấp phụ tối đa trên đơn lớp của VLHP
- C_e (mg/l): nồng độ chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng
- K_L (l/mg): hằng số Langmuir

2.3.2 Mô hình đường đẳng nhiệt Freundlich [4-6]

Đường đẳng nhiệt Freundlich là mô hình cơ bản được biết đến nhiều nhất cho hấp phụ đa lớp. Nó dẫn đến một phương trình thực nghiệm mô tả hệ thống không đồng nhất. Mô hình này được áp dụng để hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất với sự tương tác giữa các phân tử hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ của Freundlich tuyến tính được trình bày trong công thức dưới đây:



$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Trong đó:

- q_e (mg/g): lượng chất hấp phụ bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng
- C_e (mg/l): nồng độ chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng
- K_F [(mg/g). (l/mg)ⁿ]: hằng số Freundlich
- $1/n$: cường độ hấp phụ

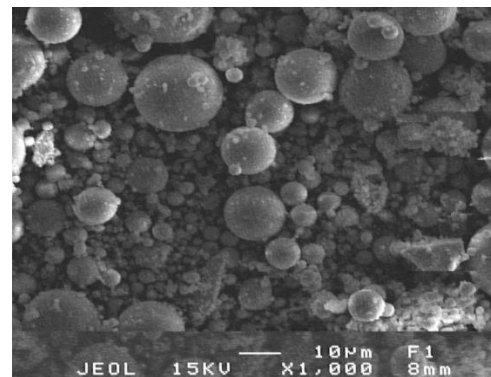
2.4 Phương pháp xử lí số liệu

Thống kê và xử lí số liệu bằng phần mềm Excel.

3 Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1 Đặc trưng của xi tro

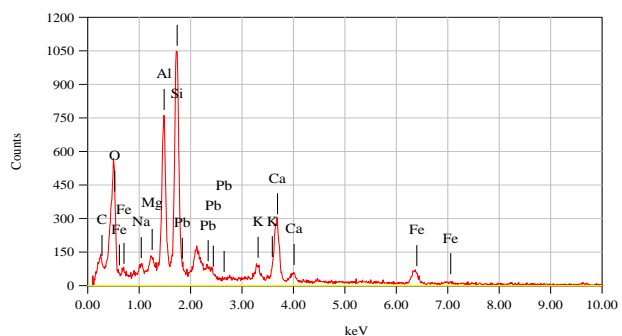
3.1.1 SEM - EDS



Hình 3.1 SEM của xi tro

Ảnh SEM cho ta thấy được hình thái của tro bay, có thể thấy rằng xi tro là loại vật liệu không đồng nhất, chủ yếu là dạng hình cầu.

Phổ EDS cho thấy các nguyên tố hiện diện trong xi tro ban đầu gồm C, O, Fe, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca. Sau quá trình phản ứng, rõ ràng có sự xuất hiện của chì (Pb) trong phổ nguyên tố của xi tro, điều này chứng tỏ chì đã được hấp phụ lên xi tro.



Hình 1 Phổ nguyên tố của xi tro trước (hìnhtrái) và sau khi hấp phụ chì (hìnhphải)

3.1.2 BET

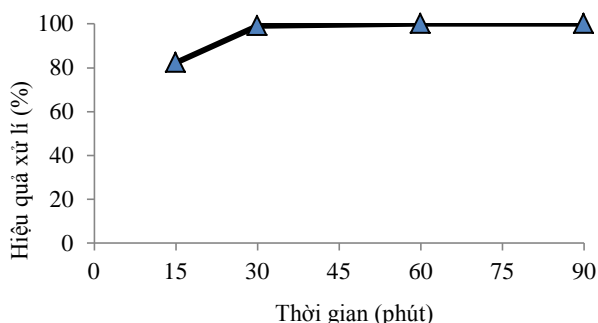
Kết quả xác định cho thấy diện tích bề mặt riêng của xi tro trong nghiên cứu này là 1,475m²/g. Một vài nghiên cứu

cũng cho thấy diện tích bề mặt riêng của xi tro dao động trong khoảng 0,48 đến 3,82m²/g tùy từng loại xi tro[7].

3.2 Ảnh hưởng của các điều kiện hấp phụ lên khả năng hấp phụ ion chì (Pb²⁺) của xi tro

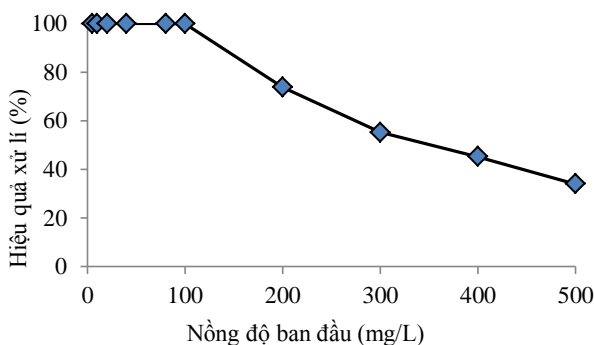
3.2.1 Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Ảnh hưởng của thời gian lên quá trình hấp phụ ion kim loại nặng (Pb^{2+}) được thực hiện bằng cách hòa trộn 3g/l vật liệu hấp phụ (xi tro) với nồng độ ion kim loại nặng Pb^{2+} là 100mg/l ở những khoảng thời gian khác nhau, từ 15 đến 90 phút, trong môi trường trung tính. Hình 2 cho thấy ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc lên tỉ lệ phần trăm hiệu quả xử lí ion kim loại nặng Pb^{2+} sử dụng chất hấp phụ (xi tro). Như có thể thấy, quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} tăng khi tăng thời gian tiếp xúc và đạt trạng thái cân bằng sau khi lắc 30 phút. Ion Pb^{2+} ban đầu được hấp phụ rất nhanh, khoảng 82,4% sau 15 phút. Tiếp đó, quá trình hấp phụ chậm lại trước khi đạt đến mức bão hòa 99,9% ở 30 phút. Tốc độ hấp phụ ion Pb^{2+} ban đầu cao có thể do sự khuếch tán dễ dàng của ion Pb^{2+} lên bề mặt chất hấp phụ lớn và có khả năng bị giữ lại tại các tâm hấp phụ của vật liệu hấp phụ. Sau 15 - 30 phút đầu, các ion Pb^{2+} bị giữ lại đáng kể trong những lỗ xốp hay trên bề mặt bên ngoài trở thành rào cản cho quá trình tiếp xúc giữa tâm hấp phụ và các ion Pb^{2+} khác, dẫn đến tốc độ hấp phụ chậm hơn. Dựa trên kết quả này, các thí nghiệm hấp phụ tiếp theo được thực hiện trong thời gian là 30 phút.



Hình 2 Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ lên quá trình hấp phụ ion Pb^{2+}

3.2.2 Ảnh hưởng của nồng độ kim loại chì (Pb^{2+}) ban đầu

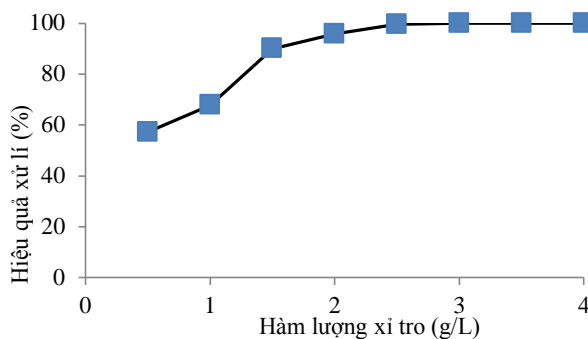


Hình 3 Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu lên quá trình hấp phụ ion Pb^{2+}

Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại chì ban đầu (dao động từ 5mg/l đến 500mg/l) lên hiệu quả xử lí trên vật liệu hấp phụ xi tro được trình bày trong Hình 4. Có thể thấy, với liều lượng xi tro cố định (3g/l), dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu, từ 100% xuống còn

34,1%, khi nồng độ kim loại chì tăng từ 5mg/l đến 500mg/l. Điều này cho thấy rằng, tại nồng độ Pb^{2+} ban đầu thấp, tâm hấp phụ có sẵn nhiều nên dễ dàng bắt giữ các ion Pb^{2+} . Khi nồng độ chì trong dung dịch tăng lên cao hơn so với khả năng hấp phụ của xi tro thì hiệu quả cũng giảm theo.

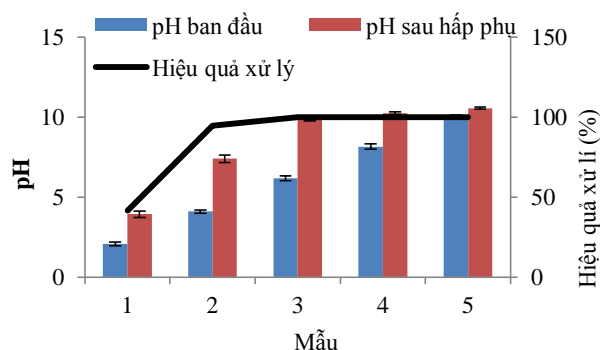
3.2.3 Ảnh hưởng của hàm lượng xi tro



Hình 4 Ảnh hưởng của liều lượng xi tro lên quá trình hấp phụ ion Pb^{2+}

Ảnh hưởng của hàm lượng xi tro trên hiệu quả xử lí ion kim loại nặng Pb^{2+} trong môi trường nước được thể hiện ở Hình 5. Có thể thấy hiệu quả xử lí tăng đáng kể khi tăng hàm lượng xi tro. Với nồng độ chì ban đầu là 100mg/l, khi tăng liều lượng xi tro từ 0,5g/l đến 4g/l, hiệu quả xử lí Pb^{2+} tăng từ 57% lên 99,9%. Dung lượng hấp phụ tăng khi tăng hàm lượng xi tro từ 0,5g/l đến 3g/l; khi sử dụng 3g/l xi tro, nồng độ chì sau hấp phụ là $0,083 \pm 0,01$ mg/l, đạt QCVN 40:2011/BTNMT[8]. Khi tăng lượng xi tro lên đến 4g/l thì hiệu quả xử lí chỉ tăng nhẹ. Điều này có thể được giải thích rằng chất hấp phụ (xi tro) cung cấp các tâm hấp phụ để bắt giữ ion kim loại Pb^{2+} ; nhưng nếu với nồng độ kim loại ban đầu cố định, việc gia tăng hàm lượng xi tro sẽ làm thừa các tâm hấp phụ nên khi tăng liều lượng thì hiệu quả xử lí chỉ tăng nhẹ.

3.2.4 Ảnh hưởng của giá trị pH ban đầu



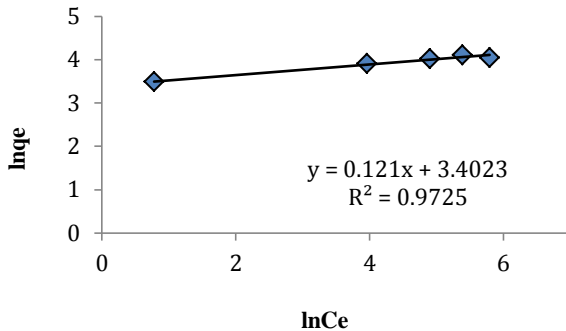
Hình 5 Ảnh hưởng của pH lên quá trình hấp phụ ion Pb^{2+}

Ảnh hưởng của pH lên quá trình hấp phụ ion kim loại Pb^{2+} trên xi tro được khảo sát ở điều kiện nhiệt độ phòng, nồng độ kim loại nặng Pb^{2+} ban đầu là 100mg/l, hàm lượng xi tro là 3g/l và thời gian hấp phụ là 30 phút. Giá trị pH được điều chỉnh từ 2 đến 10 bằng các dung dịch NaOH 1M và HNO₃ 1M. Từ Hình

6, ta có thể thấy sau quá trình hấp phụ, ở tất cả các dãy pH thí nghiệm, pH dung dịch tăng lên đáng kể, ví dụ với pH ban đầu là $6,28 \pm 0,15$, pH sau hấp phụ là $9,94 \pm 0,05$... Đồng thời hiệu quả xử lý cũng tăng lên khi pH tăng. Điều này là do thành phần của xỉ tro gồm Ca, Mg, Fe, Na, K là những kim loại kiềm, đóng góp vào việc tăng pH dung dịch.

3.3 Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ

Trong khoảng nồng độ khảo sát, kết quả thực nghiệm và tính toán cho thấy cơ chế hấp phụ của ion kim loại nặng Pb^{2+} lên xỉ tro phù hợp với thuyết hấp phụ của Freundlich với hệ số tương quan cao $R^2 = 0,9725$, bên cạnh đó phương trình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, giá trị hệ số tương quan R^2 là 0,7305 không tương thích và thấp hơn so với phương trình Freundlich. Kết quả này cho thấy các dữ liệu thực nghiệm cho quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} trên xỉ tro phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich ($R^2 = 0,9725$) chỉ ra sự hình thành hấp phụ đa lớp, trên bề mặt không đồng nhất. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich và Langmuir được trình bày trong Bảng 1.



Hình 6 Đường đẳng nhiệt hấp phụ của xỉ tro theo mô hình Freundlich

Bảng 1 Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich và mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Đường đẳng nhiệt Freundlich		Đường đẳng nhiệt Langmuir	
K_F	30,03	q_m (mg/g)	54,05
$1/n$	0,121	K_L (l/mg)	18,50
R^2	0,9725	R^2	0,7305
		R_L	0,00054

4 Kết luận và kiến nghị

* Kết luận

Qua các kết quả trên, có thể rút ra một số kết luận sau:

- Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ: quá trình hấp phụ ion Pb^{2+} tăng khi tăng thời gian tiếp xúc và đạt trạng thái cân bằng sau khi lắc 30 phút. Ion Pb^{2+} ban đầu được hấp phụ rất nhanh, khoảng 82,4% sau 15 phút, tiếp đó, quá trình hấp phụ chậm lại trước khi đạt đến mức bão hòa 99,9% ở 30 phút.
- Ảnh hưởng của nồng độ ion kim loại chì ban đầu: Có thể thấy với liều lượng xỉ tro cố định (3g/l), dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm khi tăng nồng độ ion kim loại ban đầu, từ 100% xuống còn 34,1% khi nồng độ kim loại chì tăng từ 5mg/l đến 500mg/l.
- Ảnh hưởng của hàm lượng xỉ tro trên dung lượng hấp phụ: Với nồng độ chì ban đầu là 100mg/l, khi tăng liều lượng xỉ tro từ 0,5g/l đến 4g/l, dung lượng hấp phụ tăng từ 57% lên 99,9%. Dung lượng hấp phụ tăng khi tăng hàm lượng xỉ tro từ 0,5g/l đến 3g/l; khi sử dụng 3g/l xỉ tro, nồng độ chì sau hấp phụ là $0,083 \pm 0,01$ mg/l, đạt QCVN 40:2011/BTNMT. Khi tăng lượng xỉ tro lên đến 4g/l thì dung lượng hấp phụ chỉ tăng nhẹ.
- Ảnh hưởng của pH lên quá trình hấp phụ ion kim loại Pb^{2+} trên xỉ tro: ta có thể thấy sau quá trình hấp phụ, ở tất cả các dãy pH thí nghiệm, pH dung dịch tăng lên đáng kể, hiệu quả xử lý cũng tăng lên khi pH tăng.
- Trong khoảng nồng độ khảo sát, đường cân bằng đẳng nhiệt tuân theo thuyết hấp phụ của Freundlich.

* Kiến nghị

- Cần biến tính xỉ tro để tăng diện tích bề mặt riêng của xỉ tro, nhằm tăng hiệu quả của quá trình hấp phụ
- Hướng nghiên cứu tiếp theo: Tiếp tục tiến hành khảo sát hấp phụ trên các ion kim loại nặng khác như Cu^{2+} , Zn^{2+} ,... Để từ đó sử dụng xỉ tro xử lý nước thải kim loại nặng trong công nghiệp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển Khoa học và Công nghệ NTTU, mã số đề tài 2018.01.53/HĐ-KHCN



Tài liệu tham khảo

1. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế (1997). Giáo trình Hóa Lí, tập 2, NXB Giáo dục
2. Ray F.Egerton (2005). Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Springer-Verlag.
3. G.Fagerlund (1973). Determination of specific surface by the BET method. Materials and Structures, volume 6: p.239-245
4. Chen G, C., et al..(2003). Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite. Polymer, 44:p. 1781-1784
5. Deng X, Lu L, Li H, Lou F. The adsorption properties of Pb(II) and Cd(II) on functionalized graphene prepared by electrolysis method. J Hazard Mater.
6. Gollavelli G, Chang C-C, Ling Y-C (2013). Facile Synthesis of Smart Magnetic Graphene for Safe Drinking Water: Heavy Metal Removal and Disinfection Control. ACS Sustainable Chem Eng;1:462-72
7. A. A. Ramezani-pour (2014). Cement Replacement Materials, Springer Geochemistry/Mineralogy, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
8. Bộ Tài nguyên và Môi trường. “QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp”, Thông tư số 47/2011/TT-BTNMT ngày 28 tháng 12 năm 2011 của Bộ trưởng Bộ Tài nguyên và Môi trường.

Effects of some conditions on lead removal ability in wastewater using fly ash

Diep Thi Hong Le*, Vu Thi Thanh Tuyen

Faculty of Chemical Engineering & Food Technology, Nguyen Tat Thanh University

*lthdiep@ntt.edu.vn

Abstract Lead is a highly toxic metal and is harmful to humans, plants and animals. Fly ash is one of the solid wastes generated during coal burning by thermal power plants and is a source of pollution for soil, water and air. Therefore, in order to reduce environmental pollution and reuse waste materials, research on the ability to remove lead metal in wastewater by fly ash has been done. In this study, the effects of conditions on lead adsorption capacity of fly ash are considered, including: adsorption time, initial lead concentration, fly ash dose, and initial pH value. The results showed that adsorption capacity tended to decrease when increasing the initial metal ion concentration, from 100% to 34.1% when the lead concentration increased from 5mg/l to 500mg/l, and lead adsorption capacity increased when increasing fly ash doses from 0.5g/l to 3g/l. The concentration of lead after adsorption is 0.083 ± 0.01 mg/l, reaching QCVN 40: 2011 / BTNMT.

Keywords adsorption, lead, fly ash, wastewater