Đánh giá khả năng xử lý kim loại nặng trong nước sử dụng vật liệu chế tạo từ bùn thải mỏ chế biến sắt

Lê Sỹ Chính¹, Mai Trọng Nhuận², Nguyễn Xuân Hải^{2,*}, Nguyễn Thị Hải², Đặng Ngọc Thăng², Nguyễn Tài Giang², Trần Đăng Quy², Nguyễn Thị Hoàng Hà²

¹Trường Đại học Hồng Đức, 565 Quang Trung, Thanh Hóa, Việt Nam ²Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 30 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 25 tháng 7 năm 2016; chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Nghiên cứu này được tiến hành để đánh giá khả năng hấp phụ kim loại nặng trong nước của vật liệu SBC-400-10S chế tạo từ bùn thải do chế biến quặng sắt thuộc tỉnh Bắc Kạn với 10% thủy tỉnh lỏng, nung ở nhiệt độ ở 400⁰C trong 3 giờ. Thí nghiệm được thực hiện trong 25 ngày sử dụng dung dịch pha chế tương tự với nước thải khu chế biến khoáng sản tỉnh Bắc Kạn với nồng độ Mn, Pb, Zn, As và Cd lần lượt là 20; 20; 6; 1và 0,5mg/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu SBC-400-10S có khả năng xử lý kim loại trong nước với hiệu suất Mn, Zn, Cd, Pb và As tương ứng là 27,9 - 97,6; 73,9 - 97,4; 51,0 - 53,0; 96,4 - 98,2 và 77,5 - 83,3%. Hàm lượng Pb, As, Cd và Mn trong nước sau hấp phụ cao hơn giới hạn trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT cột B cho thấy cần kết hợp với một số công nghệ khác nhằm xử lý nước thải với hàm lượng kim loại cao tại khu vực nghiên cứu.

Từ khóa: Bùn thải mỏ, hấp phụ, kim loại nặng, mỏ chì kẽm, mỏ sắt, nước thải.

1. Mở đầu

Bắc Kạn là tỉnh có nhiều mỏ chì kẽm lớn được khai thác và chế biến đem lại hiệu quả kinh tế cao. Tuy nhiên, bên cạnh những giá trị mà nguồn khoáng sản đem lại, hoạt động khai thác và chế biến khoáng sản làm phát tán các kim loại nặng trong môi trường gây ảnh hưởng đến con người và hệ sinh thái xung quanh [1, 2, 3].

Một trong những phương pháp phổ biến xử lý kim loại nặng trong nước là phương pháp hấp phụ. Kim loại nặng tồn tại trong nước ở dạng các ion linh động nên có thể được hấp phụ trên bề mặt hoặc cố định chặt trong cấu trúc của vật liệu hấp phụ khi có sự tương tác của hai phần tử trái dấu bằng lực hút tĩnh điện, nhờ đó được tách ra khỏi môi trường nước. Như vậy, hiệu quả xử lý phụ thuộc vào cấu trúc của vật liệu hấp phụ, diện tích bề mặt, độ âm điện... Các cation kim loại nặng Pb²⁺, Mn²⁺ và Zn²⁺, Cd²⁺ mang điện tích dương nên nó có thể bị hấp phụ bởi bề mặt mang điện tích âm thông qua sự hình thành các liên kết hóa học bền vững trên bề mặt [4], nên các vật liệu thích hợp nhất bao gồm đá ong [5], zeolit [6], kaolinit [7], oxit và hydroxit sắt [8]... Ngược lại, As lại tồn tại chủ yếu dưới dạng anion và có thể cố định chặt trên các bề mặt mang điện tích dương nên các hợp chất của sắt là vật liệu phù hợp nhất để xử lý As [9].

Bên cạnh mỏ chì kẽm, tỉnh Bắc Kạn là một trong những tỉnh giàu tài nguyên sắt, với các mỏ quặng sắt tập trung ở các huyện Chợ Đồn, Ngân Sơn và Bắc Mê. Hiện nay, trên địa bàn

⁶ Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-912322758

Email: nguyenxuanhai@hus.edu.vn

tỉnh đang có 13 mỏ sắt được đưa vào khai thác với tổng trữ lượng của các mỏ sắt ở trữ lượng khoảng 22 triệu tấn [10]. Trong quá trình tuyển quăng sắt, đuôi thải chứa nhiều khoáng vật có khả năng hấp phụ nhiều kim loại nặng trong môi trường nước như gơtit, kaolinit... [11, 12, 13, 14]. Đuôi thải từ quá trình chế biến khoáng sản thường là các hat bở rời, hat min như sét và bùn thường không phù hợp để sử dụng trực tiếp làm các chất hấp phụ. Bên canh đó, để nâng cao hiệu quả xử lý, việc biến tính vật liệu sử dụng các chất kết dính và nhiệt đô nung khác nhau đã được thực hiện [9]. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng xử lý kim loại (Pb, Zn, Cd, Mn và As) trong nước thải do chế biến khoáng sản chì kẽm của hạt vật liệu chế tạo từ bùn thải mỏ chế biến sắt khu vực Bắc Kan.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Vật liệu SBC2-400-10S được chế tạo bằng trộn bùn thải với nước khử ion, 10% thủy tinh lỏng với thành phần là Na₂O = 11,5 ~ 12,5%, SiO₂ = 27,5 ~ 29,5%, d = 1.46±0,01 g/mLvới đường kính < 2 mm và nung ở nhiệt độ 400[°]C trong thời gian 3 giờ.

2.2. Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm

Hàm lượng kim loại nặng trọng dung dịch thí nghiệm được pha chế tương tự nước thải trực tiếp từ khu chế biến khoáng sản chì kẽm khu vực Bắc Kạn sử dụng dung dịch chuẩn (Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Mn(NO₃)₂, Cd (NO₃)₂và Na₂HAsO₄) (Merck). Hàm lượng Mn, Pb, Zn, As và Cd trong cùng một dung dịch tương ứng là 20, 20, 6, 1 và 0,5 mg/l. Dung dịch được điều chỉnh pH = 7 sử dụng NaOH và HNO₃.

2.3. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý kim loại nặng sử dụng vật liệu hấp phụ

Cho 50g hạt vật liệu SBC-400-10S vào cột nhựa có dung tích 60ml và dòng chảy hướng

lên (Hình 1). Sử dụng ống thông khí và van điều khiển sao cho nước vào cột qua hạt vật liệu hấp phụ SBC-400-10S có tốc độ dòng chảy 2ml/phút, tương đương với thời gian lưu giữ dung dịch kim loại nặng trong cột hấp phụ khoảng 30 phút. Các thí nghiệm hấp phụ cột được tiến hành ở nhiệt độ phòng (25^oC). Vận tốc dòng chảy được kiểm tra hàng ngày dựa vào số liệu về thể tích dung dịch chảy ra trong khoảng thời gian nhất định. Mẫu nước được lấy tại thời điểm 1, 3, 6 và 12 giờ; 1, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25 ngày sau khi bắt đầu thí nghiệm. Đo giá trị pH tại thời điểm lấy mẫu.

2.4. Phương pháp phân tích

Thành phần hóa học của vật liệu hấp phụ SBC-400-10S được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF-1800, Shimadzu). Thành phần khoáng vật của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD -Siemens D5000). Mật độ điện tích bề mặt được xác định bằng thiết bị PCD - Mütek PCD-05. Hàm lượng kim loại trong nước được xác đinh bằng quang phố hấp thụ nguyên tử (AAS -280FS, VGA77, Agilent). Các phương pháp trên được thực hiện tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Diện tích bề mặt của vật liệu được xác định bằng thiết bị Gemini VII 2390 Surface Area Analyzer (Micromeritics) tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nôi.

2.5. Dung lượng hấp phụ kim loại nặng

Dung lượng hấp phụ qe_t được tính theo công thức (1):

$$qe_t = \frac{(Co - Ce_t)V}{m} \tag{1}$$

Trong đó: qe_t: dung lượng hấp phụ của vật liệu tại thời điểm t (mg/kg); Co: nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/l); Ce_t: nồng độ ion kim loại ở trạng thái cân bằng hấp phụ tại thời điểm t (mg/l); m: khối lượng vật liệu (g); V: thể tích dung dịch (ml)





Hiệu suất xử lý của vật liệu với từng kim loại được tính theo công thức (2):

Iliệu suất hấp phụ (%) =
$$\frac{(lo - le_t)}{la} \times 100\%$$
 (2)

Trong đó: Co: nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/l); Ce_t: nồng độ ion kim loại ở trạng thái cân bằng hấp phụ tại thời điểm t(mg/l).

Đường cong hấp phụ được xác định bởi trục tung là tỷ số C_e/C_0 (trong đó C_e là nồng độ dung dịch đầu ra tại các thời điểm lấy mẫu khác nhau của ion kim loại sau khi hấp phụ bởi cột vật liệu; C_0 là nồng độ ban đầu của kim loại) và trục hoành là thể tích dung dịch đã chảy qua cột vật liệu ở các thời điểm khác nhau.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc trưng của vật liệu SBC-400-10S

Kết quả phân tích thành phân hóa cho thầy bùn thải mỏ sắt Bản Cuôn có chứa hàm lượng cao Fe₂O₃ (20,37%), SiO₂ (43,67%) và Al₂O₃ (21,73%)...(Bảng 1). Chính vì thế mà mẫu bùn thải mỏ sắt khu vực nghiên cứu có khả năng chứa nhiều khoáng vật có khả năng hấp phụ các kim loại nặng như goethit và kaolinit (Bảng 1).

Thành phần khoáng vật của vật liệu SBC-400-10S (Bảng 2) bao gồm kaolinit (7%), hematit (7%), goethit (1%), illit (3%)... Đây là những khoáng vật có khả năng hấp phụ kim loại nặng [11, 12, 13, 14] (Bảng 2).

Từ kết quả bảng 2 ta thấy có sự khác nhau về thành phần khoáng vật của mẫu nguyên khai và mẫu SBC-400-10S. Sư thay đổi về thành phần khoáng vật giữa 2 mẫu này là do sự pha trộn 10% thủy tinh lỏng trong mẫu SBC-400-10S. Ngoài ra, nguyên nhân của sự khác nhau này còn do trong quá trình nung và pha trôn với 10% thủy tinh lỏng, một phần goethit-FeO(OH) bị phá huỷ và goethit chuyển dần sang dạng oxyt-Fe₂O₃ hematit. Kaolinit khi bi nung cũng xảy ra hiện tượng tương tự, mất nước hấp phụ ở nhiệt độ thấp, tính chất của khoáng vật chưa thay đổi nhưng nếu nung đến 450-600°C quá trình mất nước cấu trúc sẽ xảy ra và tinh thể khoáng vật sẽ bị phá huỷ, vật chất chuyển sang trang thái vô đinh hình và có đô hoat tính nhất định đối với từng thành phần hoá học riêng biệt. Tương tư với các khoáng vật khác.

Mẫu SBC-400-10S có diện tích bề mặt riêng và mật độ điện tích tương đối cao, lần lượt là 39,4 m²/g và 91mmol_{c(-)}/kg. Giá trị này cũng cho thấy khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu.

3.2. Hiệu suất xử lý kim loại của vật liệu SBC-400-10S

Sơ đồ diễn biến khả năng hấp phụ kim loại Mn, Zn, Cd, Pb và As trong thí nghiệm hấp phụ dạng cột của vật liệu SBC-400-10S được thể hiện trong hình 2 với đường xu thế hiệu suất hấp phụ (H%) giảm dần của ion kim loại và đường xu thế dung lượng hấp phụ (C_e/C_0) tăng dần theo thời gian của vật liệu SBC-400-10S (Hình 2).



Bảng 1. Thành phần hóa học của bùn thải mỏ sắt thuộc tỉnh Bắc Kạn

Bảng 2. Thành phần khoáng vật của vật liệu nguyên khai và biến tính

Hình 2. Hiệu suất xử lý kim loại của vật liệu SBC-400-10S.

Hiệu suất xử lý Mn, Zn, Cd, Pb và As của vật liệu SBC-400-10S trong 25 ngày thí nghiệm dao đông trong khoảng 27,9 - 97,6; 73,9 - 97,4; 51,0 - 53,0; 96,4 - 98,2; 77,5 - 83,3% và đường cong Ce/Co tương ứng là 0,02 - 0,62; 0,03 -0,21; 0,47 - 0,49; 0,02 - 0,04; 0,23 - 0,15. Kết quả nghiên cứu cho thấy sau 25 ngày thí nghiệm vật liệu vật chưa đạt đến trạng thái bão hòa (Hình 2). Hiệu suất xử lý Mn của hạt vật liệu trong thí nghiệm hấp phụ dạng cột giảm dần theo thời gian. Sau 5 ngày thí nghiệm, hạt vật liệu có hiệu suất hấp phụ cao (97,6-85,8%) (Hình 2); sau 25 ngày giảm xuống còn 27,9% với thể tích dung dịch chứa Mn chảy qua hạt vật liệu SBC-400-10S là 72 lít và tổng dung lượng hấp phụ Mn là 88.960 mg/kg. Hiệu suất xử lý Zn cũng giảm từ 97,4% xuống còn 73,9% sau khi kết thúc thí nghiệm. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý Cd và Pb của vật liệu tương đối ốn định và hiệu suất xử lý As có xu hướng tăng nhẹ trong quá trình thí nghiệm (Hình 2). Tổng dung lượng hấp phụ Zn, Cd, Pb và As của vật liệu sau 25 ngày thí nghiệm lần lượt 43.100, 2.650, 193.700 và 8.380mg/kg.

Giá trị pH của dung dịch dao động trong khoảng 6,79 - 7,86. Kết quả đo pH của nồng độ ban đầu C_0 của kim loại cho thí nghiệm hấp phụ dang côt được điều chỉnh ở mức 7 tượng ứng với nước trực tiếp tại khu chế biến, nhưng dau đó pH tăng lên 7,86 khi bắt đầu thí nghiệm. Nguyên nhân của sư tăng pH này là do thủy tinh lỏng (Na₂SiO₃) là muối của axit yếu với bazo mạnh bị thủy phân trong nước tạo ra môi trường bazơ trên bề mặt hạt hấp phụ làm kết tủa các ion kim loại nặng. Sau đó, các nhóm chức hydroxyl (OH⁻) một phần giảm đi do rửa trôi, phần khác do hấp phụ các ion kim loai trên bề mặt hạt vật liệu [11, 12, 13]. Số lượng các phần tử Na₂SiO₃ trên bề mặt hạt hấp phụ giảm dần và là nguyên nhân khiến pH giảm dần theo thời gian. Kết quả cũng cho thấy hấp phụ ion kim loại trong thí nghiệm hấp phụ dạng cột của hạt vật liệu cao và chiếm các vị trí hấp phụ trên bề mặt hạt vật liệu SBC-400-10S khiến khả năng hấp phụ của hạt vật liệu này giảm dần theo thời gian, tương ứng tổng thể tích dung dịch ion kim loại tăng dần. Ngoài ra, sự chiếm giữ các vị trí trên bề mặt hạt vật liệu cũng có nghĩa làm tăng dần các ion kim loại trên bề mặt hạt vật liệu và đây cũng là nguyên nhân khiến pH giảm dần theo thời gian và đạt ở mức pH là 6,79 sau 25 ngày thí nghiệm.

3.3. Khả năng hấp phụ kim loại nặng trong nước của vật liệu SBC2-400-10S

Nghiên cứu cho thấy đối với kim loại Mn sau 3 giờ thí nghiệm hấp phụ thì hàm lượng Mn nước đầu ra đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột A và sau 1 ngày đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B (Hình 3). Hàm lượng Zn trong nước chảy qua vật liệu hấp phụ dao động trong khoảng 0,16 -1,58 mg/l sau 25 ngày hấp phụ đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột A và B (Hình 3). Kết quả trên cũng đồng thời cho thấy vật liệu hấp phụ vẫn chưa đat đến trang thái bão hòa Zn sau 25 ngày thí nghiệm. Hàm lượng Cd, Pb và As trong nước đầu ra trong thí nghiệm hấp phụ lần lượt dao động trong khoảng 0,24 - 0,25; 0,37 -0,73 và 0,23 - 0,17 mg/l sau 25 ngày. Đối sánh với hàm lượng kim loại trong nước đầu vào cho thầy vật liệu SBC2-400-10S có tiểm năng xử lý các kim loại này trong nước, đặc biệt là Pb. Tuy nhiên hàm lượng kim loại trong nước đầu ra cao hơn QCVN 40:2011/BTNMT cột B (Hình 3). Vì vậy, để nước đầu ra đạt giới hạn cho phép cần phải tăng thêm khối lượng vật liêu hấp phụ, nghiên cứu điều kiện tối ưu nhằm tăng khả năng hập phụ hoặc kết hợp với công nghệ xử lý khác.



Hình 3. Khả năng hấp phụ kim loại của vật liệu SBC-400-10S theo thời gian.

4. Kết luận

Vật liệu SBC-400-10S chế tạo từ bùn thải mỏ chế biến sắt khu vực tỉnh Bắc Kạn có khả năng hấp phụ kim loại Mn, Zn, Cd, Pb và As với nồng độ ban đầu tương ứng là 20; 6; 0,5; 20 và 1,0 mg/l và hiệu suất xử lý tương ứng trong 25 ngày thí nghiệm là 27,9 - 97,6; 73,9 - 97,4; 51,0 - 53,0; 96,4 - 98,2 và 77,5 - 83,3%. Hiệu suất xử lý Cd, Pb và As tương đối ổn định trong quá trình thí nghiệm; tuy nhiên hiệu suất xử lý Mn giảm đi nhanh. Hàm lượng Zn trong nước đầu ra đạt QCVN 40:2011/BTNMT; tuy nhiên hàm lượng Pb, As, Cd và Mn trong nước cao hơn giới hạn cho phép.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ Đề tài KHCN-TB.02C/13-18 thuộc Chương trình Khoa học và Công nghệ trọng điểm cấp Nhà nước giai đoạn 2013-2018 "Khoa học và Công nghệ phục vụ phát triển bền vững vùng Tây Bắc". Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ cần thiết đó.

Tài liệu tham khảo

- I.M. Shahidul, M. Tanaka, Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis, Marine Pollution Bulletin 48 (2004) 624.
- [2] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal irons from wastewaters: A review, J. Environ. Manage 92 (2011) 407.
- [3] L.Moreno, I. Nenetnieks. Long-term environmental impact of tailing deposits, Hydromatallurgy 83 (2006) 176.
- [4] J.A. Plant, R. Raiswell, "Principles of environmental geochemistry", Applied environmental geochemistry, Academic Press, London, (1983) 1 - 39.

- [5] M. Abhijit, D.G. Sunando, K.B. Jayant, D. Sirshendu, Adsorption of arsenite using natural laterite as adsorbent, Sep. Purif. Technol, 55 (2007) 350.
- [6] R. Petrus, J.K. Warcho, Heavy metal removal by clinoptilolite - An equilibrium study in multi-component systems, Water Res. 39 (5) (2005) 819.
- [7] K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects 277 (2006) 191.
- [8] F.S. Zhang, H. Itoh, Iron oxide-loaded slag for arsenic removal from aqueous system, Chemosphere 60 (3) (2005) 319.
- [9] Nguyễn Trung Minh, Nghiên cứu chế tạo sản phẩm hấp phụ trên cơ sở nguyên liệu khoáng tự nhiên bazan, đá ong, đất sét để xử lý nước thải ô nhiễm kim loại nặng và asen, Đề tài Cấp nhà nước, KC02.25/06-10.
- [10] Trịnh Lê Hùng, Phương pháp phân tích thành phần chính trong xác định sự phân bố khoáng vật sét, oxit sắt bằng tư liệu ảnh vệ tinh LANDSAT, Tạp chí Khoa học ĐHSP TPHCM, 2013.
- [11] D. Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Press, 1997.
- [12] D.L. Sparks, Environmental Soil Chemistry, Second Edition, Academic Press, 2003.
- [13] M.E. Essington, Soil and water chemistry, CRC Press, 2004.
- [14] Chen, Li, Kinetic study on removal of copper (II) using goethite and hematite nanophotocatalysts, Journal of Colloid and Interface Science 347 (2010) 277.

The Potential of Modified Iron Mine Drainage Sludge for Treatment of Water Contaminated with Heavy Metals

Le Sy Chinh¹, Mai Trong Nhuan², Nguyen Xuan Hai², Nguyen Thi Hai², Dang Ngoc Thang², Nguyen Tai Giang², Tran Dang Quy², Nguyen Thi Hoang Ha²

> ¹Hong Duc University, 565 Quang Trung, Thanh Hoa, Vietnam ²VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam

Abstract: This study was conducted to assess the metal treatment of iron drainage sludge from Bac Kan province which was modified by addition of 10% sodium silicate solution and heating at 400° C in 3 hours. In the 25-day-experiment, aqueous solutions were prepared similar to wastewater

from a lead - zinc processing mine in Bac Kan province with the initial concentrations of Mn, Pb, Zn, Cd and As of 20, 20, 6, 1 and 0.5 mg/l, respectively. The results showed that the removal efficiency of Mn, Zn, Cd, Pb and As varied within 27.9 - 97.6, 73.9 - 97.4, 51.0 - 53.0, 96.4 - 98.2 and 77.5 - 83.3%, respectively. The concentrations of Pb, As, Cd and Mn in outlet water were higher than those in national technical regulation on industrial wastewater QCVN 40:2011/BTNMT. The results of this study indicated the need for a combination with other technologies for treatment of wastewater with high initial concentrations of heavy metals.

Keywords: Mine drainage sludge, sorption, heavy metals, lead - zinc mine, iron mine, wastewater.