

NÂNG CAO HIỆU QUẢ CỦA PHƯƠNG PHÁP TUYỂN NỔI ĐỂ THU HỒI KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC THẢI BẰNG TINH DẦU THÔNG

IMPROVING THE EFFICIENCY OF FLOTATION TO RECOVER HEAVY METAL IN WASTE WATER BY USING PINE (TREE) OIL

Lê Thị Xuân Thùy, Lê Phước Cường

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; ltxthuy@dut.udn.vn, lpcuong@dut.udn.vn

Tóm tắt - Nghiên cứu này được thực hiện nhằm nâng cao hiệu quả của phương pháp tuyển nổi để thu hồi kim loại nặng trong nước thải. Đã có nhiều giải pháp được đưa ra nhằm loại bỏ kim loại nặng trong nước thải trước khi thải ra môi trường như xử lý bằng phương pháp sinh học, hóa lý và phương pháp hóa học. Tuy nhiên, do giá thành không hợp lý và hiệu quả xử lý chưa cao nên gặp nhiều khó khăn trong việc chọn lựa phương pháp. Trong phương pháp này nhóm tác giả tiến hành hấp phụ kim loại nặng trên dung dịch than hoạt tính kết hợp tuyển nổi. Chất tạo bọt có vai trò rất quan trọng trong phương pháp tuyển nổi, và trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành các thí nghiệm để nghiên cứu tìm ra loại hóa chất tạo bọt tối ưu là tinh dầu thông và CH_3COOH . Kết quả cho thấy tinh dầu thông có hiệu suất cao nhất, chi phí rẻ, và quan trọng nhất là hoàn toàn không nguy hại đến con người, môi trường.

Từ khóa - kim loại nặng; tuyển nổi; chất tạo bọt; tinh dầu thông; CH_3COOH (axit axetic).

Abstract - This study is conducted to improve the efficiency of flotation for recovery of heavy metals from waste water. Many methods are designed to remove heavy metals from wastewater before discharging them into the environment such as treated with biological methods, treated with chemical and physical methods or treated with chemical methods. But due to high cost and low efficiency, it is difficult to select an appropriate method. In this study, we use the method of heavy metal absorption on activated carbon solution combined with flotation. Foaming agent plays an important role in flotation. Therefore, we have conducted experiments to find out an optimal foam forming chemical – that is pine oil and CH_3COOH (acetic acid). Research results show that pine (tree) oil has the highest performance, lowest cost, and is absolutely harmless to humans and the environment.

Key words - heavy metals; flotation; foaming agent; pine (tree) oil; CH_3COOH (acetic acid).

1. Đặt vấn đề

Tình trạng ô nhiễm kim loại nặng trong nước là vấn đề nan giải đã và đang được các nhà khoa học quan tâm. Nguyên nhân chủ yếu gây ô nhiễm kim loại nặng là quá trình xả nước thải công nghiệp và khí thải độc hại chưa qua xử lý hoặc xử lý không đạt yêu cầu vào nguồn tiếp nhận. Ví dụ, cadimi (Cd) có nguồn gốc từ nước thải công nghiệp, từ hoạt động khai thác quặng crôm, mạ kim loại, công nghiệp than, dầu mỏ; Hg trong khai thác khoáng sản (đào, đãi vàng), thuốc trừ sâu.

Hàm lượng kim loại nặng trong môi trường ngày càng tăng là nguyên nhân gây nhiễm độc đối với đất, không khí và nước. Việc loại trừ các thành phần chứa kim loại nặng độc ra khỏi các nguồn nước, đặc biệt là nước thải công nghiệp là mục tiêu môi trường quan trọng bậc nhất phải giải quyết hiện nay.

Đã có nhiều giải pháp được đưa ra nhằm loại bỏ kim loại nặng trong nước thải trước khi thải ra môi trường như xử lý bằng phương pháp sinh học, hóa lý... Trong đó, phương pháp hóa – lý với những ưu thế không thể phủ nhận như chi phí chấp nhận được và hiệu suất xử lý cao nên được các nhà khoa học bắt đầu nghiên cứu sử dụng. Gần đây, nhóm tác giả đã báo cáo kết quả của phương pháp hấp phụ kết hợp phương pháp tuyển nổi để xử lý nước thải ô nhiễm kim loại nặng sử dụng than hoạt tính và axit gamma-polyglutamic [1]. Khả năng xử lý của phương pháp hấp phụ kết hợp tuyển nổi này cao, tuy nhiên do giá thành của axit gamma-polyglutamic (vật liệu tạo bọt) cao và nguồn cung cấp chủ yếu từ nước ngoài nên việc áp dụng phương pháp này vào Việt Nam để xử lý nước gặp nhiều khó khăn. Vì vậy, việc tìm kiếm vật liệu tuyển nổi tạo bọt thích hợp với phương pháp tuyển nổi và phù hợp với điều kiện của Việt Nam nhằm nâng cao hiệu quả xử lý và thu hồi kim loại nặng trong nước thải là vấn đề rất cần thiết.

“Dầu thông” là một tinh dầu thu được từ chưng cất hơi lá kim, cành non và quả non của một số loài thông, cụ thể là từ loài *Pinus sylvestris*. Về mặt hóa học, dầu thông bao gồm chủ yếu là các rượu tecpen vòng. Nó cũng có thể chứa các hydrocacbon, ete và este tecpen. Thành phần chính xác phụ thuộc vào các yếu tố khác nhau, như chủng loại thông nào hay loại nguyên liệu (lá kim, cành non hay quả) đầu vào. Trong công nghiệp, dầu thông được dùng trong tách chiết kim loại ra khỏi quặng. Thêm vào đó, dầu thông có độ độc tính tương đối thấp đối với con người, độ ăn mòn thấp và độ tồn lưu hạn chế [2-3]. Việc nghiên cứu áp dụng dầu thông vào phương pháp tuyển nổi để thu hồi than hoạt tính có kích thước nhỏ cũng như kim loại nặng trong nước vẫn chưa được báo cáo.

Ở nghiên cứu này, nhóm tác giả đã sử dụng dầu thông như vật liệu tạo bọt để thu hồi kim loại nặng trong nước và thu được kết quả xử lý cao trong thời gian ngắn.

2. Mục tiêu, đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Mục tiêu nghiên cứu

2.1.1. Mục tiêu tổng quát

Nâng cao hiệu quả của phương pháp tuyển nổi để thu hồi kim loại nặng trong nước thải.

2.1.2. Mục tiêu cụ thể

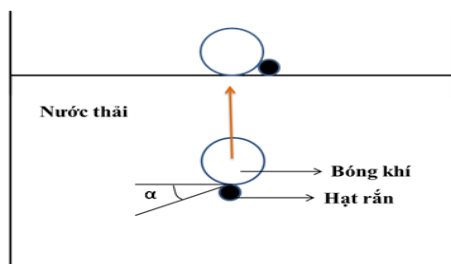
Tối ưu hóa các thông số ảnh hưởng đến quá trình tuyển nổi bao gồm: loại hóa chất tạo bọt, thời gian tuyển nổi, lưu lượng khí cấp, lượng hóa chất tạo bọt.

2.2. Mô hình tuyển nổi

2.2.1. Nguyên tắc

Phương pháp tuyển nổi được thực hiện bằng cách sục không khí vào nước bẩn. Ở nghiên cứu này, nước bẩn nhân

tạo được sử dụng là nước chứa than hoạt tính có kích thước nhỏ hơn 50 μm . Khi đó các bọt khí sẽ kết dính với các hạt bẩn (hạt than hoạt tính) và kéo chúng nổi lên bề mặt. Bằng cách vớt bọt trên bề mặt, ta có thể thu hồi được các chất bẩn của nước thải.



Hình 1. Sự kết dính của hạt rắn và bóng khí trong tuyển nổi

2.2.2. Thí nghiệm

a. Thu hồi than hoạt tính

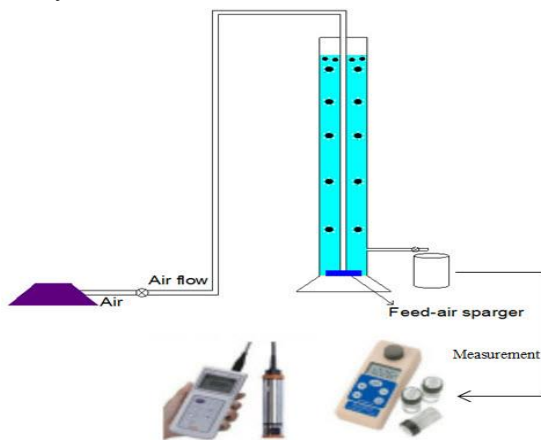
- Chuẩn bị 10 lít nước chứa than hoạt tính (THT) với nồng độ 300 mg/l.

- Lấy 300 ml nước chứa THT cho vào ống tuyển nổi (cao 60 cm, đường kính trong 4 cm), sau đó cho tinh dầu thông và CH_3COOH với tác dụng là chất tạo bọt vào dung dịch trên.

- Sục không khí vào ống tuyển nổi với lưu lượng 3 l/phút trong thời gian 30 phút.

- Thu hồi nước trong ống tuyển nổi bằng cách mở van đặt dưới đáy ống.

- Dùng thiết bị MLSS và máy EUTECH INSTRUMENTS Turbidimeter TN-100 để đo lượng than hoạt tính còn sót lại trong dung dịch để từ đó tính toán hiệu suất xử lý của mô hình.



Hình 2. Mô hình tuyển nổi sử dụng

Hiệu suất xử lý được tính toán như công thức (1).

$$H (\%) = (C_t - C_s) \cdot 100 / C_t \quad (1)$$

Trong đó: H là hiệu suất xử lý (%); C_t là nồng độ than hoạt tính trong dung dịch trước khi tuyển nổi (mg/l); C_s là nồng độ than hoạt tính sau khi tuyển nổi (mg/l).

Ở phần thí nghiệm này, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát ở các điều kiện khác nhau về: loại hóa chất tạo bọt, thời gian tuyển nổi, lưu lượng khí cấp, lượng hóa chất tạo bọt. Trong đó, nhóm tác giả chọn 7 loại hóa chất có khả năng tạo bọt để khảo sát: đậu bắp, Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , PGA,

CH_3COOH , tinh dầu thông. Ở mỗi điều kiện thí nghiệm thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, các giá trị khác cố định.

b. Thu hồi kim loại nặng

- Chuẩn bị 10 lít nước bẩn kim loại nặng (As, Cd, Cr, Cu, Pb) với nồng độ 1 mg/l.

- Cho 25 g than hoạt tính (kích thước than hoạt tính 50 μm) vào 10 lít nước bẩn, khuấy đều.

- Lấy 300 ml nước bẩn trên (nồng độ THT là 300 mg/l) cho vào ống tuyển nổi (cao 60 cm, đường kính trong 4 cm), sau đó cho tinh dầu thông và CH_3COOH với tác dụng là chất tạo bọt vào dung dịch trên.

- Sục không khí vào ống tuyển nổi với lưu lượng 3 l/phút trong thời gian 30 phút.

- Thu hồi nước trong ống tuyển nổi bằng cách mở van đặt dưới đáy ống.

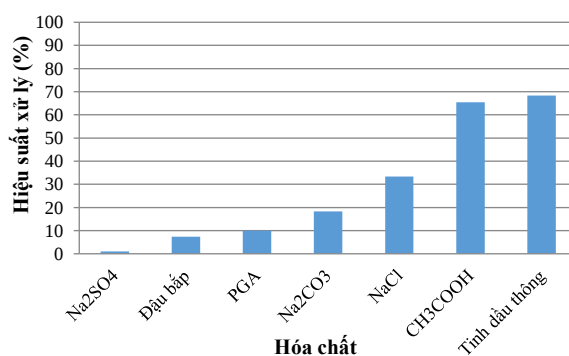
- Dùng thiết bị máy quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS 800 để đo hàm lượng kim loại nặng (As, Cd, Cr, Cu, Pb) trong dung dịch để từ đó tính toán hiệu suất xử lý của mô hình.



Hình 3. Máy quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS 800

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Loại hóa chất tạo bọt



Hình 4. Ảnh hưởng của hóa chất tạo bọt đến hiệu suất xử lý

Tiến hành thí nghiệm với các hóa chất tạo bọt như đậu bắp, Na_2SO_4 , NaCl , Na_2CO_3 , PGA, CH_3COOH và tinh dầu thông. Nồng độ mỗi hóa chất là 10 M. Thời gian tuyển nổi là 30 phút. Lưu lượng khí cấp là 3 l/phút.

Qua quá trình thực hiện tuyển nổi với hóa chất là dung dịch đậu bắp và Na_2SO_4 , bọt khí tạo ra có kích thước lớn nên hiệu suất thấp (không quá 10%). Với dung dịch Na_2CO_3 , NaCl đều là hóa chất cho quy trình sản xuất xả phòng và bọt khí hình thành còn lớn nên hiệu suất lần lượt

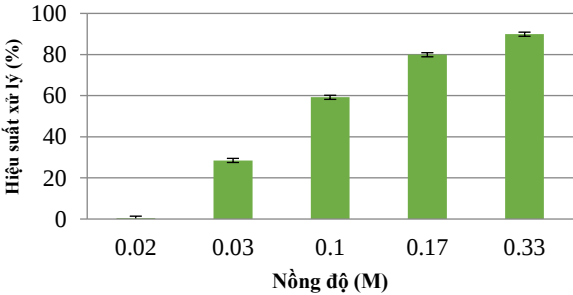
là 18,4% và 36%. Dung dịch CH_3COOH có khả năng tạo bọt tốt nhưng lượng cặn nhỏ vẫn còn dưới đáy nên hiệu suất xử lý chỉ đạt 67%. Đối với tinh dầu thông, khả năng tạo bọt tốt, bọt khí tạo ra nhiều và mịn, than hoạt tính trong nước bắn nhanh chóng vón thành viên và nằm ở khoảng giữa của ống tuyển nổi nên hiệu suất xử lý cao (68,4%).

Xuất phát từ kết quả tạo bọt tốt của CH_3COOH và tinh dầu thông, bên cạnh việc khảo sát khả năng tạo bọt của các hóa chất nêu trên thì nhóm tác giả còn thí nghiệm khả năng tạo bọt của CH_3COOH kết hợp với tinh dầu thông, kết quả thu được với hiệu suất xử lý đạt 100%. Từ kết quả đó, nhóm tác giả đã chọn hỗn hợp CH_3COOH và tinh dầu thông để áp dụng vào phương pháp tuyển nổi trong nghiên cứu này. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ chất tạo bọt, ảnh hưởng của than hoạt tính và nồng độ kim loại nặng đến khả năng hấp phụ cũng được trình bày cụ thể trong nghiên cứu này.

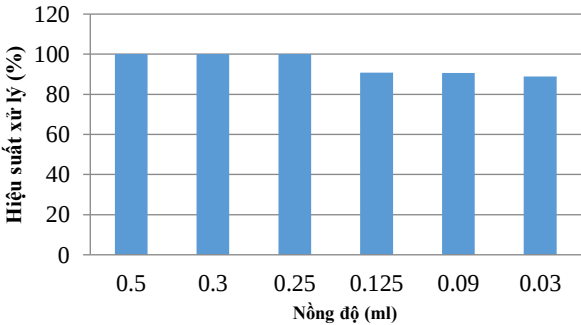
3.2. Ảnh hưởng của nồng độ hóa chất đến khả năng tạo bọt

Qua Hình 5 nhóm tác giả nhận thấy, ở nồng độ 0,02 M, khả năng tạo bọt thấp dẫn đến hiệu suất quá thấp nên không đạt yêu cầu.

Tuy hiệu suất xử lý của CH_3COOH 0,17 M và 0,33 M là tốt nhất nhưng nhóm tác giả chọn nồng độ của CH_3COOH là 0,1 M do CH_3COOH là axit, vì vậy nước đầu ra sau quá trình tuyển nổi có nồng độ axit cao ($\text{pH} < 7$) sẽ dẫn đến tốn kém chi phí, công sức và thời gian để trung hòa trước khi thải ra môi trường.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ CH_3COOH đến hiệu suất xử lý

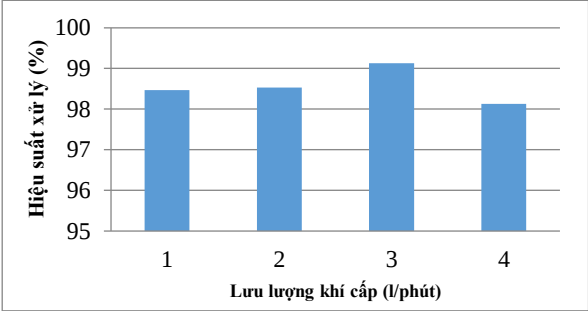


Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ tinh dầu thông nguyên chất đến hiệu suất xử lý

Qua kết quả ở Hình 6 ta nhận thấy, tinh dầu thông ở giá trị nồng độ 0,25 ml, 0,3 ml và 0,5 ml có hiệu suất xử lý đạt gần 100%. Tuy nhiên, nhóm tác giả chọn nồng độ 0,25 ml vì ở nồng độ này hiệu suất đã tối ưu và giúp giảm chi phí hóa chất. Như vậy, với 0,25 ml tinh dầu thông kết hợp với 3 ml CH_3COOH 0,1 M thì lượng nước lấy ra sau quá trình tuyển nổi có nồng độ đục bằng 0 mg/l từ 300 mg/l ban đầu.

3.3. Ảnh hưởng lưu lượng khí cấp đến việc thu hồi than hoạt tính

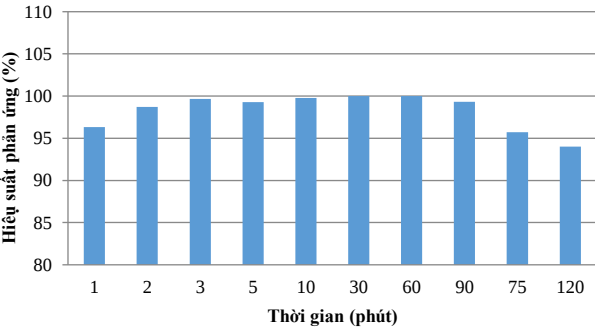
Theo kết quả ở Hình 7, ta thấy khi tăng lưu lượng khí cấp từ 1 l/phút lên 4 l/phút thì độ đục từ 300 mg/l hạ xuống còn 0 mg/l. Tuy nhiên, ở lưu lượng 3 l/phút, khả năng tạo bọt và lượng than hoạt tính thu hồi ở thành ống là tốt nhất nên nhóm tác giả chọn lượng khí là 3 l/phút. Khi tăng lưu lượng khí cấp lên 5 l/phút, do lượng bọt tạo ra quá nhiều nên có hiện tượng tràn bọt lên trên thành ống, vì vậy nhóm tác giả chỉ giới hạn tối đa ở lưu lượng khí cấp 4 l/phút.



Hình 7. Ảnh hưởng của lưu lượng khí đến hiệu suất xử lý

3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến hóa chất tạo bọt

Sau các khoảng thời gian chạy tuyển nổi với những thông số cố định (hóa chất, lưu lượng khí, nồng độ, áp suất), nồng độ than hoạt tính được đo bằng máy đo độ đục MLSS SS-10F là 0 mg/l.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất

Ta có thể nhận thấy thời gian càng tăng thì hiệu suất xử lý cũng tăng theo cho đến 30 phút. Từ 60 phút trở đi hiệu suất xử lý giảm dần (Hình 8) do các hạt than keo tụ bị vỡ ra, làm độ đục tăng lên. Vì vậy, nhóm tác giả chọn thời gian tối ưu để xử lý là 30 phút.

3.5. Kết quả thu hồi kim loại nặng

Sau quá trình tuyển nổi, tiến hành đo hàm lượng kim loại nặng trong lượng nước thu được, kết quả như Bảng 1:

Bảng 1. Nồng độ kim loại nặng trong quá trình tuyển nổi

Nguyên tố	Nồng độ kim loại nặng [mg/l]				
	Trước phản ứng	Sau 30 phút	Sau 60 phút	Sau 90 phút	QCVN 40:2011/ BTNMT Cột B
As	1	0,088	0,061	0,052	0,1
Cd	1	0,075	0,057	0,025	0,1
Cu	1	0,07	0,054	0,042	2
Cr	1	0,027	0,066	0,049	0,1
Pb	1	0,311	0,141	0,148	0,5

Ghi chú:

- pH: Phân tích theo TCVN 6492:2011;
- As: Phân tích theo TCVN 6626:2000;
- Cd, Cu, Pb, Cr: Phân tích theo SMEWW 3113B:2012.

Qua kết quả phân tích, ta nhận thấy hàm lượng kim loại nặng từ 1 mg/l đã được hấp phụ vào than hoạt tính hạt nhỏ với kích thước 50 μm và đã được tuyển nổi, tách ra khỏi nước thải. Nồng độ của hầu hết các kim loại nặng trong nước thải đầu ra đều đạt cột B theo QCVN 40:2011/BTNMT.

4. Kết luận

Than hoạt tính có kích thước lớn có khả năng hấp phụ kém nhưng dễ dàng được thu hồi sau khi xử lý nước bằng phương pháp lắng tụ. Ngược lại, hạt than hoạt tính có kích thước nhỏ có khả năng hấp phụ rất tốt nhưng việc thu hồi chúng vẫn đang là một vấn đề nan giải đối với các nhà khoa học. Vì vậy, việc kết hợp giữa quá trình hấp phụ dùng than có kích thước nhỏ và tuyển nổi để thu hồi kim loại nặng là một phương pháp mới, đáng được chú ý và phát huy. Từ khái niệm của “hóa học xanh”, hầu hết các phương pháp

thu hồi hay tách loại kim loại đều phải thỏa mãn với hai tiêu chí chính, đó là những công nghệ ít gây sức ép, ảnh hưởng xấu đến môi trường và sử dụng ít hóa chất cũng như ít năng lượng hơn. Việc tìm ra tinh dầu thông - hóa chất tuyển nổi đạt hiệu suất cao trong xử lý nước là một nghiên cứu mới rất triển vọng cho tương lai, có thể được áp dụng rộng rãi vào lĩnh vực xử lý nước thải hiện nay. Và đặc biệt, việc kết hợp tinh dầu thông với CH_3COOH trong phương pháp tuyển nổi là phát hiện mới của nhóm nghiên cứu, đáng được quan tâm và phát triển.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Thị Xuân Thủy, Lê Phước Cường, “Nghiên cứu cải tiến kỹ thuật tuyển nổi sử dụng axit gamma-polyglutamic để tách than hoạt tính và ion chì trong nước”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, số 12 (73), 2013, trang 59-65.
- [2] Jinming Duan, Francis Wilson, Nigel Graham, Joo Hwa Tay, “Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions”, *Desalination*, 151, 2002, pp. 53-66.
- [3] Jyotsna Goel, Krishna Kadirvelu, Chitra Rajagopal, Vinod Kumar Garg, “Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies”, *Journal of Hazardous Materials B125*, 2005, pp. 211-220.

(BBT nhận bài: 21/08/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 06/10/2017)