

- Nước thải công nghiệp và nước thải trong quá trình xử lý rác là những nguyên nhân trực tiếp gây tích lũy Cd trong đất tùy theo mức độ khác nhau. Đối với vùng đất bị ảnh hưởng của nước rỉ rác, hàm lượng Cd trung bình tại các điểm dao động từ 0,45 - 0,59 mg/kg tuy chưa vượt QCVN nhưng đã cao hơn giá trị trung bình Cd nền cho nhóm đất xám Việt Nam là: 0,37 - 0,42mgCd/kg đất (Phạm Quang Hà, 2002). Đối với vùng đất bị ảnh hưởng của công nghiệp hóa chất, hàm lượng Cd có xu hướng tích lũy cao hơn đạt từ 0,61 - 2,29mgCd/kg đất, cá biệt đã có những điểm vượt quá QCVN cho phép đối với đất phục vụ cho sản xuất nông nghiệp.

- Tổng hợp kết quả nghiên cứu cho thấy cần phải có những giải pháp quản lý chặt chẽ ảnh hưởng của các nguồn chất thải, đặc biệt là nước thải công nghiệp đến sự tích lũy hàm lượng Cd trong đất, đảm bảo phát triển bền vững và bảo vệ môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Canadian Council of Minister of the Environment (CCME). *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols*. Mars 1997.
2. Daryl Stevens (2002), *Methods manual for Aciar project Lwr1/1998/119*, CSIRO land and water, Adelaide, Australia.
3. Phạm Quang Hà và nnk, 2004. *Nghiên cứu xây dựng chất lượng nền đất xám Việt Nam*. Hà Nội, 2004.
4. Hà Mạnh Thắng, 2006. *Cadimi trong một số loại đất chính và cây lương thực thực phẩm miền Bắc Việt Nam*. Tạp chí Khoa học đất số năm 2006.
5. Phạm Quang Hà (2002), *Nghiên cứu hàm lượng Cd và cảnh báo ô nhiễm trong một số loại đất của Việt Nam*, Tạp chí Khoa học đất số 16, NXB Nông nghiệp.

Người phản biện
PGS. TS. Nguyễn Văn Tuất

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP THU KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC THẢI CỦA XƠ DỪA HOẠT HÓA

Đỗ Thu Hà, Hà Mạnh Thắng, Nguyễn Thanh Hòa,
Phan Hữu Thành, Nguyễn Thị Thơm

SUMMARY

Research ability to Adsorb of heavy metal on modified coir fibres

Coir is a cheap material has a high ability to absorb heavy metals. The research results showed that in the single - pollutant environment where metals like Pb, Cu, Zn, Cd and As have the content of 5 mg/litre per each and an amount of activation coir put into to treat waste water is 5g/litre, the activated coir could absorb very well Pb, Cu, Zn and Cd. Specifically, the coir could absorb 99.46% of Pb; 80.06% of Cu; 77.82% of Cd and 61.22% of Zn; however, it absorbs very small amount of As (11.40%). At the same time, the pH of the sewage environment also increases by nearly 3 units. When increasing pollution concentration to 50 mg/litre, the Coir's efficiency of absorbing Pb, Cu, Zn and Cd is extremely reduced. The pH of the environment experiences very little change. In the assuming environment where pollutant mixture was 100 times higher than the allowed level in the Vietnamese standard (QCVN 24:2009), the coir could hardly absorb heavy metals, and the environment's pH would be changed very little, except for Cd (the pollutant concentration which is 100 times higher than the allowed level in the Vietnamese standard is just 1 mg/litre, so a replacement of Na in the coir structure occurs).

Keywords: heavy metal, absorb, pollution, coir...

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước thải của các ngành công nghiệp thuộc da, công nghiệp điện tử, công nghệ dệt nhuộm, khai thác mỏ... chứa nhiều các kim loại độc hại ảnh hưởng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái. Qua thời gian tích tụ trực tiếp hoặc gián tiếp mà nó được tích tụ vào cơ thể người và gây ra các bệnh loét da, viêm đường hô hấp, ung thư... Nhiều phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải đã được nghiên cứu. Trong đó việc sử dụng các phụ phẩm nông nghiệp trong việc xử lý nước thải được nghiên cứu nhiều vì chúng có các ưu điểm là giá thành rẻ, là vật liệu có thể tái tạo được và thành phần chính của chúng chứa các polymer dễ biến tính và có tính chất hấp thu hoặc trao đổi ion cao.

Xơ dừa chứa một hàm lượng đáng kể cellulose (43,44%), đây là một loại polyme tự nhiên được làm từ các đơn vị glucose với các nhóm hydroxyl sơ cấp và thứ cấp phổ biến. Xơ dừa cũng chứa 45,84% hàm lượng lignin, loại này có mạng lưới cấu trúc là methoxy và các nhóm hydroxyl tự do. Cả hai hợp chất này đều có khả năng hấp thụ các ion kim loại nặng.

Cơ chế hấp thụ các ion kim loại

Việc tăng hấp thụ các ion kim loại trong trường hợp của xơ dừa hoạt hóa, được tác giả S.R. Shukla, Roshan S. Pai, Amit D. Shendarkar (4) giải thích là do sự hình thành của nhóm axit cacboxylic nhờ có xử lý oxy hóa. Quá trình hoạt hóa sử dụng NaOH 0,1 M được tiến hành ở môi trường kiềm (pH =10,5) và do đó các nhóm carboxyl sẽ phản ứng với Na tạo ra dạng muối natri của chúng. Khi đưa xơ dừa đã hoạt hóa vào, các ion kim loại sẽ thế chỗ Na và các ion kim loại được giữ lại bởi các xơ

dừa đã được hoạt hóa, dựa trên cơ chế trao đổi ion được thể hiện như sau:



II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Vật liệu nghiên cứu

- Vật liệu hấp thu: Xơ dừa được thu mua tại cửa hàng bán dừa, khu chợ hoa quả đường Láng. Ngâm xơ dừa trong NaOH 1M trong 24 giờ, rửa sạch bằng nước cất đến khi nước trong, pH khoảng từ 6 - 7, sấy ở 105°C, trong 2 - 3 giờ, nghiền mịn qua lưới 0,5 mm

- Dung dịch nước thải nhân tạo gồm các kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cd, As) ở nồng độ 5 và 50 mg/lít ở dạng đơn lẻ và ở nồng độ giả định ô nhiễm gấp 100 lần QCVN cho phép (QCVN 24:2009) đối với mỗi kim loại ở dạng đơn lẻ và hỗn hợp được pha từ dung dịch chuẩn có nồng độ 1000 ppm của mỗi ion kim loại được cung cấp bởi hãng Merck.

(Lí do chọn 2 mức nồng độ 5 mg/kg và 50 mg/kg là: Ở mức nồng độ 5 mg/kg đối với tất cả các kim loại nặng thì đó là mức trong nước thải tự nhiên Cu và Zn chớm bị ô nhiễm theo QCVN 24:2009, với các nguyên tố Pb, As, Cd thì đó là ngưỡng ô nhiễm gấp 10 lần, 50 lần, 500 lần... Sau khi tăng nồng độ ô nhiễm lên 50 mg/kg thì khả năng hấp thụ giữa các nguyên tố sẽ thay đổi? So sánh khả năng hấp thụ các kim loại nặng ở các mức ô nhiễm khác nhau và giữa các kim loại ở cùng ngưỡng ô nhiễm).

Nghiên cứu khả năng hấp thụ kim loại nặng trong nước thải bằng vật liệu xơ dừa hoạt hóa với tỷ lệ 5g xơ dừa/1 lít nước thải nhân tạo, lắc 24 giờ để đạt đến trạng thái cân bằng về mặt trao đổi, sau đó lọc và xác định các kim loại Cu, Pb, Zn, Cd, As trong dịch bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử.

2. Phương pháp nghiên cứu

* Phương pháp xác định khả năng hấp thu kim loại nặng trong nước thải của vật liệu:

- Phân tích các chỉ tiêu: pH, Cu, Pb, Zn, Cd, As trong xơ dừa; trong mẫu nước thải ô nhiễm kim loại nặng trước và sau khi thí nghiệm (bằng máy quang phổ hấp thu nguyên tử).

- Số liệu phân tích được xử lý bằng chương trình thống kê thông dụng Excell.

* Đánh giá khả năng hấp thu kim loại nặng của từng vật liệu trên hiệu suất hấp thu và lượng hấp thu.

- Lượng Cu²⁺ hấp thu trong vật liệu được tính theo công thức:

$$q_a = \frac{(C_i - C_f)V}{m}$$

Trong đó: q_a là lượng Cu²⁺ hấp thu trong 1 đơn vị khối lượng vật liệu (mg/kg); C_i là nồng độ ban đầu đưa vào (mg/l) của dung dịch muối Cu²⁺ trước khi thí nghiệm; C_f là nồng độ ở trạng thái cân bằng trao đổi (mg/l) của Cu²⁺ trong dung dịch sau khi thí nghiệm; V là thể tích dung dịch muối Cu²⁺ (ml); và m là khối lượng vật liệu (g) sử dụng trong thí nghiệm.

- Hiệu suất hấp thu (% hấp thu) Cu²⁺ trong vật liệu được tính theo công thức:

$$q_a = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times 100$$

Trong đó: C_i là hàm lượng Cu²⁺ có trong dung dịch ban đầu (trước khi hấp thu) (mg/l); C_f là lượng Cu²⁺ có trong dung dịch sau hấp thu (mg/l)

Cách tính tương tự đối với các kim loại Pb, Zn, Cd, As khác

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Một số tính chất lý hóa học của xơ dừa nghiên cứu

Bảng 1. Một số tính chất hóa học của xơ dừa hoạt hóa

pH KCl	Cu	Pb	Zn	Cd	As
	mg/lít				
6,580	9,20	2,62	69,33	0,04	<LOD

Kết quả phân tích vật liệu cho thấy: Vật liệu có phản ứng trung tính. Các kim loại nặng đều tìm thấy ở nồng độ thấp trong vật liệu nghiên cứu và không tìm thấy As trong xơ dừa.

2. Khả năng hấp thu kim loại nặng trong nước thải của xơ dừa

2.1. Khả năng hấp thu kim loại nặng trong nước thải nhân tạo của xơ dừa

Bảng 2. Lượng hấp thu và hiệu suất hấp thu kim loại nặng của xơ dừa

Kim loại nặng hấp thu	Nồng độ ban đầu (mg/lít)	Nồng độ cân bằng (mg/lít)	Lượng hấp thu (mg/lít)	Hiệu suất hấp thu (%)
Cu	0	0	0	0
	5	1,00	4,00	80,06
	50	39,44	10,56	21,12
	200	200	0	0
	200 hỗn hợp	200	0	0
Pb	0	0,00	0,00	0
	5	0,03	4,97	99,46
	50	26,51	23,50	46,99
	50 hỗn hợp	46,55	3,45	6,91

Kim loại nặng hấp thu	Nồng độ ban đầu (mg/lít)	Nồng độ cân bằng (mg/lít)	Lượng hấp thu (mg/lít)	Hiệu suất hấp thu (%)
Zn	0	0,00	0,00	0
	5	1,94	3,06	61,22
	50	46,75	3,25	6,49
	300	285,54	14,46	4,82
	300 hỗn hợp	300,00	0,00	0,00
Cd	0	0,00	0,00	0
	1	0,04	0,96	96,40
	5	1,11	3,89	77,82
	50	47,08	2,93	5,85
	1 (hỗn hợp)	0,99	0,01	1,13
As	0	0	0	0
	5	4,43	0,57	11,4
	10	8,9	1,1	10,8
	50	47,4	2,6	5,2
	10 hỗn hợp	9,36	0,6	6,4

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Với 5g xơ dừa/1 lít nước thải nhân tạo ở cùng nồng độ 5 mg/lít đối với các kim loại Cu, Pb, Cd, Zn, As thì xơ dừa có khả năng hấp thu khá tốt các kim loại Cu, Pb, Cd, Zn; hấp thu As rất thấp hầu như không đáng kể. Cụ thể là xơ dừa có khả năng hấp thu Pb tốt nhất đạt 99,46% lượng Pb; 80,06% lượng Cu; 77,82% đối với Cd và 61,22% đối với Zn trong dung dịch. Lượng hấp thu tăng khi nồng độ ô nhiễm tăng từ 5 mg/lít lên 50 mg/lít (gấp 10 lần), với Cu lượng

hấp thu trên xơ dừa hoạt hóa tăng tương ứng là 4 mg/lít lên 10,56 mg/lít; với Pb lượng hấp thu từ 4,97 mg/lít đến 23,50 mg/lít, còn đối với Zn và Cd lượng hấp thu trên xơ dừa gần như là bão hòa ở nồng độ 5 mg/lít. Trong môi trường giả định ô nhiễm hỗn hợp các kim loại gấp 100 lần QCVN 24:2009 cho phép đối với thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp với lượng xơ dừa cho vào là 5 g/lít thì hầu như xơ dừa không thể hấp thu được các kim loại nặng (Kết quả bảng 2).

2.2. Sự thay đổi pH trong các môi trường nước thải

Bảng 3. pH trong dung dịch trước và sau khi xử lý bằng vật liệu

Stt	KHM	Cu	Pb	Zn	Cd	As
		5 mg/lít				
1	Nước thải nhân tạo trước xử lý	2,18	2,69	2,71	2,70	2,53
2	Nước thải nhân tạo sau xử lý xơ dừa	5,97	5,74	5,29	5,71	5,71
50 mg/lít						
1	Nước thải nhân tạo trước xử lý	1,76	1,59	1,75	1,77	1,70
2	Nước thải nhân tạo sau xử lý xơ dừa	1,79	1,81	1,82	1,79	1,79

Bảng 4. pH trong dung dịch (giả định ô nhiễm gấp 100 lần theo QCVN 24:2009) trước và sau khi xử lý bằng vật liệu

Stt	KHM	pH Dung dịch				
		Cu	Pb	Zn	Cd	As
		200 ppm	50 ppm	300 ppm	1,0 ppm	10 ppm
	Đơn Lẻ					
1	Nước thải nhân tạo trước xử lý	1,19	1,59	1,02	3,39	2,39
2	Nước thải nhân tạo sau xử lý xơ dừa	1,20	1,81	1,04	6,95	3,01
	Hỗn Hợp					
1	Nước thải nhân tạo trước xử lý	0,74				
2	Nước thải nhân tạo sau xử lý xơ dừa	0,73				

Các môi trường nước thải nhân tạo trước xử lý bằng xơ dừa ở nồng độ 5 mg/lít và 50 mg/lít với tất cả các kim loại đều có phản ứng rất chua. Khi đưa vật liệu xơ dừa vào với lượng 5g xơ dừa hoạt hóa (pH = 6,58)/ 1 lít nước thải thì ở nồng độ 5 mg/lít của các kim loại, do sự thế chỗ của các ion Na trên xơ dừa với các ion kim loại (Cu, Pb, Zn, Cd, As) mà ở thời điểm cân bằng, pH của môi trường đã tăng lên gần 3 đơn vị, còn ở nồng độ 50 mg/lít (tăng độ ô nhiễm gấp 10 lần) đối với từng kim loại đơn lẻ thì pH của môi trường nước thải ít có sự thay đổi. (bảng 3). Do đó đối với các kim loại như Cu, Zn khi tăng nồng độ lên 200 và 300 mg/lít (giả định ô nhiễm gấp 100 lần QCVN 24:2009 cho phép với các thông số trong nước thải) pH môi trường nước thải trước và sau xử lý bằng xơ dừa ít có sự thay đổi (bảng 4). Đối với Cd, nồng độ ô nhiễm gấp 100 lần QCVN 24:2009 là 1 mg/lít, do sự thế chỗ của các ion Na trên xơ dừa với ion Cd²⁺ đã làm thay đổi pH môi trường nước thải từ 3,39 lên 6,95. Còn môi trường nước thải ô nhiễm As (gấp 100 lần QCVN 24:2009) trước và sau xử lý xơ dừa có sự thay đổi pH không nhiều từ 2,39 đến 3,01.

Trong môi trường giả định ô nhiễm hỗn hợp các kim loại nặng (gấp 100 lần QCVN 24:2009) thì hầu như không có sự thay đổi về pH môi trường.

IV. KẾT LUẬN VÀ ĐỀ NGHỊ

1. Kết luận

- Trong môi trường ô nhiễm đơn lẻ các kim loại Pb, Cu, Zn, Cd và As ở nồng độ 5 mg/lít và lượng xơ dừa hoạt hóa đưa vào xử lý là 5g/lít nước thải, thì xơ dừa hoạt hóa có khả năng hấp thu khá tốt Pb, Cu, Zn và Cd. Khả năng hấp thu của xơ dừa đạt 99,46% đối với Pb; 80,06% lượng Cu; 77,82% đối với Cd và 61,22% đối với Zn, xơ dừa hấp thu kém As (11,40%). Đồng thời pH môi trường nước thải tăng gần 3 đơn vị.

- Tăng nồng độ ô nhiễm lên 50 mg/lít hiệu suất hấp thu Pb, Cu, Zn và Cd của xơ dừa giảm mạnh. pH môi trường ít có sự thay đổi.

- Trong môi trường giả định ô nhiễm hỗn hợp gấp 100 lần QCVN cho phép (QCVN 24:2009), xơ dừa hầu như không có khả năng hấp thu các kim loại nặng đồng thời pH môi trường ít có sự thay đổi, trừ Cd

(nồng độ ô nhiễm gấp 100 lần QCVN cho phép chỉ là 1 mg/lít nên có sự thế chỗ của Na trong cấu trúc của xơ dừa)

2. Đề nghị

Cần nghiên cứu thêm về khả năng hấp thu của xơ dừa hoạt hóa trong các môi trường hỗn hợp các kim loại khác nhau, ở các nồng độ khác nhau để áp dụng trong môi trường ô nhiễm thực tế các kim loại nặng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Thành Hưng và NNK (2008), *Nghiên cứu khả năng hấp thu và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính*, Tạp chí Phát triển khoa học và Công nghệ, tập 11, số 08 - 2008.
2. Nhan Hồng Quang (2009), *Xử lý nước thải mạ điện chromium bằng vật liệu*

biomas, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng - Số 3(32).2009

3. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi and C. Namasivayam, *Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith*, Separation and Purification Technology, Volume 70, Issue 3, 12 January 2010, Pages 329 - 337.
4. S.R. Shukla, Roshan S. Pai, Amit D. Shendarkar, *Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on modified coir fibres*, Separation and Purification Technology 47 (2006) 141 - 147.

Người phản biện

PGS. TS. Nguyễn Văn Tuất

NGHIÊN CỨU VÀ XÂY DỰNG QUY TRÌNH XỬ LÝ NGUỒN NƯỚC Ô NHIỄM DO CHẾ BIẾN TINH BỘT SẴN ĐỂ TÁI SỬ DỤNG TRONG SẢN XUẤT NÔNG NGHIỆP TẠI TỈNH KON TUM

Lê Thị Thủy, Nguyễn Trường Giang, Chu Bá Phúc

SUMMARY

Study and develop process for treatment of polluted water from cassava starch processing for reuse in agricultural production in Kon Tum province

Primary results of our study on the treatment process of polluted wastewater from cassava starch production showed that, wastewater after treatment process had lower index than standard of column B (without targets NH_4^+ and CN^-), it may suggest the following procedure: Preliminary treatment (discard mud and rubbish) → biological digest tank - biogas (additional preparations EM) → Biological leach field - degree I (water bamboo - *Cyperus involucreatus*) → Biological leach field - degree II (vetiver grass - *Vetiveria zizanioides*) → Ponds (water hyacinth plant - *Eichhornia crassipes*).

Wastewater from processing of cassava starch after treatment was evaluated on vegetable broccoli experiments, the result showed high - yield (theoretical yield reached 243.9 kg/360m²), which higher than 1. 6 times compared with control (150.3 kg/360m² when watered with normal water) reduced pests and disease, the soil also added nitrogen, phosphorus and potassium, but quality of vegetable maintained standards according to Decision No 99/2008/QĐ - BNN for targets NO_3^- .

Keywords: Cassava starch, agricultural, Kon Tum.