ẢNH HƯỞNG CỦA COMPOST VÀ CHẤT THẢI MỎ ĐỒNG TỚI SỰ HẤP PHỤ NIKEL VÀ CADIMI TRONG ĐẤT CHUA

Effect of Compost and Copper Mining Waste for Nikel and Cadimi Sorption in Acid Soils

Nguyễn Vân Trang[1], Antoine Karam[2]

[1]Trường Đại học Nông nghiệp Hà Nội, Việt Nam
[2]Trường Đại học Laval, Québec, Canada
Địa chỉ email tác giả liên lạc: *nvtrang@hua.edu.vn*

TÓM TẮT

Các vật liệu hữu vơ hay vô cơ có khả năng làm tăng cường khả năng cố định kim loại trong đất. Khả năng hấp phụ Ni và Cd của compost (phân hữu cơ ủ) từ than bùn và vỏ tôm và chất thải mỏ đồng và khả năng sử dụng 2 vật liệu này để xử lý Ni, Cd trong đất được xác định với các mẫu đất được trộn 10 và 30% chất hấp phụ. Mẫu đối chứng gồm một mẫu đất không trộn chất hấp phụ và một mẫu chứa 100% chất hấp phụ. Kết quả cho thấy, hàm lượng Ni, Cd được hấp phụ tỉ lệ thuận với hàm lượng chất hấp phụ được bổ sung vào đất. Lượng Ni bị hấp phụ dao động từ 5,77% ở mẫu đất đối chứng, 80,73 % và 20,4% ở mẫu bổ sung 30% CTC và RM. Kết quả tương ứng với Cd lần lượt là 25,25%; 90,2% và 31,9%. Thí nghiệm về phản hấp phụ được thực hiện với dung dịch Mehlich-3 giúp hiểu rõ hơn cơ chế cố định Ni và Cd trong các vật liệu. Kết quả thí nghiệm cho thấy cả compost và chất thải mỏ đồng đều có thể được sử dụng như các vật liệu hỗ trợ hấp phụ. Tuy nhiên, compost với thành phần chính là than bùn và bột vỏ tôm có khả năng hấp phụ cao hơn so với chất thải mỏ đồng chứa canxit.

Từ khóa: Cd, chất thải mỏ, compost, hấp phụ, Mehlich-3, Ni.

SUMMARY

Organic and inorganic amendments can enhance the soil properties for metals retention. The effect of a compost of peat and shrimp and a copper mining residue on the retention of Ni, Cd on acid soils was determined with soil samples received 10 and 30% of sorbent. The control sample were a soil sample without and 100% of sorbent. The results showed that the quantities of Ni, Cd fixed were proportional to the dose of sorbents applied. The quantities of Ni fixed varied from 5.77% in soil sample to 80.73% and 20.4% in samples with 30% CTC and RM. The quantities of Cd fixed are 25.25%; 90.2% and 31.9%, respectively. Desorption experiment was also conducted (with the solution of Mehlich-3) in order to understand the retention mechanism of Ni and Cd on the studied materials. The results showed that compost and copper mining waste both can enhance sorption capacity of soils. However, a compost enriched of peat and shrimps have greater sorption capacity than a copper mining residue containing calcite.

Key words: Cd, compost, desorption, Mehlich-3, mining residue, Ni.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Những nghiên cứu về khả năng hấp phụ kim loại bởi các vật liệu khác nhau rất phong phú. Kết quả của những nghiên cứu này rất có ích cho việc thiết kế xử lý các đất hoặc các dòng thải tích lũy kim loại nặng.

Trên thế giới, nhiều phương pháp như kết tủa hóa học, trao đổi ion, thẩm thấu ngược, điện ly hoặc hấp phụ bằng than hoạt tính đã được sử dụng để xử lý các dòng thải tích lũy niken (Hasar, 2003; Deschamps và cs.., 2006). Trong khi đó, sự hấp phụ kim loại bởi các vật liệu chứa can xit, bởi chất hữu cơ mùn hóa hay trên bởi bán sản phẩm của quá trình công nghiệp hóa vẫn chưa được chú ý nghiên cứu. Thực tế, các vật liệu này hoàn

Compost (phân hữu cơ ủ) thường được bón thêm vào đất nhằm cải thiện độ phì. Với hàm lượng chất hữu cơ được mùn hóa cao, compost có thể hấp phụ tốt các ion (De Conink, 2008).

Các chất thải mỏ, trái lại, được coi là chất thải rắn - một trong những vấn đề môi trường cần quan tâm xử lý. Tìm cách tận dụng loại chất thải này thay cho các chất ít thân thiện với môi trường trong các bài toán xử lý ô nhiễm là một việc làm cần thiết (Nguyen và cs.. (a) & (b), 2008).

Từ những lý do trên, nghiên cứu "*ảnh hưởng của compost và chất thải mỏ đồng tới sự hấp phụ niken trong đất*" đã được tiến hành (giả thiết sự bổ sung compost và chất thải mỏ có thể làm tăng khả năng cố định Ni, Cd trong đất cát hơi chua) nhằm mục tiêu đánh giá khả năng hấp phụ và giải hấp Ni, Cd của compost than bùn – bột tôm, chất thải mỏ đồng và tiềm năng hỗ trợ cố định Ni, Cd của các vật liệu này khi được bổ sung vào đất.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng

2.1.1. Đất

Đất cát hơi chua được lấy ở tỉnh Québec, Canada (pH = 6,1).

2.1.2. Chất hấp phụ (Bảng 1)

- Compost thương mại, sản xuất từ than bùn và bột tôm, được bán trên thị trường Québec, Canada (CTC).
- Chất thải mỏ đồng có chứa canxit (RM)
- Chất thải mỏ đồng có chứa canxit bổ sung 10% compost (RM+CTC).
- Hàm lượng Ni, Cd có sẵn trong đất và trong các vật liệu hấp phụ ở dạng vết (De Conink, 2008).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Khả năng hấp phụ

- Một gam đất được bổ sung 10 hoặc 30% chất hấp phụ. Mẫu đối chứng được thực hiện với đất không trộn chất hấp phụ (0% chất hấp phụ) hoặc chất hấp phụ không trộn với đất (100% chất hấp phụ).
- Hỗn hợp đất và chất hấp phụ được cân bằng với 30 ml dung dịch $CaCl_2$ 0,01 M chứa 100 mg/L Ni ($NiCl_2$) hoặc 100 mg/L Cd ($CdCl_2$) trong vòng một tuần ở nhiệt độ phòng. Mẫu được lắc 2 lần/ngày.
- Sau thời gian phản ứng, phần dung dịch được tách ra bằng cách ly tâm 2500 vòng/phút trong 5 phút và lọc qua giấy lọc (giấy lọc Whatman số 40).
- Hàm lượng Ni, Cd trong dung dịch được xác định bằng quang phổ hấp phụ nguyên tử (AAS).
- Lượng Ni, hấp phụ là hiệu của lượng Ni, Cd ban đầu trong dung dịch (100 ppm) và lượng Ni, Cd còn lại trong dung dịch cân bằng.
- Mỗi thí nghiệm được lặp lại 2 lần.

2.2.2. Sự giải hấp

Quá trình giải hấp được tiến hành với dung dịch Mehlich 3 (CH_3COOH (0,2 M) + NH_4NO_3 (0,25 N) + NH_4F (0,015 M) + HNO_3 (0,013 M) + EDTA (0,001 M)). Đây là dung dịch được sử dụng phổ biến ở Bắc Mỹ trong các thí nghiệm về sự giải hấp (chiết rút) các nguyên tố dạng dễ tiêu trong đất.

- Sau khi tách dung dịch để xác định lượng Ni, Cd hấp phụ, lượng dung dịch và kim loại dư được rửa bằng cách lắc với 30 ml dung dịch $CaCl_2$ trong 5 phút, ly tâm và đổ bỏ dung dịch.
- Thêm 30 ml dung dịch Mehlich-3 vào mẫu, lắc 30 phút rồi để yên 24h. Sau đó ly tâm với tốc độ 2500 vòng/phút và lọc lấy dịch trong.
- Lượng Ni, Cd bị giải hấp tương ứng với lượng Ni, Cd trong dung dịch.
- Các thí nghiệm giải hấp cũng được lặp lại 2 lần.
- Số liệu được tính toán bằng phần mềm Excel 2003.

Bảng 1. Một số tính chất của các vật liệu hấp phụ

Tính chất	CTC	RM
pH_{H2O}	6,8	7,7
OM%	81	0,22
Tỷ diện (m^2/g)	1,78	0,67

De Conink (2008)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự hấp phụ

3.1.1. Sự hấp phụ Ni

Sự hấp phụ Ni tăng dần tỉ lệ thuận với sự tăng hàm lượng chất hấp phụ bổ sung vào đất. Hàm lượng Ni hấp phụ tăng từ 5,8% ở đất đối chứng lên lần lượt 80,7 ; 24,2 và 20,4% trong các đất bổ sung 30% CTC, đất bổ sung 30% RM+ CTC và đất bổ sung 30% RM (Bảng 2).

Sự tăng hàm lượng compost bổ sung cho đất từ 10% lên 30% làm tăng đáng kể lượng Ni bị hấp phụ, tương ứng là 37,4% và 80,7%. Trong khi đó, với cùng lượng bổ sung cho đất, chất thải mỏ hay hỗn hợp chất thải mỏ và compost chỉ làm tăng lượng Ni hấp phụ thêm khoảng 2 %.

3.1.2. Sự hấp phụ Cd

Cd tỏ ra là một nguyên tố dễ bị hấp phụ hơn nhiều so với Ni. Ngay ở mẫu đối chứng không chứa vật liệu hấp phụ, hàm lượng Cd bị đất hấp phụ cao gấp 5 lần so với lượng Ni bị hấp phụ (Bảng 3).

Hiện tượng này lặp lại ở tất cả các mẫu có bổ sung vật liệu hấp phụ nhưng với mức độ thấp hơn chứng tỏ vai trò quan trọng của các vật liệu này trong sự cố định Cd và Ni.

So sánh với sự hấp phụ Ni, sự hấp phụ Cd của các chất hấp phụ này có nhiều điểm tương đồng. Đất được bổ sung compost (Đất + CTC) hấp phụ Cd mạnh gấp 2-3 lần so với đất được xử lý bằng chất thải mỏ (Đất + RM) hay hỗn hợp chất thải mỏ và compost (Đất + RM + CTC). Có vẻ như ưu thế về tỷ diện và hàm lượng phức hữu cơ đã đem lại cho compost khả năng hấp phụ lớn so với chất thải mỏ.

Cùng với các kết quả trên, thí nghiệm đối chứng thực hiện trên các chất hấp phụ khẳng định khả năng cố định Cd, Ni trong đất của các vật liệu hấp phụ hữu cơ hoặc vô cơ tăng dần theo trình tự: chất thải mỏ đồng < chất thải mỏ đồng + compost < compost.

Khả năng hấp phụ Cd, Ni của chất thải mỏ đồng được tạo ra do lượng canxit liên kết tự nhiên trong vật liệu này. Trong khi đó compost có thành phần chính là than bùn và bột tôm có sẵn các liên kết hữu cơ tạo phức với các nguyên tố kim loại nói chung và Cd, Ni nói riêng (Hình 1 và 2).

3.2. Sự giải hấp

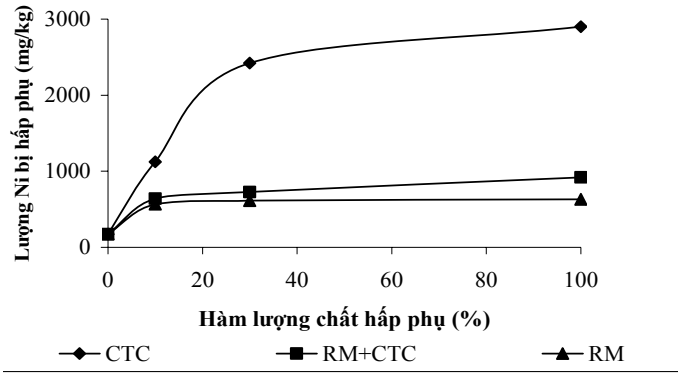
3.2.1. Sự giải hấp Ni

Trong các đất được bổ sung 30% vật liệu hấp phụ, lượng Ni bị giải hấp là 58,1% đối với đất bổ sung compost, 63,7% đối với đất bổ sung hỗn hợp chất thải mỏ với compost và 79,2% đối với đất bổ sung chất thải mỏ. Dưới tác dụng của Mehlich 3, Ni hấp phụ trong đất bổ sung chất thải mỏ dễ bị đưa trở lại dạng linh động hơn so với đất bổ sung compost.

Tuy nhiên, số liệu về sự giải hấp Ni từ các vật liệu hấp phụ (thí nghiệm đối chứng) lại cho thấy nếu chỉ dùng compost để hấp phụ Ni, tới 93,3% lượng Ni sẽ bị đưa trở lại dạng linh động bằng dung dịch Mehlich so với chỉ 65% ở chất thải mỏ. Điều này có thể được lý giải do các vật liệu hữu cơ như compost cố định Ni chủ yếu dưới dạng phức hữu cơ có khả năng hòa tan. Trong khi đó lượng canxit trong chất thải mỏ có thể đã cố định Ni dưới dạng kết tủa không tan (Bảng 4).

Bảng 2. Sự hấp phụ Ni trong các đất được bổ sung vật liệu hấp phụ

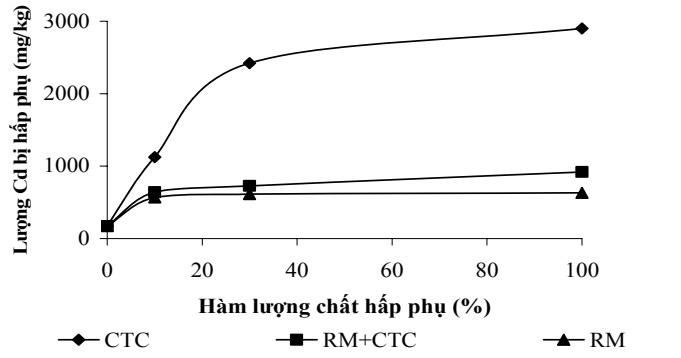
mg Ni/kg ban đầu	% vật liệu hấp phụ	Đất + CTC		Đất + RM + CTC		Đất + RM	
		mg Ni bị hấp phụ/kg	% Ni bị hấp phụ so với lượng Ni ban đầu	mg Ni bị hấp phụ/kg	% Ni bị hấp phụ so với lượng Ni ban đầu	mg Ni bị hấp phụ/kg	% Ni bị hấp phụ so với lượng Ni ban đầu
3000	0	173,00	5,77	173,00	5,77	173,00	5,77
3000	10	1123,00	37,43	639,00	21,30	567,00	18,90
3000	30	2422,00	80,73	726,00	24,20	612,00	20,40
3000	100	2901,00	96,70	918,00	30,60	630,00	21,00



Hình 1. Ảnh hưởng của các vật liệu hấp phụ tới sự cố định Ni trong đất

Bảng 3. Sự hấp phụ Cd trong các đất được bổ sung vật liệu hấp phụ

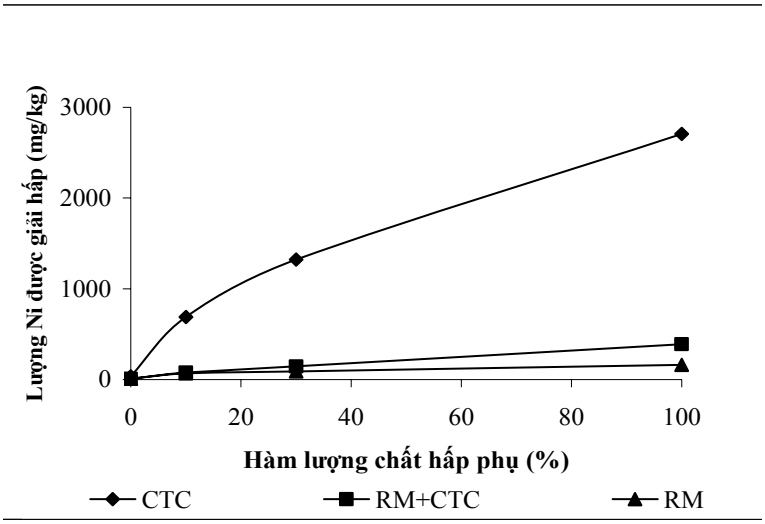
mg Cd/kg ban đầu	% vật liệu hấp phụ	Đất + CTC		Đất + RM + CTC		Đất + RM	
		mg Cd bị hấp phụ/kg	% Cd bị hấp phụ so với lượng Cd ban đầu	mg Cd bị hấp phụ/kg	% Cd bị hấp phụ so với lượng Cd ban đầu	mg Cd bị hấp phụ/kg	% Cd bị hấp phụ so với lượng Cd ban đầu
3000	0	757,50	25,25	757,50	25,25	757,50	25,25
3000	10	1877,50	62,58	839,00	27,97	892,50	29,75
3000	30	2703,50	90,12	1017,00	33,90	957,00	31,90
3000	100	2955,50	98,52	1269,00	42,30	968,00	32,27



Hình 2. Ảnh hưởng của các vật liệu hấp phụ tới sự cố định Cd trong đất

Bảng 4. Sự giải hấp Ni từ đất bổ sung các vật liệu hấp phụ bằng dung dịch Mehlich 3

% vật liệu hấp phụ	Đất + CTC			Đất + RM + CTC			Đất + RM		
	mg Ni bị hấp phụ/kg	mg Ni được giải hấp/kg	% Ni được giải hấp so với lượng Ni hấp phụ	mg Ni bị hấp phụ/kg	mg Ni được giải hấp/kg	% Ni được giải hấp so với lượng Ni hấp phụ	mg Ni bị hấp phụ/kg	mg Ni được giải hấp /kg	% Ni được giải hấp so với lượng Ni hấp phụ
0	173,00	36,50	21,10	173,00	36,50	21,10	173,00	36,50	21,10
10	1123,00	689,00	61,35	639,00	358,55	56,21	567,00	379,35	66,90
30	2422,00	1322,30	58,06	726,00	462,35	63,68	612,00	484,95	79,24
100	2901,00	2707,50	93,33	918,00	753,30	82,06	630,00	411,45	65,31



Hình 3. Sự giải hấp Ni từ đất bổ sung các vật liệu hấp phụ

3.2.2. Sự giải hấp Cd

Một lần nữa, thí nghiệm về sự giải hấp Cd cho thấy có sự tương đồng với sự giải hấp Ni trên cùng vật liệu hấp phụ.

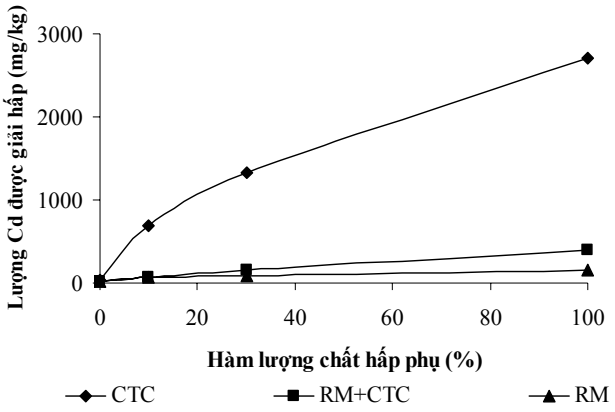
Lượng Cd bị giải hấp tương ứng với lượng Cd bị hấp phụ cho thấy khả năng cố định kim loại này của các vật liệu khác nhau. Compost có khả năng hấp phụ tới 98% Cd trong dung dịch nhưng khi giải hấp bởi dung dịch Mehlich, gần 74% lượng Cd đã bị hấp phụ sẽ bị giải phóng. Điều này chứng tỏ với compost, kim loại này được cố định chủ yếu dưới dạng trao đổi và dễ dàng bị giải phóng trở lại vào dung dịch đất.

Trong khi đó, mẫu chất thải mỏ (RM) đối chứng chỉ hấp phụ 32% lượng Cd đưa vào nhưng chỉ có 7% lượng Cd đã bị hấp phụ bị giải hấp với dung dịch Mehlich-3.

Kết quả này bổ sung cho giả thiết đã nêu ở trên là các nguyên tố kim loại có thể đã kết hợp với các khoáng carbonat trong chất thải mỏ đồng và bị cố định dưới dạng kết tủa.

Bảng 5. **Sự giải hấp Cd từ đất bổ sung các vật liệu hấp phụ bởi dung dịch Mehlich 3**

% vật liệu hấp phụ	Đất + CTC			Đất + RM + CTC			Đất + RM		
	mg Cd bị hấp phụ/kg	mg Cd được giải hấp /kg	% Cd được giải hấp so với lượng Ni hấp phụ	mg Cd bị hấp phụ/kg	mg Cd được giải hấp /kg	% Cd được giải hấp so với lượng Ni hấp phụ	mg Cd bị hấp phụ/kg	mg Cd được giải hấp /kg	% Cd được giải hấp so với lượng Ni hấp phụ
0	757,50	10,05	1,33	757,50	9,50	1,25	757,50	9,50	1,25
10	1877,50	901,10	47,99	839,00	76,35	9,10	892,50	69,55	7,79
30	2703,50	1805,55	66,79	1017,00	146,70	14,42	957,00	91,00	9,51
100	2955,50	2172,30	73,50	1269,00	391,10	30,82	968,00	161,10	16,64



Hình 4. **Sự giải hấp Cd từ đất bổ sung các vật liệu hấp phụ**

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy các vật liệu vô cơ hoặc hữu cơ chứa than bùn hay canxit có thể được sử dụng như các chất hấp phụ Ni, Cd bổ sung cho đất cát hơi chua nhiễm loại kim loại này. Tuy nhiên, compost sản xuất từ than bùn và bột vỏ tôm có tiềm năng hỗ trợ hấp phụ cao hơn so với chất thải mỏ đồng chứa canxit.

Cần có những nghiên cứu sâu hơn về cơ chế cũng như tác động của các vật liệu này tới quá trình hấp phụ, cố định Ni, Cd trong đất.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Ban cố vấn nghiên cứu khoa học tự nhiên - kỹ thuật Canada và Chương trình học bổng Canada dành cho khối Pháp ngữ đã cung cấp tài chính cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

De Coninck, A. S. (2008). Phytoextraction induite et fractionnement du cuivre dans un résidu minier riche en cuivre en calcium amendé par un compost. Mémoire de matrise à l'université Laval.

Deschamps, T., Bansaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. et Mbonimpa, M. (2006). Mécanismes de rétention des métaux lourds en phase solide: Cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels. VertigO, *La revue*

électronique en sciences de l'environnement, vol. 7, no 2, article 2.

Hasar, H. (2003). Adsorption of Ni (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Journal of Hazardous Materials* B97 (2003) 49–57

Nguyen, V.T. and Karam, A. (2008). Effet d'un compost et d'un résidu minier de cuivre sur la sorption du nickel par un sol acide. P.A-5. Proceedings of the 22nd annual convention of the Quebec Association of Specialists in Soil Sciences. "Use and productivity of negleted soil". 3 to 5 June 2008. Saint-Georges-de-Beauce, Quebec, Quebec, Canada.

Nguyen, V.T. et Karam, A. (2008). Effet d'un compost et d'un résidu minier de cuivre sur la sorption du cadmium par un sol marginal acide. 12th Annual Conference of St Lawrence Chapter SAR-SETAC: '400 years of evolution of environmental awareness'. 29-30 May 2008, Quebec, Quebec, Canada.

Zachara, J.M., Cowan, C.E. et Resch, C.T. (1991). Sorption of divalent metals on calcite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55: 1549-1562.