

THĂM DÒ KHẢ NĂNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI CỦA CÁC CHẾ PHẨM ZEOLIT X, A ĐƯỢC TỔNG HỢP TỪ CAO LẠNH KHÔNG NUNG

Exploring the application of synthesized Zeolites for wastewater treatment

Phạm Minh Tú, Đặng Kim Chi, Hoàng Thu Hương
Viện KH&CN Môi trường - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

TÓM TẮT

Việc ứng dụng các vật liệu tự nhiên trong xử lý môi trường đã và đang là xu thế phát triển của ngành công nghệ môi trường. Nghiên cứu này được tiến hành nhằm đánh giá khả năng sử dụng chế phẩm Zeolite tự nhiên trong xử lý nước thải. Kết quả nghiên cứu cho thấy các chế phẩm Zeolite Z13X1 và Z4A1 có khả năng xử lý chất hữu cơ trong nước thải chăn nuôi gia súc tương đối thấp. Tuy nhiên khả năng xử lý kim loại nặng Cu và Zn đạt tới 99% trong điều kiện phòng thí nghiệm. Nghiên cứu đã xác định được một số tham số ảnh hưởng đến quá trình xử lý và tìm ra cơ chế hấp phụ đơn lớp theo thuyết Langmuir của quá trình. Kết quả nghiên cứu đã chứng tỏ khả năng ứng dụng Zeolite để xử lý kim loại nặng trong nước thải công nghiệp là rất khả quan

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Từ lâu trên thế giới, Zeolite đã được sử dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường rất có hiệu quả. Zeolite hiện đã được sản xuất và sử dụng tại Việt Nam, tuy nhiên việc ứng dụng zeolite trong xử lý môi trường ở Việt Nam thường được không đánh giá cao. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả xử lý nước thải của sản phẩm zeolit A, X được Khoa Công nghệ Hoá học – ĐHBK Bách Khoa Hà Nội sản xuất, đặc biệt với 2 loại nước thải điển hình là nước thải chăn nuôi gia súc và nước thải có chứa kim loại nặng.

Các chế phẩm Zeolit Z14X1 và Z4A1 được sản xuất từ nguồn khoáng sét tự nhiên vùng Yên Bái, Phú Thọ (Bắc Việt Nam) được loại bỏ tạp chất, xử lý nhiệt và được phối trộn với các hóa chất khác rồi tiến hành giã hóa và kết tinh thủy nhiệt. Về mặt bản chất, Zeolit là tên gọi một nhóm khoáng aluminosilicat cấu trúc tinh thể. Các tinh thể Zeolit có cấu trúc không gian 3 chiều với hệ thống lỗ xốp đồng đều và rất trật tự. Hệ mao quản trong zeolit có kích thước phân tử, dao động trong khoảng 3-10 Å. Với cấu trúc tinh thể như vậy, Zeolit có các tính chất nổi trội đặc biệt là khả năng trao đổi cation và khả năng hấp phụ do đó Zeolit được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực trong đó có lĩnh vực xử lý môi trường. Việc đánh giá hiệu quả xử lý của các Zeolit sẽ giúp nâng cao hiệu quả sử dụng Zeolit khi đưa vào ứng dụng thực tế.

II. MỤC ĐÍCH, ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Mục đích nghiên cứu

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả xử lý nước thải của sản phẩm zeolit A, X với 2 loại nước thải điển hình là nước thải chăn nuôi gia súc và nước thải có chứa kim loại nặng. Trên cơ sở đó xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý nước thải của các sản phẩm zeolit này.

2. Đối tượng nghiên cứu

Sản phẩm zeolit Z13X1, Z4A1 được sử dụng trong quá trình nghiên cứu. Đây là các chế phẩm đã được khoa Hóa - ĐHBK Hà Nội nghiên cứu trong nhiều năm cho thấy nhiều tính năng vượt trội trong quá trình hấp phụ và trao đổi ion. Sản phẩm đã được đưa vào sản xuất ở quy mô công nghiệp và đã cho thấy hiệu quả khi ứng dụng trong nhiều lĩnh vực.

Đối tượng nghiên cứu gồm có hai loại nước thải

- Nước thải chăn nuôi được lấy trực tiếp từ trang trại chăn nuôi lợn Thanh Hưng, một trang trại điển hình ở quy mô trung bình. Đây là nước thải quá trình rửa chuồng trại, có các tính chất đặc trưng của quá trình chăn nuôi thể hiện ở nồng độ COD, hàm lượng các chất dinh dưỡng như Nitơ và Phốt pho rất cao.

- Nước thải chứa kim loại nặng: Đây là dạng ô nhiễm rất điển hình của các quá trình sản xuất công nghiệp và khai khoáng. Ảnh hưởng của ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước đến sức khỏe con người đã được chứng minh qua nhiều nghiên cứu. Do đó, việc tìm kiếm khả năng xử lý kim loại nặng trong nước thải với chi phí hợp lý đang rất được quan tâm. Đối tượng nghiên cứu này là hai kim loại nặng tương đối điển hình trong nước thải công nghiệp là Cu^{2+} và Zn^{2+} . Nước thải chứa Cu^{2+} và Zn^{2+} được tạo trong phòng thí nghiệm ở nồng độ đã được tham khảo từ các kết quả điều tra về chất lượng nước thải ở các nguồn thải công nghiệp.

3. Phương pháp nghiên cứu

Thăm dò khả năng xử lý chất hữu cơ trong nước thải chăn nuôi

Nước thải được lấy tại trang trại Thanh Hưng được tiến hành khuấy trộn với chế phẩm zeolit tại các hàm lượng thay đổi trên bộ máy khuấy Jarrest. Dung dịch sau khuấy được để lắng, phần nước trong được đem đi phân tích.

Các chỉ tiêu pH, COD, tổng N, tổng P được xác định trước và sau thí nghiệm nhằm đánh giá hiệu quả xử lý chất hữu cơ của hai loại chế phẩm Z13X1, Z4A1.

Thăm dò khả năng xử lý kim loại nặng

Nghiên cứu khả năng xử lý Cu^{2+} và Zn^{2+}

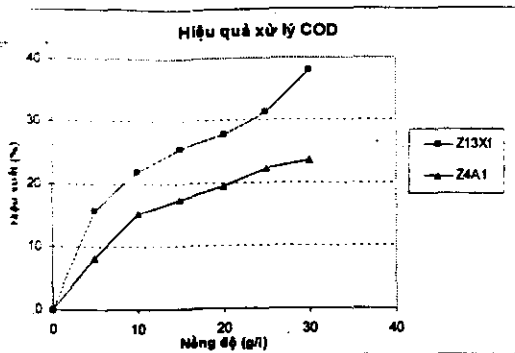
Dung dịch nước thải chứa hàm lượng xác định từng ion kim loại được cho tiếp xúc với từng loại chế phẩm zeolit trên máy lắc và trong điều kiện nhiệt độ thường. Nồng độ kim loại trước và sau tiếp xúc được xác định bằng máy Quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS nhằm đánh giá hiệu quả xử lý của hai loại chế phẩm Z13X1, Z4A1.

Bên cạnh đó các thí nghiệm còn được tiến hành nhằm xác định các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình xử lý bao gồm

- Xác định ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý:* Từ kết quả thực nghiệm, xác định giá trị pH tối ưu đối với quá trình hấp phụ kim loại của các chế phẩm và sử dụng kết quả đó vào các thí nghiệm tiếp theo
- Xác định ảnh hưởng của thời gian hấp phụ tới hiệu suất xử lý:* Từ kết quả thực nghiệm, xác định được thời gian hấp phụ tối ưu đối với quá trình hấp phụ kim loại của các chế phẩm và sử dụng kết quả đó vào các thí nghiệm sau
- Xác định ảnh hưởng của lượng chế phẩm sử dụng tới hiệu suất xử lý và xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ:* với các điều kiện tối ưu đã được nghiên cứu trong các thí nghiệm trên.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

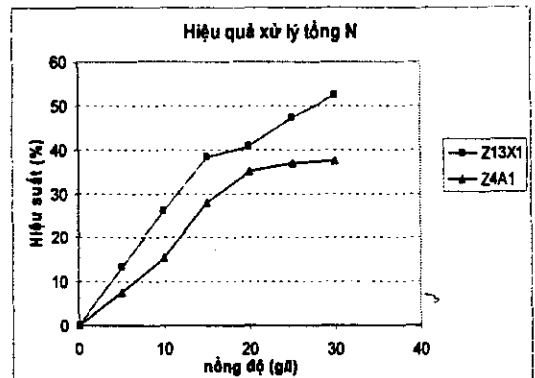
1. Khả năng xử lý chất hữu cơ trong nước thải chăn nuôi của các chế phẩm



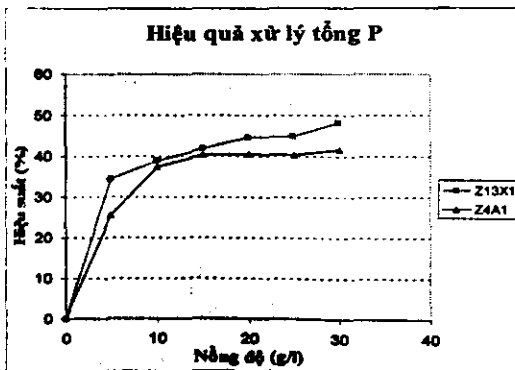
Hình 1. Hiệu quả xử lý COD

Hiệu suất xử lý COD của các chế phẩm zeolite Z14X1 và Z4A1 thấp. Khi thay đổi lượng zeolit đưa vào khuấy trộn với nước thải từ 5 ÷ 30 g/l, COD giảm không đáng kể, chỉ ở mức dưới 40% đối với Z13X1 và dưới 25% với Z4A1. (Hình 1)

Đối với quá trình xử lý nitơ, khi thay đổi lượng zeolit đưa vào khuấy trộn với nước thải thì nồng độ Nitơ tổng trong nước thải giảm ở mức dưới 40% với Z13X1 và dưới 55% với Z13X1. (Hình 2)



Hình 2. Hiệu quả xử lý tổng N



Hình 3. Hiệu quả xử lý tổng P

Tương tự kết quả xử lý COD, tổng N, khả năng xử lý P của các chế phẩm Zeolit này cũng không cao. Khi thay đổi lượng chế phẩm đưa vào nước thải từ 5 ÷ 30 g/l, tổng P trong nước thải giảm dưới 50% với cả Z13X1 và Z4A1. (Hình 3)

Các kết quả trên có thể được giải thích do cấu trúc phân tử của các Zeolit này. Các chế phẩm Z4A1 và Z13X1 có đường kính động học nhỏ nên chỉ có thể hấp phụ được các phân tử nhỏ như NH_4^+ và các hợp chất hữu cơ phân tử lượng nhỏ.

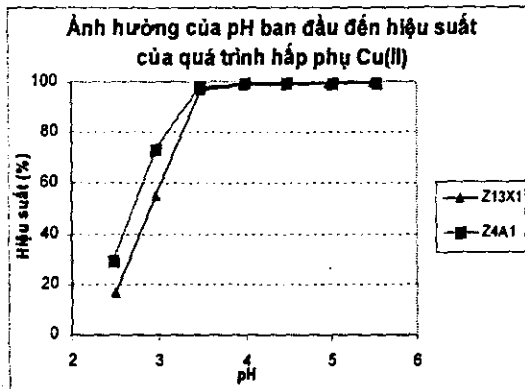
Đối với các hợp chất hữu cơ có phân tử lượng lớn, các hợp chất Nitơ hữu cơ và các hợp chất chứa P có kích thước lớn không thể xâm nhập vào hệ thống mao quản của zeolit, quá trình hấp phụ chỉ xảy ra trên bề mặt các zeolit nên hiệu suất xử lý không cao. Chế phẩm Z13X1 có đường kính động học lớn hơn Z4A1 (8,1 > 3,9 Å) nên cho thấy hiệu suất xử lý cao hơn, tuy nhiên mức độ không đáng kể.

Như vậy có thể thấy rằng việc sử dụng Zeolit trong xử lý chất hữu cơ trong nước thải chăn nuôi trên thực tế là không có hiệu quả.

2. Khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước của các chế phẩm

Các thí nghiệm thăm dò cho thấy cả hai loại Zeolit Z13X1 và Z4A1 đều có khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} trong nước thải rất tốt với hiệu quả xử lý đạt tới trên 99%. Nghiên cứu tiếp theo nhằm xác định một số điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ, trên cơ sở đó có thể tìm ra cơ chế hấp phụ Cu^{2+} của các Zeolit.

- Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý

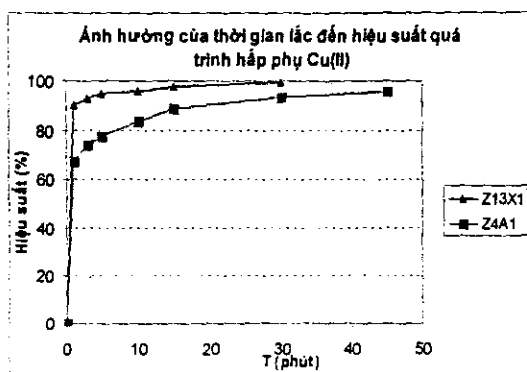


Hình 4.

Đối với chế phẩm Z13X1, khi thay đổi pH ban đầu của dung dịch hiệu suất tăng từ 10 ÷ 99,74%, dung lượng hấp phụ tăng từ 6,73 ÷ 61,39 mg/g. Quá trình đạt ổn định với pH ban đầu từ 3,5 ÷ 5,5. Từ kết quả thí nghiệm, chọn pH bằng 3,5 cho các thí nghiệm tiếp theo.

Kết quả tương tự cũng thu được đối với Z4A1, khi thay đổi pH ban đầu của dung dịch hiệu suất tăng từ 4,8 ÷ 99,59%, đồng thời dung lượng hấp phụ tăng từ 3,025 ÷ 62,77 mg/g. Quá trình cũng đạt ổn định với pH ban đầu từ 3,5 ÷ 5,5. Từ kết quả trên, sử dụng pH = 3,5 cho các thí nghiệm tiếp theo.

- Ảnh hưởng của thời gian lắc đến hiệu suất xử lý



Quá trình hấp phụ diễn ra nhanh.

Đối với Z4A1, trong thời gian 1 phút, hiệu suất quá trình đạt 67-90%. Quá trình đạt ổn định trong khoảng thời gian từ 15 phút trở đi. Từ kết quả thí nghiệm chọn $T_{lắc} = 30$ phút cho các thí nghiệm tiếp theo.

Quá trình xử lý Cu^{2+} trong nước bằng Zeolit Z13X1 xảy ra nhanh hơn so với chế phẩm Z4A1. Quá trình đạt ổn định tại khoảng thời gian 15 – 30 phút. Từ kết quả thí nghiệm chọn $T_{lắc} = 15$ phút cho các thí nghiệm tiếp theo.

- Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ

Qua quá trình xử lý số liệu, nhận thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp với mô hình thí nghiệm. Đường đẳng nhiệt Langmuir đối với hấp phụ Cu^{2+} trên các zeolit trên được xây dựng với các điều kiện thí nghiệm tối ưu đã tìm được ở trên.

- Đường đẳng nhiệt Langmuir đối với hấp phụ Cu^{2+} trên zeolit Z13X1

Phương trình đồ thị đường đẳng nhiệt Langmuir:

$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

Hệ số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir trong trường hợp này là:

$$a_m = 66,23; K_L = 18,875$$

- Đường đẳng nhiệt Langmuir đối với hấp phụ Cu^{2+} trên zeolit Z4A1

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của Z4A1 đối với Cu^{2+} :

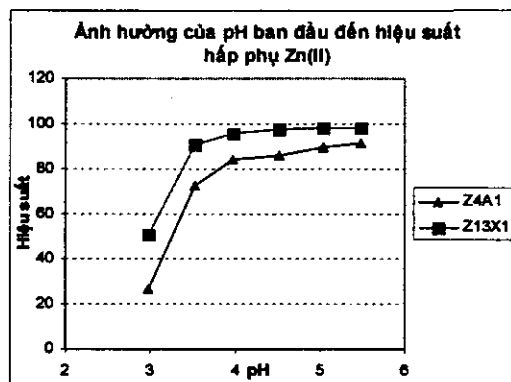
$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

Với các hệ số: $a_m = 66,67; K_L = 30$

3. Khả năng hấp phụ Zn^{2+} trong nước của các chế phẩm

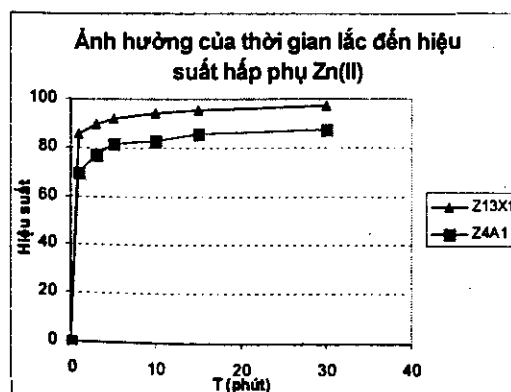
Thí nghiệm tương tự được tiến hành để đánh giá hiệu quả xử lý Zn^{2+} trong nước. Kết quả cũng cho thấy Zeolit có khả năng hấp phụ ion Zn^{2+} rất tốt. Các kết quả thực nghiệm nghiên cứu điều kiện phản ứng và xây dựng đường đẳng nhiệt của quá trình cho kết quả như sau.

- Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý



Đối với cả Z13X1 và Z4A1 hiệu suất quá trình tăng và đạt giá trị ổn định với pH trong khoảng 3,52 ÷ 5,48. Từ kết quả trên, chọn pH = 4 cho các thí nghiệm tiếp theo.

- Ảnh hưởng của thời gian lắc đến hiệu suất xử lý



Quá trình hấp phụ diễn ra với tốc độ nhanh. Đối với cả Z4A1 và Z13X1, trong khoảng thời gian từ 1 ÷ 5 phút, hiệu suất tăng rất nhanh. Từ khoảng thời gian 5 ÷ 30 phút, quá trình hấp phụ đạt bão hoà, hiệu suất hấp phụ tăng chậm. Từ kết quả thí nghiệm chọn $T_{\text{liếc}} = 15$ phút cho các thí nghiệm tiếp theo.

- Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ

Đường đẳng nhiệt Langmuir cũng được nhận thấy là rất thích hợp với quá trình hấp phụ Zn^{2+} trên zeolit Z13X1 và Z4A1

- Đường đẳng nhiệt Langmuir đối với hấp phụ Zn^{2+} trên zeolit Z13X1

Phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir:

$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

Các hệ số của phương trình đẳng nhiệt: $a_m = 68,97$; $K_L = 9,666$

- Đường đẳng nhiệt Langmuir đối với hấp phụ Zn^{2+} trên zeolit Z4A1

Phương trình đường đẳng nhiệt Langmuir:

$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C}$$

Với $a_m = 102,04$; $K_L = 2,333$

Quá trình hấp phụ đạt hiệu suất cao và đạt bão hòa nhanh có thể do đường kính các lỗ xốp và hệ thống rây phân tử của các Zeolit lớn hơn nhiều so với đường kính ion của Cu^{2+} và Zn^{2+} , các ion kim loại dễ dàng tiếp cận các tâm hấp phụ. Kết quả xác định đường đẳng nhiệt hấp phụ theo thuyết Langmuir cho thấy cơ chế hấp phụ ion kim loại trên Zeolit là hấp phụ đơn lớp.

IV. KẾT LUẬN

Hiệu quả xử lý chất hữu cơ trong nước của Z13X1 và Z4A1 là thấp.

Kết quả bước đầu cho thấy hiệu quả xử lý kim loại Cu^{2+} , Zn^{2+} trong nước của Z13X1 và Z4A1 là rất tốt, hiệu suất xử lý cao. Các tham số pH ban đầu và thời gian tiếp xúc có ảnh hưởng lớn đến quá trình hấp phụ kim loại trên các zeolit. Kết quả nghiên cứu cho thấy cơ chế hấp phụ kim loại trên Zeolit là theo thuyết Langmuir với cơ chế hấp phụ đơn lớp.

Cần có các nghiên cứu tiếp theo về khả năng xử lý các kim loại khác của Zeolit cũng như các nghiên cứu để đưa Zeolit Z13X1 và Z4A1 vào ứng dụng thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tạ Ngọc Đôn - Luận án tiến sĩ: Nguyên cứu chuyên hoá cao lanh thành zeolit và xác định các tính chất hoá lý đặc trưng của chúng - Khoa Công nghệ Hoá học - Trường ĐHBK - Hà nội 2002.
2. DR. Ranjan Kumar Basak - Fertilizers - A text book - 2002.

3. Meier W. M., Olson D. H. – *Atlas of Zeolite Structure Types* – Butterworth – Heinemann – London – 1992.
4. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta – *Handbook of Zeolite Science and technology*.
5. Haag W. O. – *Catalysis by Zeolites: Science and technology* – Stud.Surf. Scie. Catal., Elsevier, Amsterdam, - 1994.
6. GS. TSKH Mai Tuyên – *Xúc tác Zeolit trong hoá dầu* – NXB Khoa học và Kỹ thuật – 2004.
7. Nguyễn Văn Thơi - *Luận án thạc sỹ hoá học; Nghiên cứu tổng hợp zeolit NaA từ cao lanh Yên Bái và sự trao đổi hainloại cation Na^+ , Cs^+ trên zeolit* – Hà Nội 1997.