

NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP KEO TỤ/BÔNG TỤ ĐỂ XỬ LÝ ION KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC THẢI CỦA QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH VỎ TÀU BIỂN BẰNG TIA NƯỚC ÁP LỰC

A STUDY OF THE COAGULATION/ ADSORPTION PROCESS TO REMOVE HEAVY ION METALS FROM WASTEWATER OF SHIP REPAIR INDUSTRIES USING WATER JET PRESSURE

Trần Đức Hạnh

Công Ty Cổ Phần Đầu Tư Dầu Khí Sao Mai Bến Đình

TÓM TẮT

Những nỗ lực nghiên cứu tính hiệu quả của PAC, bentonite và chitosan cho quá trình keo tụ để loại bỏ các ion kim loại nặng từ nước thải của ngành công nghiệp sửa chữa tàu biển. Các thí nghiệm được tiến hành bằng cách sử dụng quy trình Jar – test tiêu chuẩn để xác định hiệu suất khi thêm vào (i) PAC và bentonite; (ii) bentonite và Chitosan, (iii) PAC, bentonite và chitosan. Trong sự kết hợp thứ nhất PAC và bentonite, hiệu suất loại đối với Zn, Cu, Pb và Cd trong nước thải ở liều lượng PAC bằng 230 mg/l và chitosan bằng 20 mg/l. Trong trường hợp kết hợp bentonite và chitosan, hiệu suất làm sạch các nguyên tố ở liều lượng 200 mg/l bentonite và 10 mg/l chitosan. Kết hợp PAC, bentonite và chitosan, hiệu suất làm sạch các ion kim loại nặng đạt được ở liều lượng 160 mg/l PAC, 20 mg/l bentonite và 10 mg/l chitosan. Khi thêm PAC trong sự có mặt bentonite dẫn đến sự loại bỏ có ý nghĩa các kim loại nặng tới 99%, 97%, 78% và 69% tương ứng đối với Zn, Cu, Pb và Cd. Trong khi đó khi thêm bentonite và chitosan chỉ đạt được 80,4%, 72%, 45,7% và 39,8% của tổng Zn, Cu, Pb và Cd. Kết hợp PAC, bentonite và chitosan ở liều lượng khác nhau làm tăng hiệu suất làm sạch các ion kim loại nặng (99,5% đối với Zn, 97,5% đối với Cu, 87,5 % đối với Pb và 78,6% đối với Cd). Từ các kết quả thu được, có thể kết luận rằng sự kết hợp của PAC, bentonite và chitosan với liều lượng thích hợp có thể sử dụng để làm sạch ion kim loại nặng trong nước thải bằng quá trình keo tụ/ bông tụ với hiệu suất cao.

ABSTRACT

Attempt was made in this study to examine the efficiency of PAC, bentonite and chitosan dose for coagulation process to remove heavy ion metals from wastewater of ship repair industries using water jet pressure. Experiments were set up using standard jar test procedures to determine the performance of adding of (i) PAC and bentonite, (ii) bentonite and chitosan, (iii) PAC, bentonite and chitosan. In the first combination of PAC and bentonite, the removal efficiency for Zn, Cu, Pb and Cd in the wastewater were obtained at 230 mg/l for PAC and 20 mg/l for bentonite. In the case of bentonite and chitosan combination, the removal efficiency of all elements were obtained at 200 mg/l for bentonite and 10 mg/l for chitosan. For the combination of PAC, bentonite and chitosan, the removal efficiency was obtained at 160 mg/l for PAC, 20 mg/l for bentonite and 10 mg/l for chitosan. Adding of PAC in the presence of bentonite resulted in significant removal of the heavy metals reaching up to 99%, 97,5%, 78,3% and 69,4% of total Zn, Cu, Pb and Cd respectively while adding of bentonite and chitosan achieved only 80,4%, 72,0%, 45,7% and 39,8% of total Zn, Cu, Pb and Cd respectively. Combination of PAC, bentonite and chitosan at different ratios enhanced removal efficiency of the metals (99,5% for Zn, 97,5 % for Cu, 87,5 % for Pb and 78,6 % for Cd). From the results obtained it could be concluded that the combination of PAC, bentonite and chitosan at suitable ratios can be used to remove the heavy elements in the wastewater by the coagulant/adsorption process with high removal efficiency.

I. MỞ ĐẦU

Quá trình làm sạch vỏ tàu biển ở nước ta chủ yếu sử dụng công nghệ phun hạt nix một loại vật liệu thải của công nghiệp chế biến quặng đồng. Hiện nay công nghệ phun hạt nix đã bị cấm sử dụng ở nhiều nước do hạt nix chứa nhiều kim loại nặng và độc tác động nguy hại đến môi trường. Hơn nữa, xử lý hạt nix sau khi sử dụng rất phức tạp và đắt tiền. Do vậy cần thiết phải đổi mới công nghệ để thay thế công nghệ sử dụng hạt nix đang hiện hữu ở nước ta. Công nghệ phun nước có áp lực cao để làm sạch vỏ tàu đã được sử dụng ở nhiều nước trên thế giới. Ở nước ta mới chỉ sử dụng công nghệ này ở một số nhà máy vận tải biển với quy mô nhỏ. Với tia nước ở áp suất phù hợp, các loại vật liệu bám trên bề mặt vỏ tàu (lớp bong tróc của sơn, các vảy oxit kim loại hình thành do nhiễm mặn...) sẽ được rửa trôi một cách dễ dàng, không tạo độ nhám như sử dụng công nghệ phun hạt nix, nên vẫn bảo vệ được thép vỏ tàu.

Một vấn đề phức tạp nảy sinh trong công nghệ sử dụng tia nước áp lực là nước thải. Ở áp suất cao và sự phân hủy của các lớp sơn, vật liệu chế tạo vỏ tàu bị ăn mòn do nhiễm mặn của nước biển nên các kim loại có trong thành phần sơn và vỏ tàu có thể hòa tan. Do vậy, nước thải xử lý vỏ tàu thường chứa một lượng lớn các ion kim loại nặng như Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} và Cu^{+} Đây là những kim loại độc có thể gây những hiệu ứng nguy hại cho người và động vật thủy sinh [1].

Để xử lý kim loại nặng trong nước thải phần lớn các công nghệ đã và đang được sử dụng trên thế giới bao gồm công nghệ kết tủa, công nghệ lọc màng, công nghệ trao đổi ion và công nghệ hấp phụ [2-5], v.v. Một công nghệ khác được sử dụng khá hiệu quả hiện nay là công nghệ keo tụ/bông tụ [6, 7]. Trong quá trình keo tụ/bông tụ, tác nhân keo tụ thường được sử dụng là muối $FeCl_3$ hoặc $Fe(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, poly aluminium chloride (PAC, v.v. Các hydroxit $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$ khi keo tụ có khả năng hấp phụ ion kim loại nặng trong dung dịch bởi các liên kết hydro. Như vậy, quá trình keo tụ / bông tụ và hấp phụ sẽ xảy ra đồng thời với sự tách chất rắn lơ lửng và các ion kim loại có mặt trong dung dịch. Quá trình kết hợp keo tụ/ bông tụ và hấp phụ

sẽ đạt hiệu quả cao nếu như tìm được các điều kiện thích hợp như liều lượng chất keo tụ, trợ bông tụ, pH.

Trong công trình này chúng tôi tập trung nghiên cứu khả năng keo tụ/hấp phụ của polyaluminium clohydride (PAC), sét Na-bentonite và chitosan để xử lý ion Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} và Cu^{2+} trong nước thải xử lý bề mặt một số phương tiện nổi đi biển bằng công nghệ phun tia nước áp lực.

II. THỰC NGHIỆM

Thu mẫu và phân tích thành phần của mẫu: mẫu thí nghiệm chứa ion kim loại nặng được lấy từ hệ thống xử lý bề mặt bồn chứa dầu bằng tia nước áp lực. Thành phần của mẫu nước được phân tích bằng phương pháp von-ta – ampe hòa tan sử dụng điện cực thủy ngân treo (model 797VA Computrace của hãng METROHM Thụy sỹ). Độ đục của mẫu được đo bằng thiết bị đo độ đục model Micro IR của hãng aqualytic Đức ; chỉ số nhu cầu oxy hóa học (COD) được xác định bằng phương pháp [3] sử dụng thiết bị đo COD model.

Hóa chất: dung dịch PAC 20 mg/ml được điều chế từ Poly aluminum chloride của hãng Alchlor®-AC, Đức chứa 12,4 % Al theo khối lượng tương đương với 23,5% Al_2O_3 . Sét bentonite trong nước cất. Dung dịch 10 mg/ml Na-bentonite được điều chế từ Na-bentonite (Công ty khoáng sản lâm đồng) trong nước cất. Dung dịch 1mg/ml chitosan được điều chế từ chitosan có DA = 93% trong dung dịch axit axetic 0,1%.

Quá trình keo tụ / bông tụ: Phương pháp Jar-test được sử dụng để xác định liều lượng chất keo tụ là PAC hoặc bentonite trong khi đó chitosan đóng vai trò chất trợ đông tụ. Liều lượng chất keo tụ PAC từ 0 cho đến 300 mg/l. Liều lượng của bentonite từ 0 – 50 mg/l . Liều lượng của chitosan từ 0 đến 20 mg/l. Thí nghiệm Jar-test được thực hiện trong 6 bình dung tích 1000 ml ở nhiệt độ phòng. Mỗi bình Jar-test chứa 500 ml nước thải. Thêm các chất keo tụ và trợ keo tụ vào mỗi bình, pH của các dung dịch keo tụ được điều chỉnh ngay tới pH thích hợp bằng dung dịch NaOH 0,1 N và HCl 0,1 N sau khi thêm chất keo tụ và trợ bông tụ. Tiến hành trộn nhanh ở tốc độ 200 vòng phút

trong thời gian 2 phút, sau đó khuấy nhẹ với tốc độ 30 vòng phút trong thời gian 5 phút để các hạt bông tụ tạo thành. Để im dung dịch trong thời gian 50 phút. Caren thận lấy phần nước trong bằng pipet (1 ml) để phân tích hàm lượng các ion kim loại nặng trong pha lỏng bằng phương pháp von ampe hòa tan. Sử dụng dung dịch đệm axetat pH = 4,7 và dung dịch KCl 3M là dung dịch điện ly.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

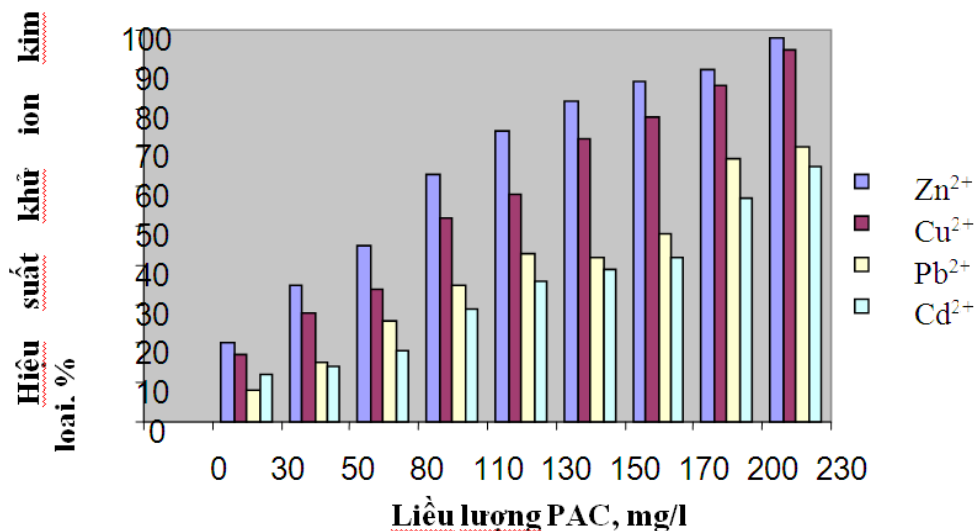
Kết quả phân tích hàm lượng các ion kim loại nặng Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} cùng với một số chỉ tiêu khác đưa ra trong bảng 1. Nói chung, hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu nước thải chưa xử lý khá cao so với tiêu chuẩn cho phép thải ra môi trường (TCVN- đối với nước thải loại A):

Thành phần	Hàm lượng	Thành phần	Hàm lượng
Zn^{2+}	20 mg/l	Cd^{2+}	0,1 mg/l
Pb^{2+}	0,43 mg/l	Cu^{2+}	3,5 mg/l
COD	200 mg/l	Độ đục	4 NTU
Độ dẫn điện	121 μ S	Độ mặn	2/1000
pH	7,2	Độ kiềm	120 mg/l theo $CaCO_3$

Ảnh hưởng của liều lượng PAC khi sử dụng bentonite làm chất trợ keo tụ:

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng PAC khi có mặt bentonite là chất trợ keo tụ đến hiệu suất khử ion kim loại đưa ra trong hình 1. Có thể nhận thấy liều tối ưu của PAC tìm được là 200 mg/l và hiệu suất khử tương ứng cho các nguyên tố Zn, Cu, Pb và Cd là 99%, 97,5%, 78,3% và 69,4%.

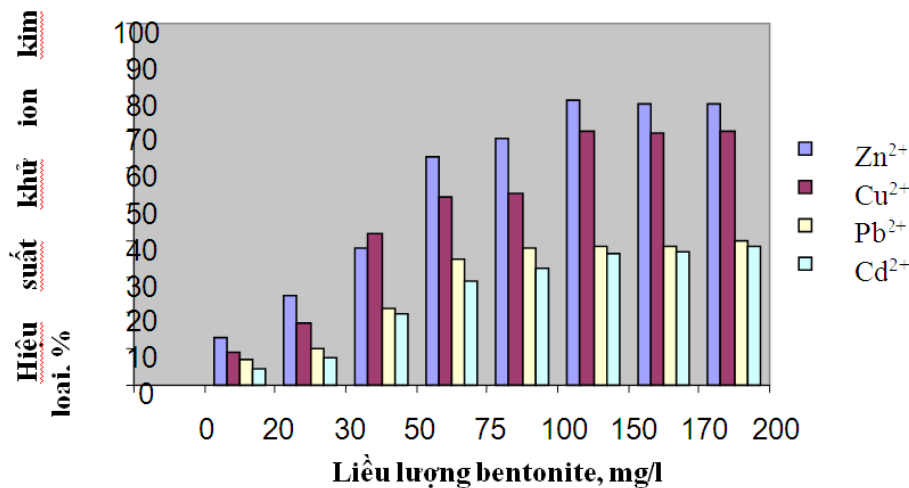
bentonite (mang điện tích âm trong nước) làm tăng khả năng keo tụ của PAC. Qua khảo sát về nồng độ bentonite để cho PAC keo tụ, trong trường hợp mẫu nước thải nghiên cứu, ở nồng độ bentonite bằng 20 mg/l là thích hợp cho quá trình keo tụ với PAC.



Hình 1. Sự phụ thuộc hiệu suất khử các ion kim loại nặng vào liều lượng PAC
Nồng độ chất trợ keo tụ, [Na-bentonite] = 20 mg/l, pH 6,0

Ảnh hưởng của liều lượng bentonite khi sử dụng chitosan là chất trợ keo tụ: Quá trình keo tụ/bông tụ xảy ra của bentonite khi có mặt chitosan dẫn đến làm trong mẫu nước thải khá hiệu quả. Độ đục của nước thải từ 8NTU giảm xuống còn 0,5 NTU. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ các ion kim loại nặng lại giảm

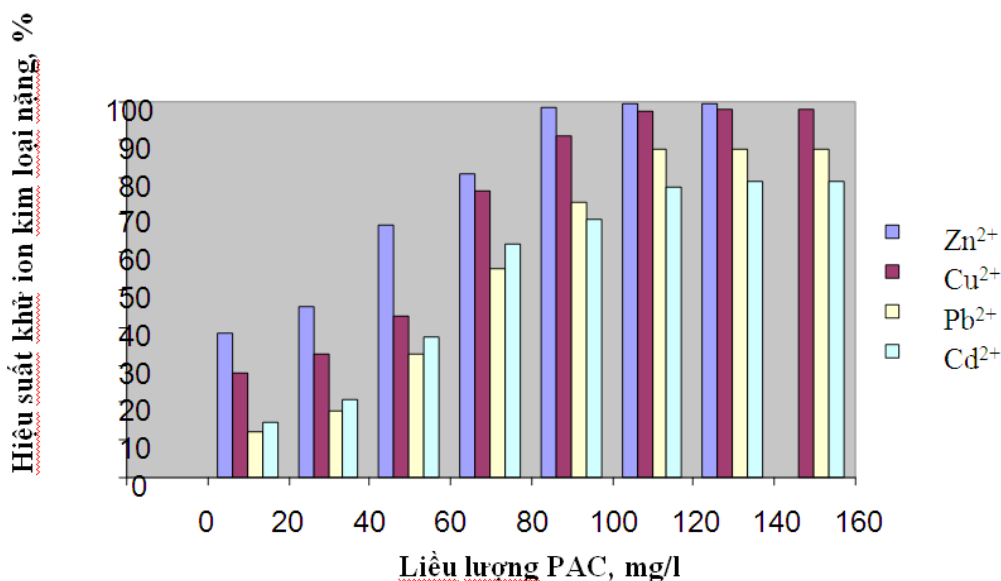
đáng kể so với quá trình kết hợp giữa PAC và bentonite. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của liều bentonite đến hiệu suất khử các nguyên tố Zn, Cu, Cd và Pb (hình 2) cho thấy với liều lượng bentonite đạt 200 mg/l, hiệu suất khử tương ứng đối với các nguyên tố Zn, Cu, Pb và Cd bằng 80,4%, 72,0%, 45,7% và 39,8%.



Hình 2. Sự phụ thuộc hiệu suất khử ion kim loại nặng vào liều lượng của bentonite pH = 6,5, [chitosan] = 10 mg/l

Ảnh hưởng của liều PAC khi có mặt bentonite và chitosan là chất trợ keo tụ: Hiệu suất khử các ion kim loại trong nước thải tăng rõ rệt khi kết hợp ba hợp chất PAC, bentonite và chitosan (hình 3). Với liều lượng PAC : 160 mg/l, bentonite : 20 mg/l và chitosan: 10 mg/l, hiệu suất khử đạt được 99,5% đối với Zn, 97,5 % đối với Cu, 87,5 % đối với Pb và 78,6 % đối

với Cd. Tổng thể tích bùn thải tạo ra sau khi keo tụ quan sát được nhỏ nhất so quá trình sử dụng PAC và bentonite nhưng lớn hơn so với quá trình bentonite và chitosan. Nhưng lợi ích thực tế của quá trình kết hợp PAC/bentonite/chitosan là hiệu quả loại các ion kim loại nặng khỏi nước thải cao nhất.



Hình 3. Sự phụ thuộc hiệu suất khử ion kim loại nặng vào liều lượng của PAC với sự có mặt của bentonite và chitosan pH = 6,5, [chitosan] = 10 mg/l, [bentonite] = 20 mg/l

Bảng 2 đưa ra nồng độ ion kim loại nặng còn lại trong mẫu nước thải sau khi tiến hành keo tụ/bông tụ bằng ba quá trình: PAC/bentonite, bentonite/chitosan và PAC/bentonite/chitosan. Nhìn chung, hàm lượng của Zn, Cu

Pb và Cd còn lại sau cả ba quá trình keo tụ/bông tụ giảm một cách đáng kể. Và có thể sử dụng trong thiết kế xử lý nước thải chứa các ion kim loại này.

Bảng 2. Thành phần ion kim loại nặng trong nước thải sau khi keo tụ/bông tụ				
Thành phần	PAC/Bentonite	Bentonite/Chitosan	PAC/Bentonite/Chitosan	TCVN 5945-1995 đối với nước thải loại A
Zn ²⁺	0,2 mg/l	3,92 mg/l	0,10 mg/l	1 mg/l
Pb ²⁺	0,09 mg/l	0,233 mg/l	0,05 mg/l	0,2 mg/l
Cd ²⁺	0,03 mg/l	0,06 mg/l	0,02 mg/l	0,01 mg/l
Cu ²⁺	0,105 mg/l	0,98 mg/l	0,08 mg/l	0,1 mg/l

IV. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu có thể rút ra những kết luận sau đây:

1. Quá trình keo tụ/bông tụ sử dụng các tác nhân keo tụ PAC và trợ keo tụ bentonite và chitosan khá hiệu quả trong xử lý nước thải chứa ion kim loại nặng.

2. Hiệu suất loại ion kim loại ra khỏi nước thải đạt trên 98% ở quá trình sử dụng PAC/bentonite và PAC/bentonite/chitosan đối với ion Zn²⁺ và Cu²⁺ và trên 70% đối với ion Pb²⁺ và Cd²⁺ ở quá trình sử dụng PAC/bentonite và PAC/bentonite/chitosan. Hiệu suất thấp nhất đối với các ion này quan sát được ở quá trình sử dụng bentonite/chitosan.

Sử dụng PAC, bentonite và chitosan trong quá trình keo tụ để loại bỏ ion kim loại nặng trong nước thải có ưu điểm vượt trội so với sử dụng các hợp chất FeCl₃ – một hợp chất thường ăn mòn thiết bị trong hệ thống xử lý và thường để lại lượng bùn thải lớn [7].

Kết quả nghiên cứu có thể áp dụng trong xử lý nước thải chứa ion kim loại nặng bao gồm nước thải sửa chữa tàu biển bằng tia nước áp lực.

V. LỜI CẢM ƠN

Tác giả xin chân thành cảm ơn các anh chị phòng thí nghiệm môi trường, khoa CNHH & TP, Trường Đại học sư phạm Kỹ thuật TP. HCM đã tận tình giúp đỡ tôi thực hiện những thí nghiệm có liên quan đến công trình này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Amuda, O.S., Amoo, I.A., Ipinmoroti, K.O., Ajayi, O.O., “Coagulation / Flocculation Process in The Removal of Tracer Metal Present in Industrial Wastewater,” *J. Appl. Sci. Environ. Mgt*, Vol. 10 (3), 159-162, 2006.
- Feng Ting LI, Xia LI, Bing ZHANG, Qing Hua OUYANG, “Removal of Heavy Metal in Effluent by Adsorption and Coagulation.” *Chinese Chem. Letters*, Vol. 15 (1) 83 – 86, 2004.
- Karvelas, M., Katsoyiannis, C., Samara, C., “Occurrence and Fate of Heavy Metals in the Wastewater Treatment Process.” *Chemosphere* 53; (10), 1201-1210, 2003.
- M. Taghiganji, M. Khosravi and R. Rakhshae, “Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the Wastewater by Treated *Azolla Filiculoides* with H₂O₂/Mgcl₂,” *In. J. of Envi. Sci. & Tech.*, Vol.1(4) 265-271 (2005).
- Matheickal, J. T. and Q. Yu, “Biosorption of Lead (II) and Copper (II) from Aqueous Solutions by Pre-Treated Biomass of Australian Marine Algae.” *Bioresource Tech.*, 69, 223-229, 1999.
- O.S. Fatoki, A.O. Ogunfowokan, “Effect of Coagulant Treatment on the Metal Composition of Raw Water.” *Water SA* Vol. 28 No. 3 July 2002.
- Tridib, T. and Bhudeb, R. D., “Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water,” *J. Phy. Sci.* Vol. 10, 93-127, 2006.