

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG**

**BÁO CÁO TÓM TẮT**

**ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
CẤP ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG**

**NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG PHƯƠNG PHÁP TÁCH TỪ TÍNH SỬ DỤNG HẠT  
 $\gamma$ -PGM TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM KIM LOẠI NẶNG**

**MÃ SỐ: B2016-ĐN02-16**

**Chủ nhiệm đề tài: TS. Lê Thị Xuân Thùy**

**Đà Nẵng, 2018**

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết của đề tài

Bên cạnh sự tăng trưởng kinh tế, phát triển xã hội, ô nhiễm môi trường và phát triển bền vững trở thành mối quan tâm và thách thức rất lớn đối với mỗi quốc gia nói chung, mỗi thành phố nói riêng. Bởi lẽ, các chất thải công nghiệp không chỉ ngày càng gia tăng về khối lượng, mà còn đa dạng về chủng loại và chứa đựng một lượng lớn các độc hại cho môi trường và sinh vật.

Đối với một số ngành sản xuất công nghiệp đặc thù như khai thác khoáng sản, tinh chế quặng, sản xuất kim loại, xi mạ, dệt nhuộm, luyện kim... thành phần nước thải chứa kim loại nặng với nồng độ rất cao. Kim loại nặng có thể được xem như là một chất độc thầm lặng bởi tính chất không phân hủy sinh học, khả năng tồn tại và bền vững bên trong cơ thể sống với thời gian rất dài mà không gây nhiễm độc biểu hiện ra bên ngoài. Sau thời gian tích lũy lâu dài, chúng trở thành tác nhân gây ra các căn bệnh hiểm nghèo quái ác. Ở một số quốc gia phát triển, ô nhiễm nguồn nước bởi kim loại nặng và các ảnh hưởng đi kèm của nó đến hệ sinh thái cũng như sức khỏe, tính mạng con người đã và vẫn đang là nỗi ám ảnh rất lớn, điển hình như thảm họa Minamata tại Nhật Bản.

Ở Việt Nam nói chung và thành phố Đà Nẵng nói riêng, quá trình tăng trưởng và phát triển các ngành công nghiệp đã và đang mang lại những lợi ích to lớn, đóng góp đáng kể vào nguồn ngân sách quốc gia và địa phương. Thế nhưng, những hậu quả mà sự phát triển đó gây ra cũng không hề nhỏ, đặc biệt đối với môi trường sống. Tình trạng ô nhiễm môi trường vẫn đang là vấn đề nhức nhối trong xã hội, mà chủ yếu là ô nhiễm nguồn nước. Mỗi ngành công nghiệp xả thải vào nguồn nước những chất độc hại đặc thù tương ứng với quá trình sản xuất của nó, và kim loại nặng trong ngành xi mạ là một điển hình. Ảnh hưởng của kim loại nặng là không nhỏ đến môi trường, sinh vật và con người bởi tính chất độc hại, khó phân hủy và khả năng tích lũy bền vững. Do đó, việc xử lý kim loại nặng trong nước thải là vấn đề cấp thiết và cần được quan tâm đúng mức. Hơn nữa, các phương pháp xử lý kim loại nặng hiện nay mặc dù được nghiên cứu và ứng dụng trong một thời gian dài, nhưng vẫn còn nhiều nhược điểm như sử dụng nhiều hóa chất và tiêu hao năng lượng lớn, xây dựng nhiều hạng mục công trình, chưa xử lý được bùn thải. Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra phương pháp mới là một giải pháp hữu ích để khắc phục những hạn chế trong vấn đề xử lý.

Những năm gần đây, phương pháp từ tính đang được nhiều nhà khoa học quan tâm, vì nó đáp ứng được nhu cầu loại bỏ các chất gây ô nhiễm trong môi trường nước một cách đơn giản, nhanh chóng và tiết kiệm năng lượng, bằng cách sử dụng nam châm hoặc điện từ trường mà không phải dùng bất kỳ một hệ thống bơm hay lọc phức tạp nào. Hạt hấp phụ từ tính poly gamma glutamic acid coated magnetite particle ( $\gamma$ -PGM) sử dụng trong đề tài là hạt có lõi mang từ tính  $Fe_3O_4$  được phủ lên lớp poly gamma glutamic axit ( $\gamma$ -PGA) - một loại polyme có khả năng tự phân huỷ và được chiết xuất từ thực phẩm, hiện đang được thương mại hoá trên thị trường Nhật Bản bởi công ty Nippon PolyGlu và được xem là vật liệu an toàn với con người, thân thiện với môi trường. Đặc biệt, việc ứng dụng  $\gamma$ -PGM trong phương pháp tách từ tính ở Việt Nam vẫn chưa được nhiều người biết đến. Do đó, đề tài “*Nghiên cứu áp dụng phương pháp tách từ tính sử dụng hạt  $\gamma$ -PGM trong xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng*” mà nhóm chúng tôi đề xuất sẽ là một hướng đi hoàn toàn mới, một kết quả ứng dụng mới, một sự lựa chọn mới trong việc giải quyết vấn đề môi trường nhức nhối hiện nay.

## **2. Mục tiêu nghiên cứu**

### **2.1. Mục tiêu tổng quát**

Đánh giá được hiện trạng chất lượng nguồn nước thải nhiễm kim loại nặng tại một công ty cụ thể trong thành phố Đà Nẵng và vùng lân cận, đề xuất phương pháp tách từ tính để xử lý kim loại nặng trong nước thải sản xuất của nhà máy

### **2.2. Mục tiêu cụ thể**

- Khảo sát, đánh giá khả năng xử lý kim loại nặng trong nước thải công nghiệp của vật liệu từ tính  $\gamma$ -PGM

- Đề xuất khả năng áp dụng vật liệu từ tính này trong công nghệ xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng, đưa ra các thông số kỹ thuật tối ưu để xử lý kim loại nặng cho nước thải sản xuất đối với từng công ty (pH, lượng hóa chất cần thiết, thời gian phản ứng, tốc độ khuấy)

- Thiết kế và vận hành mô hình tách từ tính

## **3. Cách tiếp cận**

- Kế thừa các kết quả nghiên cứu trong và ngoài nước liên quan đến lĩnh vực đề tài

- Tiếp cận thông qua các thí nghiệm khảo sát thực nghiệm, quan sát và ghi chép đánh giá

- Tiếp cận phân tích và tổng hợp

#### **4. Đối tượng nghiên cứu**

- Nước thải sản xuất nhiễm kim loại nặng của Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam

- Mô hình tách từ tính sử dụng hạt  $\gamma$ -PGM

#### **5. Phương pháp nghiên cứu**

- Phương pháp lấy mẫu hiện trường

- Phương pháp thực nghiệm

- Phương pháp phân tích hóa học

- Phương pháp kế thừa, tổng hợp và xử lý số liệu

#### **6. Nội dung nghiên cứu**

- Nội dung 1: Khảo sát hiện trạng và đánh giá chất lượng nước thải sản xuất nhiễm kim loại nặng của một công ty trong địa bàn thành phố Đà Nẵng và vùng lân cận

- Nội dung 2: Nghiên cứu các thông số kỹ thuật ảnh hưởng đến khả năng xử lý kim loại nặng như độ pH, hàm lượng hoá chất cần thiết, thời gian phản ứng

- Nội dung 3: Đánh giá hiệu quả tái sử dụng vật liệu hấp phụ từ tính  $\gamma$ -PGM

- Nội dung 4: Thiết kế và đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng cho một công ty trong địa bàn thành phố Đà Nẵng và vùng lân cận

#### **7. Ý nghĩa của đề tài**

- Giải quyết được vấn đề ô nhiễm kim loại nặng tại các khu công nghiệp.

- Tăng cường năng lực nghiên cứu khoa học trong lĩnh vực bảo vệ môi trường và chăm sóc sức khỏe cộng đồng, nâng cao nhận thức cho cộng đồng về bảo vệ môi trường.

#### **8. Cấu trúc luận văn**

Luận văn có bố cục như sau:

Mở đầu

Chương 1: Tổng quan

Chương 2: Đối tượng, phương pháp và nội dung nghiên cứu

Chương 3: Kết quả và thảo luận

Kết luận và kiến nghị

## **CHƯƠNG 1 – TỔNG QUAN**

### **1.1. KIM LOẠI NẶNG**

- 1.1.1. Sơ lược về kim loại nặng
- 1.1.2. Kim loại nặng trong môi trường nước
- 1.1.3. Liên kết cơ kim
- 1.1.4. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người

### **1.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC**

- 1.2.1. Phương pháp kết tủa
- 1.2.2. Phương pháp đông tụ - keo tụ
- 1.2.3. Phương pháp trao đổi ion
- 1.2.4. Phương pháp tuyển nổi
- 1.2.5. Quá trình tách bằng màng
- 1.2.6. Phương pháp điện hóa
- 1.2.7. Phương pháp hấp phụ
- 1.2.8. Phương pháp tách từ tính

### **1.3. ĐẶC ĐIỂM CỦA MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG ĐIỂN HÌNH TRONG NƯỚC THẢI XI MẠ**

- 1.3.1. Niken (Ni)
- 1.3.2. Đồng (Cu)
- 1.3.3. Kẽm (Zn)
- 1.3.4. Chì (Pb)
- 1.3.5. Cadimi (Cd)
- 1.3.6. Crom (Cr)

### **1.4. VẬT LIỆU TỪ TÍNH $\gamma$ -PGM**

#### **1.4.1. Gamma poly glutamic axit ( $\gamma$ -PGA)**

Gamma poly glutamic axit ( $\gamma$ -PGA) là một polymer tự nhiên do phản ứng trùng ngưng các đơn vị L-glutamic axit, D-glutamic axit hoặc cả hai.  $\gamma$ -PGA cũng được tạo ra từ vi khuẩn, đặc biệt là loại vi khuẩn Bacillus.  $\gamma$ -PGA khác với protein, bởi vì glutamate được polymer hóa bên trong tế bào theo liên kết  $\gamma$ -amide và được tổng hợp trong ribosome. Do đó, những chất khó chuyển hóa của protein như chloramphenicol không ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp

$\gamma$ -PGA. Do liên kết  $\gamma$  có trong thành phần của bã glutamate,  $\gamma$ -PGA bền vững với enzyme proteaza có khả năng phân hủy protein và peptit.  $\gamma$ -PGA có thể tồn tại trong môi trường axit tự do không tan hoặc các muối tan của chúng với các cation khác nhau như  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  hay  $\text{Ca}^{2+}$ .

Với thuộc tính có thể phân hủy, có thể ăn được và không độc hại với con người,  $\gamma$ -PGA là một chất rất quan trọng được khai thác ứng dụng rộng rãi như trong bảng dưới đây.

Năm 2013, các nhà khoa học đã tìm ra khả năng của hạt từ tính oxit sắt phủ  $\gamma$ -PGA để tách các kim loại nặng như  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$ . Hạt từ tính phủ  $\gamma$ -PGA cho thấy khả năng tách các kim loại nổi bật và hiệu suất cao hơn so với hạt từ tính hoặc  $\gamma$ -PGA đơn chất, khắc phục được nhược điểm của mỗi loại vật liệu này. Điều này chứng tỏ  $\gamma$ -PGA có khả năng ứng dụng để xử lý nước thải.

#### **1.4.2. Hạt sắt từ $\text{Fe}_3\text{O}_4$**

Hạt từ tính được ứng dụng trong các lĩnh vực như:

- Tách từ gradient cao.
- Chất lỏng sắt.
- Chụp cắt lớp cộng hưởng từ tính.
- Dẫn truyền thuốc từ tính.
- Ứng dụng cơ điện.

#### **1.4.3. Vật liệu từ tính $\text{Fe}_3\text{O}_4$ phủ gamma poly glutamic axit ( $\gamma$ -PGA)**

Ưu điểm của các hạt sắt từ chính là khả năng khuếch tán mạnh, tách nhanh và hiệu quả trong thời gian ngắn bằng cách sử dụng nam châm, nhưng các hạt sắt từ có xu hướng tập hợp lại với nhau trong dung dịch do tính lưỡng cực, kỵ nước và lực Van der Waals, làm hạn chế ứng dụng của chúng trong các lĩnh vực khác. Không những thế, hạt từ tính  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  cũng dễ bị ăn mòn hoặc hòa tan trong môi trường có pH thấp như nước thải chứa kim loại nặng. Để khắc phục vấn đề này, các hạt oxit sắt thường được phủ một loạt các nhóm chức vật liệu như chất hoạt động bề mặt hay các polymer.

Do đó, vật liệu  $\gamma$ -PGM được đã được các nhà khoa học nghiên cứu, tổng hợp và ứng dụng trong lĩnh vực nghiên cứu khả năng loại bỏ kim loại nặng trong nước thải. Việc phủ lớp  $\gamma$ -PGA lên hạt từ tính không chỉ khắc phục được các nhược điểm của hạt sắt từ, phát huy khả năng hấp phụ kim loại nặng của  $\gamma$ -PGA mà còn đạt được hiệu suất xử lý cao, nhanh chóng và có khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ được nhiều lần.

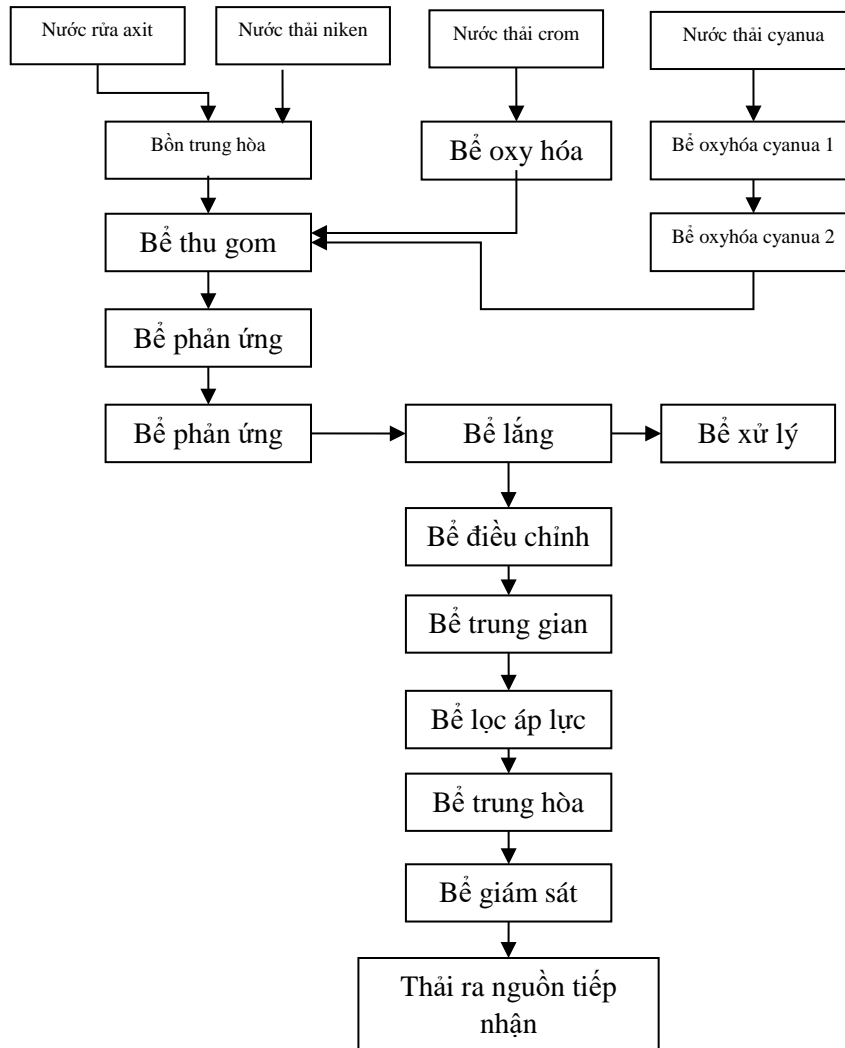
## 1.5. TỔNG QUAN VỀ ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

### 1.5.1 Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam

a) Vị trí địa lý

b) Hoạt động sản xuất

d) Quy trình xử lý nước thải sản xuất



Hình 1. Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam

Nước thải từ nguồn nước rửa axit, nước rửa niken được thu gom và dẫn về bồn trung hòa. Sau đó nước được dẫn về bể thu gom.

Nước thải crom thu gom và dẫn về bể oxy hóa. Tại đây dung dịch  $\text{NaHSO}_4$  được bơm vào để thực hiện phản ứng chuyển từ  $\text{Cr}^{6+}$  sang  $\text{Cr}^{3+}$  ít độc hơn.

Nước thải cyanua được dẫn về bể oxy hóa cyanua 1. Tại đây đưa NaClO vào và để thực hiện phản ứng phân giải  $CN^-$  thành  $CNO^-$ . Nước sau khi qua bể oxy hóa cyanua 2 được dẫn về bể thu gom.

Từ bể thu gom dẫn nước về bể phản ứng. Tại bể phản ứng muối  $CaCl_2$  và muối  $FeCl_3$  được bơm vào, được trộn lẫn. Tiếp theo ở bể phản ứng thứ hai thì bơm NaOH và điều chỉnh pH thích hợp để xử lý kim loại.

Nước được dẫn vào bể lắng để lắng các thành phần  $M(OH)_n$ . Phần nước trong sau khi đã lắng kết tủa (ở bể lắng) sẽ được điều chỉnh trung hòa pH thích hợp bằng axit trong bể điều chỉnh pH với dung dịch kiềm. Phần bùn cặn dẫn đến bể tách bùn.

Tiếp theo dẫn dung dịch từ bể điều chỉnh pH sang bể trung gian, tiếp theo dẫn nước sang bể lọc áp lực để loại bỏ triệt để những thành phần cặn lơ lửng có trong nước. Sau khi khử cặn thì nước được trung hòa. Trong bồn xử lý nước cuối cùng thì giám sát chất lượng nước như: độ kiềm, ... dùng UV hấp thụ độ ánh sáng và kiểm soát nồng độ các chất trong nước trước khi thải ra nguồn tiếp nhận là hệ thống xử lý nước thải KCN Điện Nam – Điện Ngọc, đạt TCVN 5945:2005 – cột B.

Còn phần bùn cặn phát sinh trong quá trình kết tủa ở bể lắng thì dùng máy tách nước theo dạng ép lọc. Ép bùn dơ và dùng tấm lọc tách nước và cặn. Phần nước được dẫn đến bồn điều chỉnh pH, phần cặn được thu hồi và kết hợp với Công ty Môi trường Đô thị Đà Nẵng xử lý chất thải nguy hại theo đúng qui định.

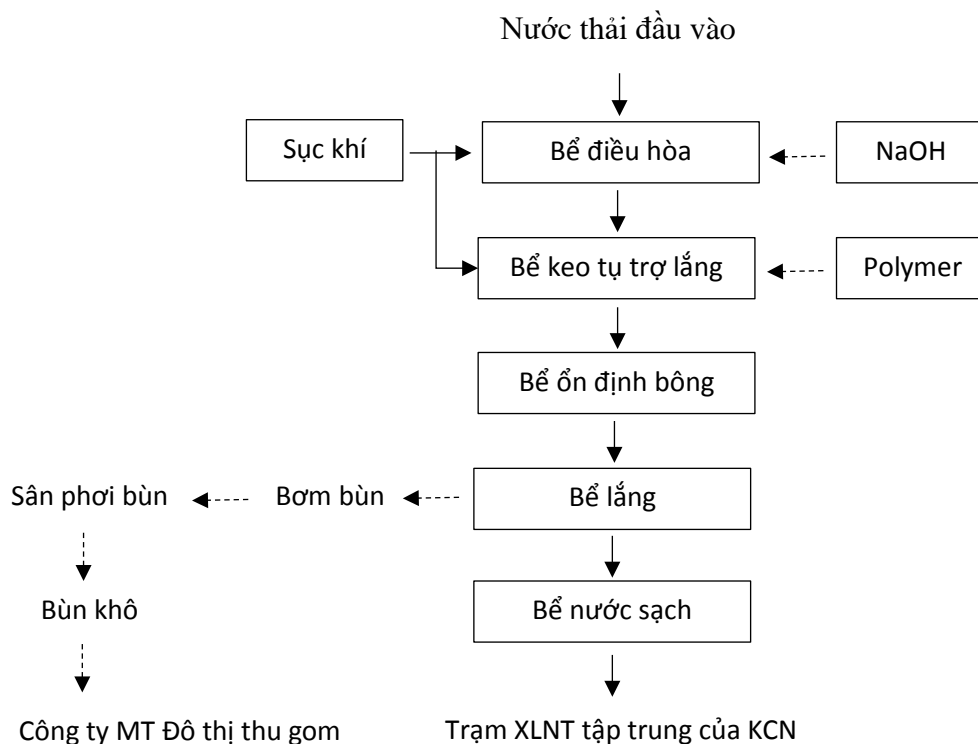
### **1.5.2 Nhà máy Cơ khí – Mạ thuộc Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng <sup>[42]</sup>**

*a) Vị trí địa lý*

*b) Hoạt động sản xuất*

*d) Quy trình xử lý nước thải*





Hình 2. Sơ đồ quy trình công nghệ hệ thống xử lý nước thải tập trung của Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng

Hiện nay, Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ đang sử dụng phương pháp trung hòa, keo tụ và lắng để xử lý các kim loại nặng. Để khử crom trong nước thải sản xuất, nhà máy sẽ khử  $\text{Cr}^{6+}$  ngay tại bể trợ dung trước khi thải vào hệ thống xử lý nước thải chung.

Sau khi khử crom, nước thải được thải về hệ thống xử lý nước thải chung để xử lý cùng với các kim loại nặng khác bằng cách điều chỉnh pH và cho kết tủa các kim loại này dưới dạng hydroxit không tan hoặc tạo muối khó tan. Tại bể phản ứng, nước thải được cung cấp dung dịch NaOH hoặc  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  và không khí để khuấy trộn tạo điều kiện tốt nhất cho quá trình phản ứng. Nước thải sau khi được trung hòa pH bằng xút sẽ chảy vào bể keo tụ. Tại đây polymer polyacrylamit được bổ sung để tăng hiệu quả lắng các hydroxit kim loại. Sau đó, nước thải chảy qua bể lắng để lắng lượng bùn và các bông keo tụ, và được đầu nổi vào hệ thống xử lý tập trung của Khu công nghiệp Hòa Khánh. Lượng bùn được thu gom và phơi ở sân phơi bùn. Nồng độ các kim loại nặng sau xử lý của Công ty đạt QCVN 40:2011/BTNMT – cột B.

## CHƯƠNG 2 – ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

#### 2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

- Ion kim loại nặng trong nước thải sản xuất của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam.

- Vật liệu hấp phụ  $\gamma$ -poly glutamic acid coated magnetic nanoparticles ( $\gamma$ -PGM) do Công ty TNHH Nippon Poly-Glu - Nhật Bản sản xuất.

#### 2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

- Nước thải sản xuất nhiễm kim loại nặng của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam.

### 2.2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.2.1. Khảo sát hiện trạng và đánh giá chất lượng nước thải sản xuất nhiễm kim loại nặng của một công ty trong địa bàn thành phố Đà Nẵng và vùng lân cận

2.2.2. Nghiên cứu các thông số kỹ thuật ảnh hưởng đến khả năng xử lý kim loại nặng như độ pH, hàm lượng hoá chất cần thiết, thời gian phản ứng và tốc độ khuấy

2.2.3. Đánh giá hiệu quả tái sử dụng vật liệu từ tính  $\gamma$ -PGM

2.2.4. Thiết kế và đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm kim loại nặng cho một công ty trong địa bàn thành phố Đà Nẵng và vùng lân cận

### 2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.4. MÔ HÌNH TÁCH TỪ TÍNH

#### 2.4.1. Cơ sở lý thuyết

Mô hình tách từ tính được thực hiện dựa trên 2 quá trình chính là quá trình hấp phụ, dính bám và quá trình tách. Các quá trình cụ thể như sau:

##### *a. Quá trình hấp phụ, dính bám*

- Dựa trên cơ sở lý thuyết của quá trình hấp phụ cũng như các đặc điểm, tính chất, cấu trúc của hạt  $\gamma$ -PGM, các ion kim loại nặng trong nước thải sẽ di chuyển đến tiếp xúc với  $\gamma$ -PGM nhờ sự khuếch tán đối lưu. Các nhóm chức -COOH của hạt  $\gamma$ -PGM có khả năng trao đổi ion  $H^+$  với các ion kim loại trong nước thải và hình thành phức chất.

- Bên cạnh đó, quá trình dính bám các hạt keo hydroxit cũng như ion kim loại lên mạng lưới ba chiều của  $\gamma$ -PGM cũng đồng thời diễn ra.

### ***b. Quá trình tách hạt $\gamma$ -PGM ra khỏi nước thải***

Với cấu tạo lõi là các hạt  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có độ từ tính cao, các hạt  $\gamma$ -PGM được tách ra khỏi nước thải một cách nhanh chóng và dễ dàng bằng nam châm điện hay nam châm vĩnh cửu. Sau khi tách  $\gamma$ -PGM ra khỏi nước thải, có thể tiến hành giải hấp - tái hấp phụ hoặc thu hồi ~~ion~~ ion kim loại.

#### **2.4.2. Nguyên lý hoạt động**

Nước thải sau khi điều chỉnh pH được cho vào bình phản ứng cùng với lượng  $\gamma$ -PGM cần thiết cho quá trình hấp phụ. Cánh khuấy sẽ quay để tăng khả năng tiếp xúc của  $\gamma$ -PGM với nước thải, đồng thời ngăn không cho hạt  $\gamma$ -PGM lắng đọng. Sau thời gian khuấy trộn nhất định, nước thải cùng với các hạt  $\gamma$ -PGM được xả xuống bể lắng và được dẫn qua máng có các thanh nam châm đặt bên dưới. Các hạt  $\gamma$ -PGM sẽ được nam châm hút và giữ lại trong lòng máng, còn nước thải sau khi xử lý chảy vào thùng chứa. Nước thải từ thùng chứa sẽ được bơm tuần hoàn, chảy qua máng có nam châm một lần nữa để thu hồi triệt để hạt  $\gamma$ -PGM nếu cần thiết. Hệ thống xử lý sẽ dừng lại khi nồng độ kim loại nặng ở thùng chứa đạt mức cho phép theo yêu cầu của QCVN 40:2011/BTNMT - cột B.

### CHƯƠNG 3 – KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC THẢI SẢN XUẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG CỦA MỘT CÔNG TY TRONG ĐỊA BÀN THÀNH PHỐ ĐÀ NẴNG VÀ VÙNG LÂN CẬN

##### 3.1.1. Kết quả phân tích nước thải nhà máy sản xuất sen vòi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam

Bảng 1. Kết quả nồng độ kim loại nặng trong nước thải sản xuất của Nhà máy sản xuất sen vòi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam

STT	Thông số	ĐVT	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 3	QCVN 40:2011/ BTNMT (cột B)
1	pH		1	5	1,5	5,5 - 9
2	Ni	mg/L	215,77	143,73	60,25	0,5
3	Cu	mg/L	64,75	17,76	13,49	2
4	Zn	mg/L	21,22	10,80	11,16	3
5	Cr	mg/L	38,43	18,11	-	-
6	Pb	mg/L	0,95	-	-	0,5
7	Cd	mg/L	0,04	-	-	0,1

Từ kết quả phân tích các chỉ tiêu kim loại nặng cũng như độ pH của nước thải, có thể nhận thấy rằng, giá trị pH và nồng độ các kim loại nặng trong mỗi đợt lấy nước thải là khác nhau. Điều này có thể giải thích là do ảnh hưởng của quá trình sản xuất. Số lượng sản phẩm sản xuất ra sẽ tăng lên hoặc giảm xuống tùy thuộc vào thị trường và nhu cầu của người tiêu dùng, từ đó sẽ tác động đến lưu lượng và đặc điểm nước thải sản xuất của nhà máy trong mỗi thời điểm kinh doanh.

Nhìn chung, nước thải sản xuất của Nhà máy sản xuất sen vòi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam chứa hàm lượng kim loại nặng rất cao, chủ yếu là các kim loại Ni, Cu, Zn và Cr, còn Pb và Cd thì hàm lượng không đáng kể. Trong đợt mẫu thứ 2, nồng độ Ni vượt gấp 287 lần, nồng độ Cu vượt gấp 9 lần, nồng độ Zn vượt gấp 4 lần so với cột B của QCVN 40:2011/BTNMT. Đối với Cr, trong quy chuẩn này không có giá trị để so sánh, nhưng nếu so sánh với  $Cr^{6+}$  thì hàm lượng Cr vượt đến 181 lần. Vì vậy, các kim loại này cần phải được xử lý trước khi xả vào hệ thống thoát nước chung của khu

công nghiệp. pH của nước thải sản xuất cũng rất thấp, giá trị pH dao động từ 1 - 1,5. Do đó, để có thể tách các kim loại này ra khỏi nước thải, cần phải điều chỉnh tăng pH đến giá trị phù hợp. Tổng lưu lượng nước thải sản xuất của Nhà máy là 118,6 m<sup>3</sup>/ngđ<sup>[5]</sup>.

### 3.1.2. Kết quả phân tích mẫu nước thải của Nhà máy Cơ khí – Mạ thuộc Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng

Bảng 2. Nồng độ kim loại nặng trong nước thải nhà máy Cơ khí – Mạ Đà Nẵng

STT	Thông số	ĐVT	Đợt 1	Đợt 2	QCVN 40:2011/ BTNMT - cột B
1	pH	-	1,22	1,15	5,5 - 9
2	Cd	mg/L	0,348	0,395	0,1
3	Cr <sub>tổng</sub>	mg/L	362	362	-
4	Pb	mg/L	2,120	2,750	0,5
5	Cu	mg/L	0,987	-	2
6	Zn	mg/L	8773	1938	3
7	Fe <sub>tổng</sub>	mg/L	4188	10925	0,5

Có thể nhận thấy, pH nước thải sản xuất của Công ty Cơ khí – Mạ Đà Nẵng rất thấp, chỉ dao động dưới 1,5. Nồng độ các kim loại nặng Cd và Pb trong nước thải sản xuất của nhà máy Cơ khí – Mạ Đà Nẵng trong hai lần lấy mẫu không có sự chênh lệch nhiều. Nồng độ trung bình kim loại Cd vượt gấp 3 lần và nồng độ Pb trung bình vượt gấp 5 lần so với QCVN 40:2011 – cột B, trong khi nồng độ kim loại Cu không vượt quy chuẩn. Hai kim loại có nồng độ cao nhất là Fe và Zn, trung bình hai đợt lấy mẫu nồng độ mỗi kim loại lần lượt là 7557 mg/L và 5356 mg/L, vượt 15113 lần và 1784 lần so với QCVN 40:2011 – cột B. Có hiện tượng này là do hoạt động sản xuất đặc thù của Công ty là mạ kẽm. Quá trình tẩy gỉ, rửa axit các phế liệu làm phát sinh ra một lượng lớn Fe và Zn. Kim loại Cr cũng có nồng độ cao đến 362 mg/L được thải ra từ bể thụ động. Tổng lưu lượng nước thải sản xuất của nhà máy là 5,8 m<sup>3</sup>/ngđ.

Từ các kết quả khảo sát ở trên, có thể thấy, Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng, Nhà máy sản xuất sen vòi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam là hai nhà máy có nước thải sản xuất nhiễm kim loại nặng đại diện cho mỗi khu vực và lĩnh vực sản xuất khác nhau. Điều này có thể được thấy rõ qua các bảng kết quả phân tích kim loại nặng. Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng với hoạt động sản xuất

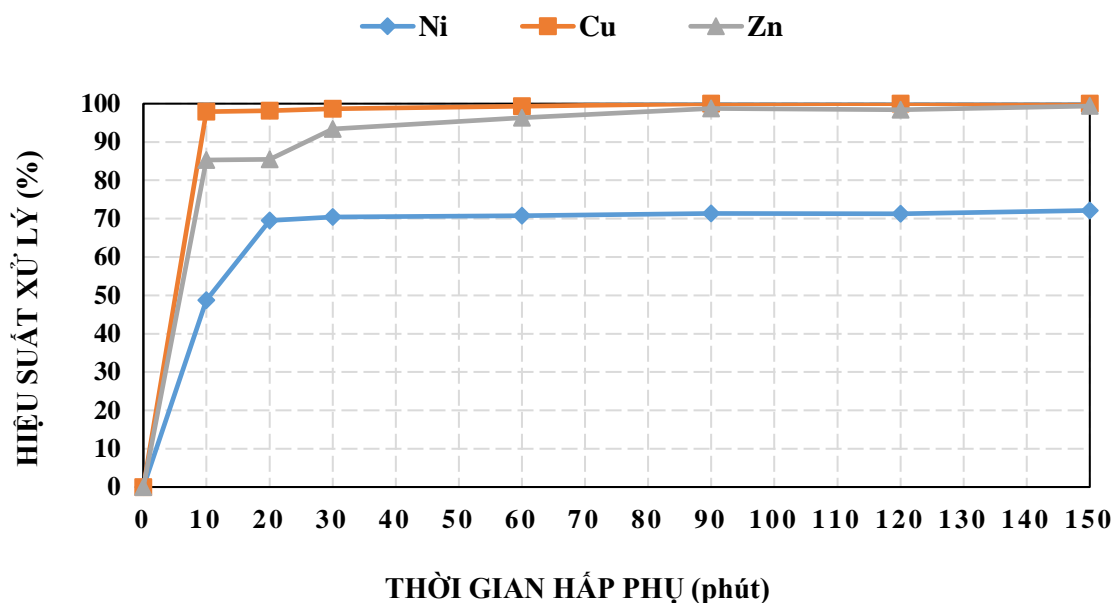
chính là mạ kẽm, có lưu lượng xả thải ít hơn, chỉ 5,8 m<sup>3</sup>/ngđ, nồng độ các kim loại nặng như Pb, Cd và Cu thấp nhưng nồng độ các kim loại Fe, Zn và Cr lại rất cao, tổng trung bình 2 đợt khảo sát là 13254 mg/L. Trong khi đó, Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam hoạt động sản xuất các thiết bị phòng tắm, có lưu lượng nước thải trung bình lên đến 118,6 m<sup>3</sup>/ngđ, tổng trung bình nồng độ các kim loại nặng Ni, Cu và Zn trong 3 đợt khảo sát là 186,31 mg/L, các kim loại Pb và Cd nồng độ không đáng kể. Để đảm bảo tính khả thi của đề tài, nước thải của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam được lựa chọn để làm đối tượng nghiên cứu cho quá trình xử lý kim loại nặng trong nước thải sản xuất bằng vật liệu từ tính  $\gamma$ -PGM. Còn nước thải của Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng được tiếp tục nghiên cứu thực hiện sau.

## **3.2. KẾT QUẢ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG CỦA HẠT TỪ TÍNH $\gamma$ -PGM**

### **3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian**

Thí nghiệm khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ kim loại nặng được tiến hành như sau:

- Nồng độ đầu vào các kim loại Ni, Cu, Zn tương ứng lần lượt là 143,73 mg/L, 17,76 mg/L, 10,80 mg/L.
- pH: 5.
- Thể tích mỗi mẫu: 50 mL.
- Lượng  $\gamma$ -PGM: 0,5 g.
- Thời gian hấp phụ thay đổi lần lượt qua các mẫu: 10 phút, 20 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút.



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất xử lý kim loại nặng

\* Nhận xét:

Nồng độ Ni trong nước thải giảm mạnh trong 20 phút đầu tiên, hiệu suất đạt 69,54 %. Khi tăng thời gian tiếp xúc từ 20 đến 150 phút thì hàm lượng Ni được hấp phụ tăng không đáng kể, hiệu suất dao động từ 70,43 % đến 72,14 %.

Hiệu suất xử lý Cu đạt đến 97,95 % chỉ sau 10 phút thực hiện quá trình hấp phụ, nồng độ giảm 48,76 lần so với ban đầu. Cùng tăng thời gian hấp phụ, nồng độ Cu càng giảm và đạt dưới giá trị cho phép của cột B - QCVN 40:2011/BTNMT.

Nồng độ Zn giảm mạnh sau 60 phút thực hiện quá trình hấp phụ, chỉ còn 0,39 mg/L, hiệu suất 99,37%. Khi tăng thời gian tiếp xúc từ 60 đến 150 phút thì nồng độ Zn giảm không đáng kể và xem như đạt trạng thái cân bằng từ những phút thứ 60.

Theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt, các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại. Liên quan đến yếu tố thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, thời gian ngắn thì chưa đủ để các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ được “lấp đầy” bởi các ion kim loại. Ngược lại, khi thời gian dài thì lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ cũng càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại vào nước càng lớn, nên hiệu quả hấp phụ gần như không tăng và dần đạt về trạng thái cân bằng. So sánh hiệu suất hấp phụ ở các khoảng thời gian được khảo sát trong đề tài này thì hiệu quả hấp phụ tốt nhất là sau 30 phút.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của pH

Sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ được tiến hành thí nghiệm như sau:

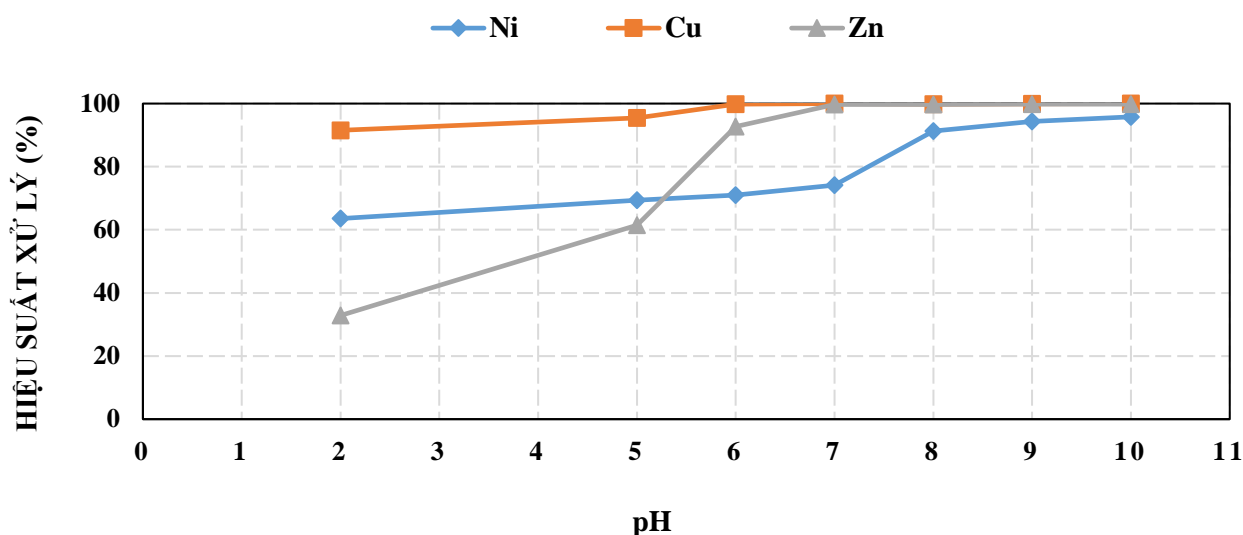
- Nồng độ đầu vào các kim loại Ni, Cu, Zn tương ứng lần lượt là 143,73 mg/L, 17,76 mg/L, 10,80 mg/L.

- Thể tích mỗi mẫu: 50 mL.

- Lượng  $\gamma$ -PGM: 0,5 g.

- Thời gian hấp phụ: 30 phút.

- Giá trị pH thay đổi lần lượt qua các mẫu: 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý kim loại nặng

\* Nhận xét:

Hiệu suất xử lý các kim loại Ni, Cu và Zn thể hiện rất rõ qua các thí nghiệm thay đổi giá trị pH của mẫu nước thải.

Đối với quá trình hấp phụ Ni, nồng độ ban đầu giảm dần ở các giá trị pH từ 5 đến 7, dẫn đến hiệu suất tăng từ 69,35 % đến 74,13 %. Khi pH của mẫu nước thải tăng từ 8 đến 10, nồng độ Ni giảm xuống rõ rệt, chỉ còn 6,04 mg/L, hiệu suất đạt đến 95,8 %. Điều này chứng tỏ Ni được hấp phụ tốt nhất trong khoảng pH từ 8 - 10. Kết quả của các tài liệu số [19] và số [47] cũng có cùng xu hướng với kết quả nghiên cứu của đề tài. Đối với Ni, trong môi trường nước có pH nhỏ hơn 8, Ni tồn tại chủ yếu dưới dạng  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . Lúc này, bề mặt vật liệu hấp phụ tích điện dương và không hấp phụ các ion  $\text{Ni}^{2+}$  vào các mặt rỗng của chúng. Khi pH lớn hơn 8, Ni kết tủa thành  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  do sự có mặt của các anion hydroxit. Lúc này, bề mặt của các hạt  $\gamma$ -PGM sẽ tích điện âm do sự proton hóa các nhóm chức và đạt đến mức tối đa, do đó dễ dàng hấp phụ Ni bởi lực hút tĩnh điện. Quá trình thủy phân và hấp phụ xảy ra trái ngược nhau trên mặt tiếp xúc giữa vật liệu hấp phụ và dung dịch. Quá trình hấp phụ Ni diễn ra nhanh chóng ở giai đoạn đầu tiên và dần dần trở nên ổn định theo thời gian. Kết quả này cũng đã giải thích



được nguyên nhân hiệu suất xử lý Ni không cao trong các thí nghiệm khảo sát lượng  $\gamma$ -PGM và thời gian hấp phụ ở mục 3.2.1 a) và b), bởi các thí nghiệm này đã được thực hiện ở giá trị pH ban đầu của nước thải, tức là pH bằng 5. Vì vậy nồng độ Ni sau khi hấp phụ vẫn còn khá cao, hiệu suất cao nhất ở môi trường pH bằng 5 là 74,67%.

Khi giá trị pH bằng 6 thì nồng độ của Cu trong nước thải giảm mạnh, giảm xuống hơn 494 lần so với nồng độ ban đầu, hiệu suất đạt đến 99,8 %. Khi tăng dần pH của mẫu nước thải thì hiệu suất xử lý cũng không thay đổi đáng kể. Xu hướng này đã xác nhận lại thông qua tài liệu số [36].

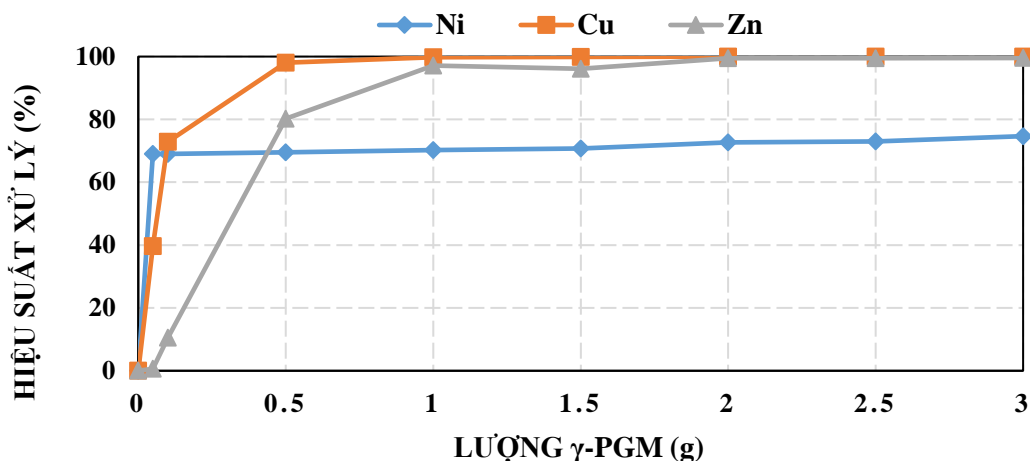
Tương tự, hàm lượng Zn được hấp phụ tăng mạnh ở pH bằng 7 với hiệu suất đến 99,68 % và chênh lệch không nhiều khi tăng dần giá trị pH đến 10.

Một cách tổng quan, kim loại Ni có khả năng được hấp phụ tốt trong môi trường kiềm pH từ 8 trở lên. Cu có khả năng được hấp phụ tốt trong môi trường có pH từ 6 trở lên. Zn có khả năng được hấp phụ tốt trong môi trường có pH từ 7 trở lên. Vì vậy, các thí nghiệm tiếp theo sẽ chỉ đề cập đến khả năng xử lý các kim loại Ni, Cu và Zn ở môi trường có pH bằng 9, vừa đảm bảo hiệu suất xử lý, vừa nằm trong ngưỡng pH cho phép của QCVN 40:2011/BTNMT.

### **3.2.3. Ảnh hưởng của lượng $\gamma$ -PGM**

Các thí nghiệm được tiến hành với các thông số như sau:

- Nồng độ đầu vào các kim loại Ni, Cu, Zn tương ứng lần lượt là 143,73 mg/L, 17,76 mg/L, 10,80 mg/L.
- pH: 9.
- Thể tích mỗi mẫu: 50 mL.
- Thời gian hấp phụ: 30 phút.
- Lượng  $\gamma$ -PGM thay đổi lần lượt qua các mẫu: 0,05 g; 0,1 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g; 2,5 g; 3 g.



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng  $\gamma$ -PGM đến hiệu suất xử lý Ni, Cu, Zn

\* **Nhận xét:**

Từ bảng kết quả và hình trên, có thể thấy rằng sau 60 phút hấp phụ, với lượng  $\gamma$ -PGM sử dụng càng nhiều thì hiệu suất xử lý có xu hướng tăng lên. Cụ thể như sau:

Đối với Ni, với lượng  $\gamma$ -PGM bằng 0,05 g thì nồng độ Ni ban đầu đã giảm xuống hơn 3 lần, hiệu suất đạt 69,05%. Tuy nhiên, khi tăng dần lượng  $\gamma$ -PGM từ 0,1 g đến 3 g thì nồng độ và hiệu suất xử lý tăng không đáng kể và cao nhất đạt 74,67% tương ứng với nồng độ Ni thấp nhất là 36,41 mg/L.

Đối với Cu, khi cho  $\gamma$ -PGM bằng 0,5 g, hiệu suất xử lý đạt đến 98,02%, tương ứng nồng độ sau hấp phụ là 0,35 mg/L. Càng tăng lượng  $\gamma$ -PGM thì hàm lượng Cu được hấp phụ càng cao, nhưng không đáng kể và gần như đạt trạng thái cân bằng.

Đối với Zn, nồng độ bắt đầu giảm mạnh chỉ còn 2,14 mg/L với 0,5 g  $\gamma$ -PGM và khi tăng lên 1 g  $\gamma$ -PGM thì nồng độ chỉ còn 0,31 mg/L. Hiệu suất xử lý Zn tăng cao hơn khi lượng  $\gamma$ -PGM càng lớn nhưng chênh lệch không đáng kể so với lượng  $\gamma$ -PGM bằng 1 g và gần như đạt trạng thái cân bằng.

Nhìn chung, lượng  $\gamma$ -PGM trung bình cần dùng đủ để hấp phụ bốn kim loại nặng Ni, Cu, và Zn trong 50 mL nước thải sản xuất của Nhà máy sen vôi và thiết bị phòng tắm này là 0,5 g.

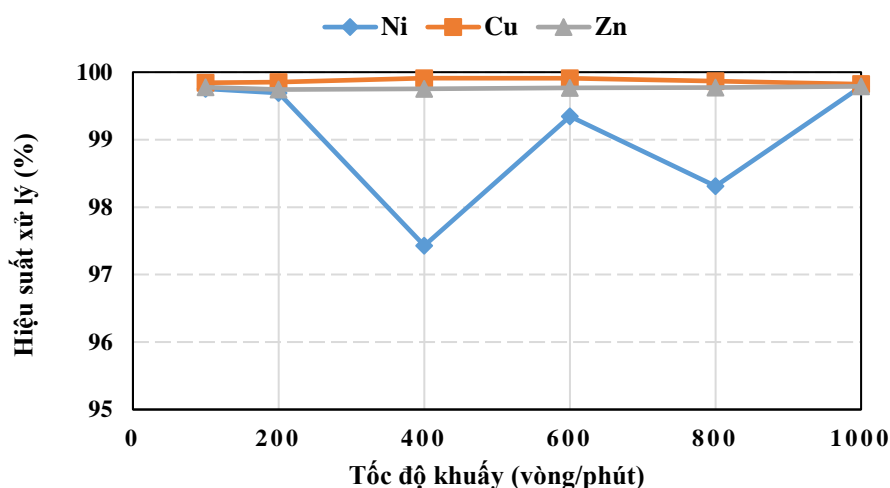
**3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến quá trình hấp phụ kim loại nặng**

Thí nghiệm được thực hiện với các thông số như sau:

- Nồng độ đầu vào các kim loại Ni, Cu, Zn tương ứng lần lượt là 143,73 mg/L, 17,76 mg/L, 10,80 mg/L.

- pH: 9

- Thể tích mẫu nước thải: 50 mL.
- Lượng  $\gamma$ -PGM: 0,5 g.
- Thời gian hấp phụ: 30 phút.
- Tốc độ khuấy trộn thay đổi lần lượt qua các mẫu: 100 vòng/phút, 200 vòng/phút, 400 vòng/phút, 600 vòng/phút, 800 vòng/phút, 1000 vòng/phút.



Hình 4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn đến hiệu suất xử lý

\* Nhận xét:

Đối với Ni, khi thay đổi tốc độ khuấy trộn thì nồng độ sau khi hấp phụ có sự chênh lệch. Với tốc độ khuấy 100 và 200 vòng/phút, nồng độ Ni còn lại thấp nhất so với tốc độ khuấy 400 vòng/phút, 600 vòng/phút và 800 vòng/phút, hiệu suất xử lý đạt cao nhất 99,34%.

Đối với Cu và Zn, hiệu suất xử lý hầu như không thay đổi khi tốc độ khuấy tăng dần từ 400 đến 800 vòng/ phút. Nồng độ Cu và Zn sau quá trình hấp phụ đều đạt dưới mức cho phép của QCVN 40:2011 - cột B.

Vì vậy, để tiết kiệm năng lượng nhưng vẫn đảm bảo hiệu suất xử lý, có thể chọn tốc độ khuấy trộn trung bình là 200 vòng/phút.

### 3.3. KHẢO SÁT KHẢ NĂNG TÁI SỬ DỤNG VẬT LIỆU $\gamma$ -PGM

#### 3.3.1. Khảo sát thời gian giải hấp vật liệu $\gamma$ -PGM

Thí nghiệm giải hấp hạt  $\gamma$ -PGM được thực hiện sau mỗi lần tiến hành hấp phụ kim loại nặng. Các hạt  $\gamma$ -PGM sau khi rửa sạch bằng nước cất được ngâm trong 20 mL dung dịch axit HCl 0,1 N. Để làm tăng hiệu suất giải hấp, hạt  $\gamma$ -PGM được lắc với tốc độ 60 - 70 vòng/phút. Quá trình giải hấp được thí nghiệm trong ba mốc thời gian là 1h, 6h và 24h để tìm ra được

thời gian giải hấp thích hợp. Các thông số của quá trình giải hấp được đề xuất dựa theo kết quả từ các tài liệu tham khảo số [18, 36, 47].

### 3.3.2. Khảo sát số lần tái sử dụng vật liệu $\gamma$ -PGM

Sau khi giải hấp phụ, các hạt  $\gamma$ -PGM được rửa sạch bằng nước cất, rồi tiếp tục cho vào các mẫu nước thải mới để thực hiện thí nghiệm tái hấp phụ.

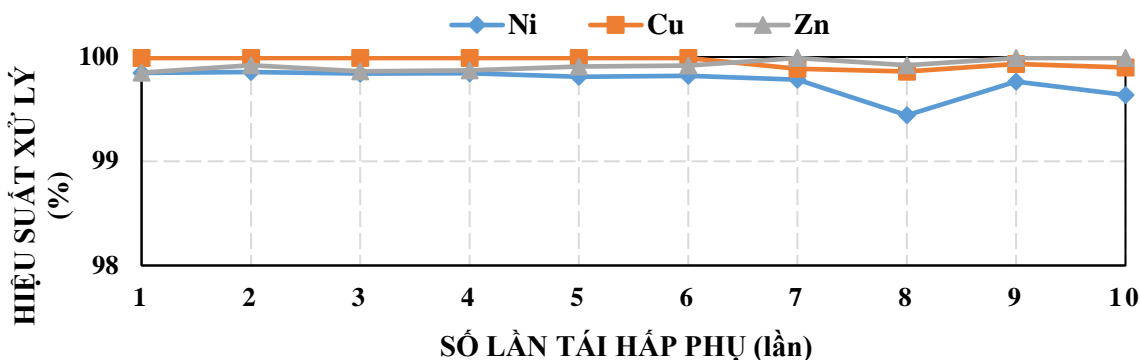
- Nồng độ đầu vào các kim loại Ni, Cu, Zn tương ứng lần lượt là 143,73 mg/L, 17,76 mg/L, 10,80 mg/L.

- Thể tích mẫu nước thải: 50 mL.

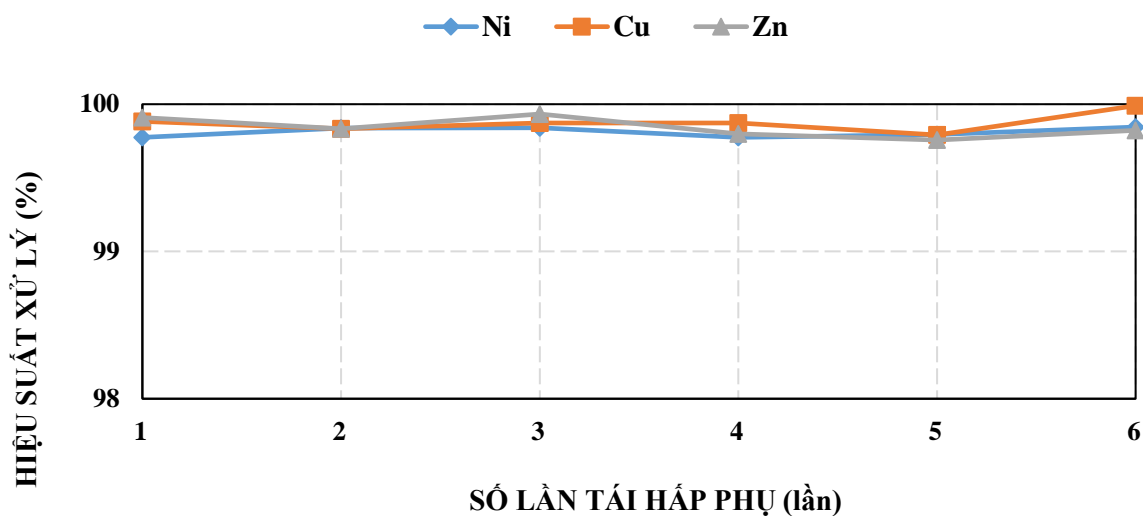
- pH: 9.

- Thời gian hấp phụ: 30 phút.

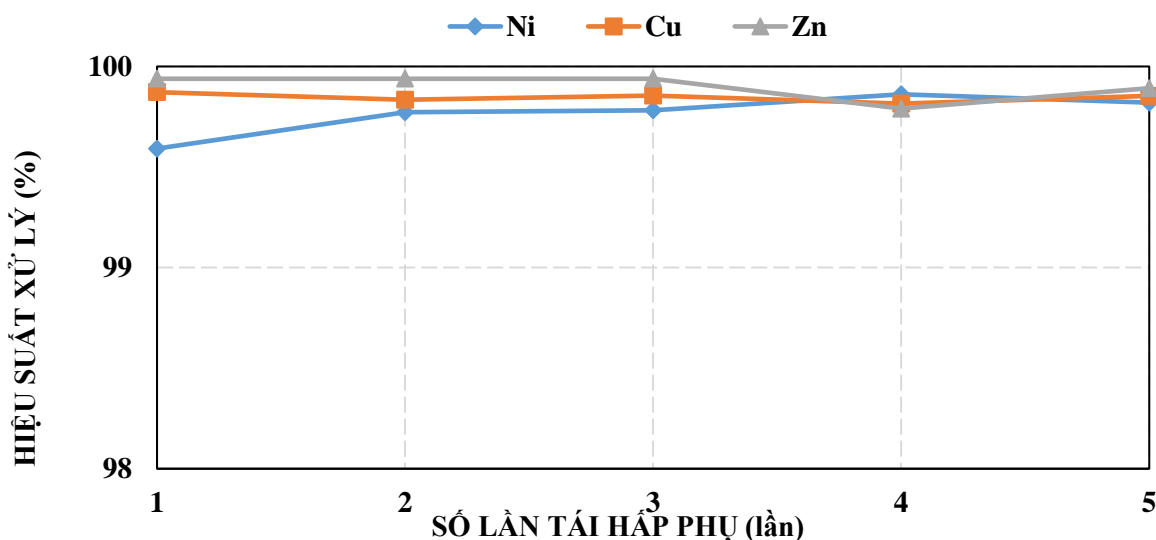
Dung dịch HCl sau quá trình giải hấp được sử dụng để phân tích hàm lượng Fe bị tan rã trong lõi sắt từ của vật liệu  $\gamma$ -PGM.



Hình 5. Hiệu suất xử lý kim loại nặng sau 10 lần tái hấp phụ - thời gian giải hấp 1h



Hình 6. Hiệu suất xử lý kim loại nặng sau 6 lần tái hấp phụ - thời gian giải hấp 6h



Hình 7. Hiệu suất xử lý kim loại nặng sau 5 lần tái hấp phụ - thời gian giải hấp 24h

So sánh các kết quả sau khi tái hấp phụ của vật liệu  $\gamma$ -PGM, có thể thấy sự chênh lệch về hiệu suất xử lý của quá trình tái hấp phụ sau khi giải hấp trong 1h, 6h và 24h là không đáng kể. Hiệu suất xử lý Ni, Cu, Zn đều đạt đến trên 99%. Như vậy, chỉ cần giải hấp 1 tiếng đồng hồ, các hạt  $\gamma$ -PGM vẫn giữ được khả năng hấp phụ kim loại nặng với hiệu suất cao. Kết quả của bảng 3.8 được sử dụng cho các nhận xét dưới đây.

Đối với Ni, mặc dù hiệu suất sau khi hấp phụ lần đầu tiên đạt 99,08% nhưng nồng độ vẫn còn vượt hơn QCVN 40:2011 - cột B là 2,63 lần. Sau thời gian giải hấp và tiến hành thí nghiệm tái hấp phụ lần thứ nhất, nồng độ Ni đã giảm xuống dưới mức giá trị cho phép, hiệu suất đạt đến 99,85%. Tiếp tục giải hấp và tái hấp phụ thêm 9 lần, thì hiệu suất tách Ni ra khỏi nước thải của hạt  $\gamma$ -PGM cũng không có sự chênh lệch nhiều với nhau.

Đối với Cu, từ lần hấp phụ đầu tiên cho đến 10 lần giải hấp - tái hấp phụ tiếp theo, nồng độ Cu rất thấp, hiệu suất cao nhất đạt đến 99,99%, đảm bảo yêu cầu xử lý theo QCVN 40:2011 - cột B.

Tương tự với Zn, hiệu suất tách Zn đạt 99,84% chỉ sau lần hấp phụ đầu tiên và hiệu suất này cũng không có sự thay đổi lớn sau 10 lần tiến hành giải hấp và tái hấp phụ.

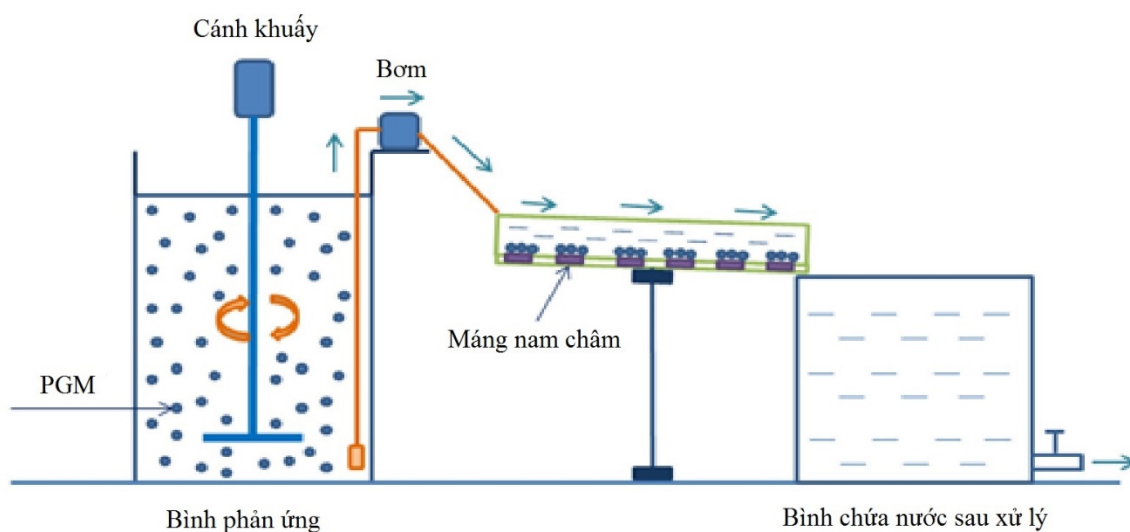
Bên cạnh đó, kết quả bảng 3.10 cho thấy hàm lượng Fe tăng dần trong dung dịch HCl. Từ lần thứ 3 đến lần thứ 9, nồng độ Fe tăng 2,5 lần, từ 6,20 mg/L lên 15,72 mg/L. Hàm lượng Fe bị tan rã sẽ làm giảm lượng  $\gamma$ -PGM cần thiết, do đó, sau lần hấp phụ thứ 8, nồng độ Ni sau xử lý đã vượt quá quy chuẩn cho phép.

Có thể thấy rằng, khả năng hấp phụ Cu và Zn của hạt  $\gamma$ -PGM trong một lần là rất cao. Do nồng độ Ni trong nước thải rất lớn, nên khó đạt được yêu cầu chỉ sau một lần hấp phụ. Vì vậy,

để đảm bảo chất lượng nước thải sau xử lý đạt mức cho phép của quy chuẩn, quá trình hấp phụ các kim loại nặng cần được thực hiện 2 bậc. Và số lần tái sử dụng được hạt  $\gamma$ -PGM là 7 lần.

### 3.4. THIẾT KẾ VÀ ĐỀ XUẤT MÔ HÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM KIM LOẠI NẶNG CHO MỘT CÔNG TY TRONG ĐỊA BÀN THÀNH PHỐ ĐÀ NẴNG VÀ VÙNG LÂN CẬN

#### 3.4.1. Thiết kế và lắp đặt mô hình



Hình 8. Nguyên lý hoạt động của mô hình tách từ tính

#### 3.4.2. Vận hành mô hình

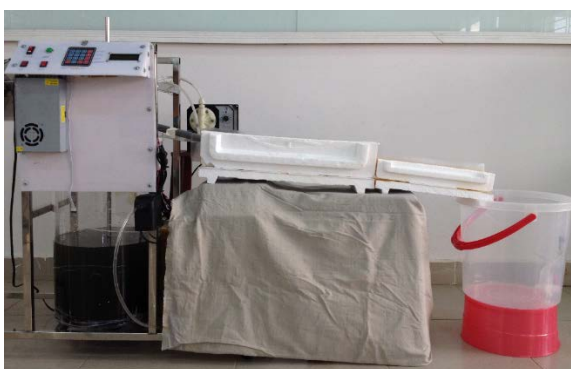
Bảng 3. Thông số vận hành mô hình tách từ tính

Thông số	Đơn vị	Giá trị thực hiện
Thể tích nước thải	mL	3000
pH		9
Lượng $\gamma$ -PGM	g/L	10
Thời gian hấp phụ	phút	30

\* Thuyết minh công nghệ:

Cho 3 L nước thải vào bình phản ứng, dùng  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  để làm tăng pH của mẫu nước thải cho đến khi pH đạt bằng 9. Cân 30 g hạt  $\gamma$ -PGM rồi cho vào bình chứa nước thải. Sử dụng bộ điều khiển để điều chỉnh tốc độ của cánh khuấy với mục đích hòa trộn đều nước thải với các hạt  $\gamma$ -PGM, đảm bảo quá trình hấp phụ được diễn ra hoàn toàn và các hạt  $\gamma$ -PGM không bị lắng đọng dưới đáy bình. Sau 30 phút khuấy trộn, hỗn hợp nước thải và hạt  $\gamma$ -PGM được bơm

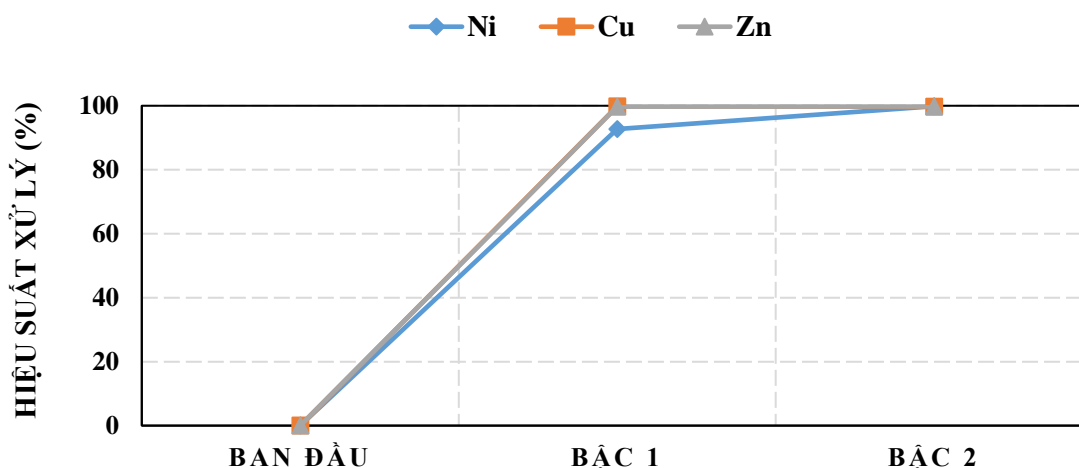
dẫn vào máng có gắn các thanh nam châm bên dưới. Hạt  $\gamma$ -PGM sẽ được nam châm hút và giữ lại trong lòng máng. Nước thải sau khi xử lý chảy vào thùng nhựa. Do nồng độ Ni vẫn chưa đạt được mức cho phép của QCVN 40:2011 - cột B, nước thải tiếp tục được bơm tuần hoàn vào thùng phản ứng để xử lý lần hai. Sau khi hấp phụ, tiến hành lấy mẫu và phân tích nồng độ các ion kim loại nặng còn lại trong dung dịch để xác định hiệu suất xử lý của mô hình.



Hình 9. Mô hình tách từ tính thực nghiệm

### 3.4.3. Kết quả vận hành mô hình tách từ tính

Kết quả vận hành mô hình tách từ tính để xử lý nước thải của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam được thể hiện ở hình 3.10.



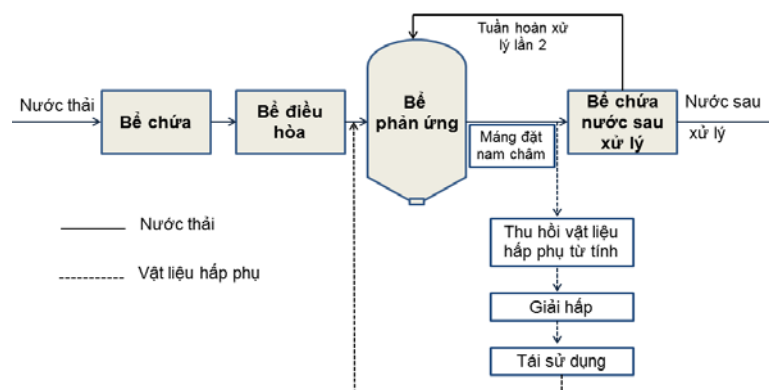
Hình 10. Hiệu suất xử lý nước thải chứa kim loại nặng bằng mô hình tách từ tính

\* Nhận xét:

Ở bậc 1, kết quả xử lý cho thấy hiệu suất hấp phụ Ni đạt 92,68% nhưng nồng độ vẫn còn cao so với mức cho phép của QCVN 40:2011/BTNMT - cột B gấp 9 lần. Tuy nhiên, sau khi tiến hành quá trình giải hấp và tái hấp phụ lại chính lượng nước thải trên (xử lý bậc 2), nồng

độ Ni đã giảm xuống chỉ còn 0,09 mg/L, thấp hơn rất nhiều so với mức cho phép của quy chuẩn. Đối với Cu và Zn, nồng độ sau khi xử lý ở mỗi bậc đều thấp hơn giới hạn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT - cột B. Kết quả này tương đương với kết quả của các thí nghiệm khảo sát đã thực hiện trong đề tài. Điều này chứng tỏ hiệu suất xử lý kim loại nặng của hạt  $\gamma$ -PGM trong mô hình tách từ tính là đảm bảo.

### 3.5. Đề xuất áp dụng mô hình tách từ tính vào Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty Lixil Việt Nam tại Quảng Nam



Hình 11. Sơ đồ DCCN ứng dụng phương pháp tách từ tính

#### \* Thuyết minh DCCN:

Hiện tại, lưu lượng nước thải sản xuất trung bình mỗi ngày Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm là 118,6 m<sup>3</sup>/ ngày đêm chứa nồng độ các kim loại Ni, Cu và Zn cao.

Nước thải từ các phân xưởng xi mạ được thu gom tại bể chứa. Sau đó, nước thải tự chảy qua bể điều hòa. Tại đây, nước thải sẽ được điều hòa, ổn định lưu lượng và nồng độ, sau đó được bơm vào bể phản ứng. Ở bể này, trước hết châm Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> để nâng pH của nước thải bằng 9 khuấy trong thời gian 5 phút. Tiếp tục cho vật liệu hấp phụ  $\gamma$ -PGM vào bể phản ứng, khuấy trộn để đảm bảo quá trình hấp phụ được diễn ra hoàn toàn và các hạt  $\gamma$ -PGM không bị lắng đọng dưới đáy bể. Sau 30 phút khuấy trộn, hỗn hợp nước thải và hạt  $\gamma$ -PGM được bơm dẫn vào máng. Để hút vật liệu từ tính  $\gamma$ -PGM, phía dưới máng sẽ cắt và hàn thêm các hình hộp chữ nhật làm bằng inox để đặt nam châm ở phía dưới và phía trên sẽ đặt thêm máng làm bằng nhựa dày 1mm. Do đó, vật liệu hấp phụ được giữ lại trên máng nhựa, nước thải sẽ chảy tràn qua máng và dẫn đến bể chứa. Tại đây, nếu nồng độ Ni vẫn chưa đạt được mức cho phép của QCVN 40:2011 - cột B, nước thải tiếp tục được bơm tuần hoàn về bể phản ứng lần hai. Sau khi quá trình hấp phụ diễn ra, hỗn hợp nước thải và vật liệu hấp phụ chảy qua máng.  $\gamma$ -PGM



được giữ lại và tiếp tục đem đi giải hấp để tái sử dụng. Nước thải sau quá trình xử lý đạt quy chuẩn đưa về bể chứa và chảy đến nguồn tiếp nhận.

## **KẾT LUẬN – KIẾN NGHỊ**

### **KẾT LUẬN**

Quá trình nghiên cứu, tiến hành thực nghiệm và vận hành mô hình tách từ tính trên mẫu nước thải lấy từ Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty Lixil Việt Nam tại Quảng Nam đã rút ra được một số kết luận như sau:

- Khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Ni, Cu và Zn cụ thể là lượng  $\gamma$ -PGM 10 g/L, thời gian hấp phụ 30 phút, pH 9 và tốc độ khuấy 200 vòng/ phút.
- Khảo sát được cách giải hấp hạt  $\gamma$ -PGM và đề xuất được số lần tái sử dụng hạt  $\gamma$ -PGM để tiết kiệm vật liệu và chi phí xử lý là 7 lần.
- Vận hành thành công mô hình tách từ tính sử dụng hạt  $\gamma$ -PGM làm vật liệu hấp phụ để tách kim loại nặng trong nước thải của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam đạt được hiệu suất cao với kết quả như sau: hiệu suất xử lý Ni đạt 99,85%, hiệu suất xử lý Cu đạt 99,71%, hiệu suất xử lý Zn đạt 99,78%.
- Thiết kế mô hình xử lý nước thải nhiễm kim loại Ni, Cu, Zn của nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm – Chi nhánh Công ty Lixil Việt Nam tại Quảng Nam.

### **KIẾN NGHỊ**

Để đề tài có thể đi đến những kết quả tốt hơn và có thể triển khai rộng rãi, tác giả có những kiến nghị sau:

- Cải tiến mô hình tách từ tính có khả năng tự động hóa.
- Nghiên cứu áp dụng xử lý các kim loại nặng khác.
- Nghiên cứu áp dụng mô hình tách từ tính cho nguồn nước thải nhiễm kim loại nặng có nồng độ cao hơn.
- Sử dụng nam châm điện để thu hồi triệt để các hạt từ tính.
- Nghiên cứu các phương pháp điều chỉnh pH khác để làm giảm lượng bùn phát sinh.
- Tiếp tục nghiên cứu xử lý các ion kim loại nặng trong nước thải sản xuất của Công ty TNHH MTV Cơ khí – Mạ Đà Nẵng.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] John H. Duffus, *Heavy metals - A meaningless term?*, IUPAC Technical Report, Pure and Applied Chemistry, Vol 74, No. 5, 793 – 807, 2002.
- [2] Van Nostrand, International Encyclopaedia of Chemical Science, New Jersey, 1964.
- [3] R. Grant, C. Grant (Eds.), Grant and Hackh's Chemical Dictionary, McGraw-Hill, New York, ISBN-13: 978-0070240674, 1987.
- [4] S. P. Parker (Ed.), McGraw-Hill Dictionary of Scientific and Technical Terms, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, New York, 1989.
- [5] J. Lozet and C. Mathieu, Dictionary of Solid Science, 2<sup>nd</sup> ed., A. A. Balkema, Rotterdam, 1991.
- [6] C. Morris (Ed.). Academic Press Dictionary of Science and Technology, Academic Press, San Diego, 1992.
- [7] Fenglian Fu, Qi Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*, Journal of Environmental Management, 92, 407 - 418, 2011.
- [8] Imran Ali, *New generation adsorbents for water treatment*, American Chemical Society Publications, 112, 5073 – 5091, 2012.
- [9] Luciano Carlos, Fernando S. Garcia Einschlag, Monica C. Gonzalez and Daniel O. Martire, *Applications of Magnetic Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater*, Waste Water – Treatment Technologies and Recent Analytical Developments, Chapter 3, 63 – 77, 2013.
- [10] Lee Blaney, *Magnetic ( $Fe_3O_4$ ): Properties, Synthesis, and Applications*, Lehigh University, Lehigh Review, Vol. 15, 2007.
- [11] Sergey P. Gubin, *Magnetic Nanoparticles*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-40790-3, 2009.
- [12] T. M. Buzug, J. Borgert, T. Knopp, S. Biederer, T. F. Sattel, M. Erbe, K. Ludtke-Buzug, *Magnetic Nanoparticles*, Particle Science, Imaging Technology, and Clinical Applications, ISBN-13 978-981-4324-67-0, ISBN-10 981-4324-67-1, 2010.
- [13] Ahmed M. Azzam, Shaimaa T. El-Wakeel, Bayaomy B. Mostafa, M. F. El-Shahat, *Removal of Pb, Cd, Cu and Ni from aqueous solution using nano scale zero valent iron particles*, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 2196 – 2206, 2016.

[14] Jing Hu, Guohua Chen, and Irene M.C. Lo, MASCE, *Selective Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Maghemite Nanoparticle: Performance and Mechanisms*, Journal of Environmental Engineering 132, 709 – 715, 2006.

[15] Adetoro Ogunleye, Aditya Bhat, Victor U. Irorere, David Hill, Craig Williams and Iza Radecka, *Poly- $\gamma$ -glutamic acid: production, properties and applications*, Microbiology January 2015 vol. 161 no. Pt 1, 1 - 17, 2014.

[16] Guan-Huei Ho, Tong-Ing Ho, Kuo-Huang Hsieh, Yuan-Chi Su, Pi-Yao Lin, Jeng Yang, Kun-Hsiang Yang, and Shih-Ching Yang,  *$\gamma$ -Polyglutamic Acid Produced by *Bacillus subtilis* (natto): Structural Characteristics, Chemical Properties and Biological Functionalities*, Journal of the Chinese Chemical Society, 53, 1363 – 1384, 2006.

[17] Baskaran Stephen Inbaraj, Bing-Huei Chen, *Invitro removal of toxic heavy metals by poly( $\gamma$ -glutamic acid)-coated superparamagnetic nanoparticles*, International Journal of Nanomedicine, 7, 4419 – 4432, 2012.

[18] Chang Jing, Zhong Zhaoxiang, Xu Hong, Yao Zhong and Chen Rizhi, *Fabrication of Poly( $\gamma$ -glutamic acid)-coated  $Fe_3O_4$  Magnetic Nanoparticles and Their Application in Heavy Metal removal*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 21(11), 1244 – 1250, 2013.

[19] Bùi Tấn Nghĩa, *Nghiên cứu sử dụng vật liệu nano từ tính  $CoFe_2O_4$  làm chất mang xúc tác cho phản ứng Knoevenagel, Sonogashira, Suzuki, Heck*, Luận án Tiến sĩ kỹ thuật, Đại học Bách khoa, Đại học Quốc Gia Tp. HCM, 2013.

[20] Nguyễn Hoàng Hải, *Chế tạo hạt nano oxit sắt từ*, Đại học Quốc Gia Hà Nội, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khoa Vật lý, 2009.

[21] Nguyễn Hữu Đức, Trần Mậu Danh, Trần Thị Dung, *Chế tạo và nghiên cứu tính chất từ của các hạt nano  $Fe_3O_4$  ứng dụng trong y sinh học*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 23, 231 – 237, 2007.

[22] Từ Thị Trâm Anh, *Tổng hợp hạt nano oxit sắt từ  $Fe_3O_4$* , Đề tài nghiên cứu cấp trường, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Tp. HCM, 2012.

[23] Lê Phước Cường, Lê Thị Xuân Thùy, Nguyễn Thành Trung, *Ứng dụng phương pháp lọc từ tính để tách kim loại nặng trong nước thải công nghiệp*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam, ISSN 1859-4794, Số 1, Tập 1, 32-35, 2015.

[24] Nguyễn Thị Nhung, Nguyễn Thị Kim Thường, *Nghiên cứu khả năng tách loại  $Pb^{2+}$  trong nước bằng nano sắt kim loại*, Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 24, 306 – 309, 2008.

[25] QCVN 01:2009/BYT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống; QCVN 08:2008/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt; QCVN 09:2008/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ngầm; QCVN 10:2008/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước biển ven bờ; QCVN 40:2011/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.

[26] H. Haraguchi, Seimei-to-Kinzoku no Sekai, *The Society of the Promotion for The Open University of Japan*, Tokyo, 2005.

[27] Trần Tứ Hiếu, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Văn Nội, *Hóa môi trường cơ sở*, Khoa hóa, Đại học Quốc gia Hà Nội, 1999.

[28] Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2005.

[29] Trần Hiếu Nhuệ, *Thoát nước và xử lý nước thải công nghiệp*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2001.

[30] Nguyễn Văn Dục, Nguyễn Dương Tuấn Anh, *Ô nhiễm nước bởi kim loại nặng ở khu vực công nghiệp Thượng Đình*, Tạp chí Khoa học, 70, Đại học Quốc gia Hà Nội, 2001.

[31] Nguyễn Đức Huệ, *Độc học môi trường (Giáo trình chuyên đề)*, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, 2010.

[32] Nhan Hồng Quang, *Xử lý nước thải mạ điện chrome bằng vật liệu biomass*, An toàn - Sức khỏe & Môi trường lao động, 1, 20 – 32, 2009.

[33] Nguyễn Phú Thùy, *Vật lý các hiện tượng từ*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.

[34] Silvia Liong, *A multifunctional approach to development, fabrication, and characterization of  $Fe_3O_4$  composite*, Dissertation, Georgia Institute of Technology, 2005.

[35] B. Stephen Inbaraj, B.H. Chen, *Dye adsorption characteristics of magnetic nanoparticles coated with a biopolymer poly( $\gamma$ -glutamic acid)*, Bioresource Technology, 102, 8868 – 8876, 2011.

[36] Ban quản lý các KCN Quảng Nam <http://bqlkcn.quangnam.gov.vn/>

[37] Le Thi Xuan Thuy, Mikito Yasuzawa, Tomoki Yabutani, *Separation methods of metals from aqueous solution*, Lambert Academic Publishing, 2015.

[38] Y.F. Shen, J. Tang, Z.H. Nie, Y.D. Wang, Y. Ren, L. Zuo, “*Preparation and application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for wastewater purification*”, *Separation and Purification Technology*, 68, 312 – 319, 2009.

[39] Báo cáo đánh giá tác động môi trường Dự án đầu tư xây dựng Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm, địa điểm lô 8 Khu công nghiệp Điện Nam - Điện Ngọc huyện Điện Bàn tỉnh Quảng Nam, 2009.

[40] Báo cáo giám sát môi trường định kỳ Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm tại lô 8 Khu công nghiệp Điện Nam - Điện Ngọc, huyện Điện Bàn tỉnh Quảng Nam, đợt 1, 2014.

[41] Công ty TNHH Lixil Việt Nam <http://www.inax.com.vn/>

[42] Đề án Bảo vệ môi trường của nhà máy Cơ khí – Mạ thuộc Công ty Cổ phần Cơ khí – Mạ Đà Nẵng, 2013.

[43] Jing Hu, Guohua Chen, Irene M.C. Lo, *Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles*, *Water Research*, 39, 4528 – 4536, 2005.

[44] Ravindra Kumar Gautam, Pavan Kumar Gautam, Sushmita Banerjee, Shivani Soni, Sanjeev K. Singh, Mahesh Chandra Chattopadhyaya, *Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles*, *Journal of Molecular Liquids*, 204, 60 – 69, 2015.

[45] Zhang Juan, *Adsorption of organic matter and heavy metal ions on poly- $\gamma$ -glutamic acid coated magnetic nanoparticles (PG - M)*, Dissertation, Tokushima University, 2011.

[46] Moon-Hee Sung, Chung Park, Chul-Joong Kim, Haryoung Poo, Kenji Soda, Makoto Ashiuchi, *Natural and Edible Biopolymer Poly- $\gamma$ -glutamic Acid: Synthesis, Production, and Application*, *The Chemical Record*, Vol. 5, 352 – 366, 2005.