

# Xử lý $\text{Cu}^{2+}$ và $\text{Zn}^{2+}$ trong nước thải xi mạ bằng phương pháp tách từ tính

- Lê Thị Xuân Thùy
- Hồ Hồng Quyên
- Nguyễn Thị Sao Mai

Trường Đại học Bách Khoa–Đại học Đà Nẵng

(Bài nhận ngày 13 tháng 12 năm 2016, nhận đăng ngày 26 tháng 09 năm 2017)

## TÓM TẮT

Đồng (Cu) và kẽm (Zn) là hai kim loại được sử dụng phổ biến trong các ngành công nghiệp khai khoáng, luyện kim và xi mạ. Ảnh hưởng của hai kim loại này đến môi trường nước cũng như sức khỏe của con người là không nhỏ, bởi đặc tính cơ bản của chúng chính là kim loại nặng và khả năng lưu trữ, tích lũy lâu dài trong cơ thể, khó bị phân hủy sinh học và đào thải theo cơ chế thông thường. Phương pháp tách từ tính với vật liệu hấp phụ  $\gamma$ -PGM ( $\gamma$ -poly glutamic acid coated magnetite) là một giải pháp mới để loại bỏ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  ra khỏi nguồn nước. Các kết quả nghiên cứu đã chứng minh hiệu quả xử lý

$\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  rất cao chỉ với 0,2 g/L  $\gamma$ -PGM trong 10 phút ở môi trường pH 6 và tốc độ khuấy 200 vòng/phút (hiệu suất tương ứng là 99,91 % và 99,75 %). Ngoài ra, khả năng tái sử dụng của vật liệu  $\gamma$ -PGM đến 12 lần khi sử dụng dung dịch acid HCl 0.1 N để giải hấp phụ vật liệu này trong 1 giờ là điều kiện tối ưu để tách hai ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  ra khỏi bề mặt hạt  $\gamma$ -PGM. Các kết quả thí nghiệm cho thấy  $\gamma$ -PGM thật sự là một vật liệu mới áp dụng tách kim loại nặng trong môi trường nước hoặc nước thải với nhiều ưu điểm nổi bật.

**Từ khóa:** kim loại nặng, đồng, kẽm, hấp phụ, vật liệu từ tính  $\gamma$ -PGM

## MỞ ĐẦU

Kim loại nặng là những nguyên tố có tỉ trọng lớn hơn 5 g/cm<sup>3</sup> [1], bao gồm các kim loại chuyển tiếp, một số phi kim, các kim loại thuộc họ lathanide và actinide, tồn tại ở cả ba môi trường đất, nước và không khí thông qua quá trình hoạt động và phát triển của các ngành công nghiệp khai khoáng, xi mạ, luyện kim, dệt nhuộm... Đặc biệt, kim loại nặng trong môi trường nước thường có dạng ion hoặc dạng phức, có khả năng phát tán rộng hơn và xa hơn so với trong không khí và đất. Các kim loại nặng này không bị phân hủy sinh học, có khả năng gắn kết với các mạch cacbon khi tồn tại ở dạng ion tự do, dễ dàng tích tụ trong cơ thể sinh vật trong thời gian dài và bền vững. Hai trong số đó là kim loại đồng và kẽm.

Đồng (Cu) là kim loại màu chuyển tiếp có số hiệu nguyên tử là 29, nguyên tử khối 63,54, nóng

chảy ở nhiệt độ 1083 °C. Các nguồn chủ yếu gây ra sự ô nhiễm môi trường của đồng là do quá trình khai thác quặng, trong nông nghiệp và phế thải (mạ đồng, gia công mỹ nghệ). Các nghiên cứu cho thấy nhiễm độc đồng gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người, cụ thể, nước uống chứa hơn 3 mg/L Cu sẽ gây ra các hội chứng dạ dày - ruột như nôn mửa, tiêu chảy. Ở nồng độ từ 0,25 mg/L đến 0,3 mg/L Cu trong huyết thanh gây ra bệnh rối loạn trao đổi chất đồng [2].

Kẽm (Zn) là nguyên tố kim loại lưỡng tính, thuộc nhóm 12, có số hiệu nguyên tử là 30. Kẽm là chất khoáng vi lượng thiết yếu cho sinh vật và sức khỏe con người, đặc biệt trong quá trình phát triển của thai nhi và của trẻ sau khi sinh. Mặc dù kẽm là vi chất cần thiết cho sức khỏe, tuy nhiên nếu hàm lượng kẽm vượt quá mức cần thiết lại có hại cho sức khỏe. Hấp thu quá nhiều kẽm làm ngăn chặn sự hấp thu đồng và

sắt. Ion kẽm tự do trong dung dịch là chất có độc tính cao đối với thực vật, động vật không xương sống, và thậm chí là cả động vật có xương sống.

Phương pháp xử lý kim loại nặng hiện nay được sử dụng phổ biến tại các nhà máy là phương pháp kết tủa nhờ các chất kiềm hóa dạng sulfat hay carbonate. Ngoài ra cũng có thể sử dụng các phương pháp khác như trao đổi ion, điện hóa, sinh học...[3]. Tuy nhiên, nhờ sự phát triển không ngừng của khoa học công nghệ, một phương pháp xử lý kim loại nặng mới đã được hình thành và đạt được các kết quả khả quan đó chính là phương pháp tách từ tính. Phương pháp này được thực hiện nhờ hai quá trình chính là sự hấp phụ và lực điện từ trường của hạt mang từ tính. Bằng các nghiên cứu thực nghiệm, các nhà khoa học trong và ngoài nước đã chứng minh khả năng hấp phụ đạt hiệu quả cao của hạt từ tính. Chính bởi đặc trưng cơ bản của vật liệu hấp phụ này là tính từ, nên sau khi hấp phụ ion kim loại nặng, các hạt này sẽ được tách ra khỏi dung dịch một cách nhanh chóng và dễ dàng nhờ lực hút của nam châm điện hoặc nam châm vĩnh cửu. Phương pháp tách từ tính không chỉ đơn giản, tiêu tốn ít năng lượng, đạt hiệu quả cao, dễ dàng vận hành mà còn có thể thu hồi được vật liệu hấp phụ, tiết kiệm chi phí xử lý. Có rất nhiều vật liệu hấp phụ được sử dụng để tách kim loại nặng. Một trong số đó là vật liệu hấp phụ mang từ tính  $\gamma$ -poly glutamic acid coated magnetite ( $\gamma$ -PGM). Vật liệu này được cấu tạo bởi hai thành phần chính là hạt sắt từ tính  $Fe_3O_4$  và  $\gamma$ -poly glutamic acid ( $\gamma$ -PGA) - một polymer sinh học tự nhiên được chiết xuất từ đậu nành lên men [4]. Lõi  $Fe_3O_4$  có khả năng khuếch tán mạnh, có tính chất từ tính nên dễ được thu hồi bằng nam châm, nhưng dễ bị ăn mòn hoặc bị hoà tan trong môi trường pH thấp.  $\gamma$ -PGA là polymer chứa các gốc-COOH có khả năng tạo liên kết hydro tạo thành mạng lưới hấp phụ ion kim loại tốt nhưng dễ bị hòa tan trong dung dịch nên khó thu hồi sau hấp phụ. Để khắc phục vấn đề này, GS. Mikito Yasuzawa (Trường Đại học Tokushima, Nhật Bản) đã nghiên cứu chế tạo hạt từ tính  $\gamma$ -PGM bằng cách phủ lớp  $\gamma$ -PGA bên ngoài lõi  $Fe_3O_4$  này. Hai thành phần này được kết hợp với nhau không chỉ

để khắc phục nhược điểm của mỗi loại mà còn làm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc của hạt  $\gamma$ -PGM và sự kết dính của chất ô nhiễm lên hạt từ tính này. Nhờ đó, tăng cường khả năng hấp phụ của vật liệu. Nghiên cứu khả năng ứng dụng của phương pháp tách từ tính cũng như vật liệu  $\gamma$ -PGM sẽ là tiền đề cho việc ứng dụng công nghệ xanh thân thiện với môi trường để xử lý nguồn nước nhiễm kim loại nặng ở Việt Nam.

## VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Hóa chất và mẫu nước thải sử dụng

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm bao gồm dung dịch axit HCl,  $Na_2CO_3$  khan và vật liệu hấp phụ  $\gamma$ -PGM được nhập từ Công ty TNHH Nippon Poly-Glu, Nhật Bản.

Mẫu nước thải chứa ion kim loại  $Cu^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  được lấy tại các bể chứa nước thải chưa qua hệ thống xử lý của Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam [5, 6]. Các kết quả phân tích mẫu nước thải trong quá trình sản xuất của nhà máy cho thấy hàm lượng ion  $Cu^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  khá cao và không ổn định qua mỗi đợt lấy mẫu. Cụ thể, nồng độ  $Cu^{2+}$  là 64,75 mg/L, 17,76 mg/L và 13,49 mg/L; nồng độ  $Zn^{2+}$  là 21,22 mg/L, 10,80 mg/L và 11,16 mg/L (xác định nồng độ bằng máy quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS), và giá trị pH cũng thay đổi lần lượt là 1,0, 5,0 và 1,7. Theo QCVN 40:2011/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp áp dụng ở cột B, nước thải sau khi qua hệ thống xử lý, xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt, nồng độ  $Cu^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  cần phải đạt được tối đa là 2 mg/L và 3 mg/L. Chính vì vậy, việc tách các kim loại này ra khỏi nguồn thải là rất cần thiết. Hàng loạt các thí nghiệm dưới đây sử dụng nước thải đầu vào trạm xử lý nước thải Nhà máy sản xuất sen vôi và thiết bị phòng tắm - Chi nhánh Công ty TNHH Lixil Việt Nam tại Quảng Nam có nồng độ ion  $Cu^{2+}$  và  $Zn^{2+}$  lần lượt là 17,76 mg/L và 10,80 mg/L với pH của mẫu nước thải là 5.

### Thí nghiệm đánh giá vật liệu $\gamma$ -PGM

Để đánh giá vật liệu  $\gamma$ -PGM, các hạt  $\gamma$ -PGM sẽ

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cho 10 mg  $\gamma$ -PGM vào cốc thủy tinh chứa 10 mL dung dịch có tính acid với nồng độ HCl lần lượt 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1 và 3 M; dung dịch NaOH có nồng độ 0,5 và 1 M; nước trung tính và dung dịch đệm pH 7 nồng độ 0,05 M. Lắc dung dịch ở tốc độ 200 vòng/phút trong 4 giờ rồi dùng nam châm vĩnh cửu để tách các hạt từ tính ra khỏi dung dịch. Sử dụng máy đo ICP-AES để xác định hàm lượng sắt bị rửa trôi có trong dung dịch [7]. Thí nghiệm được tiến hành 3 lần và kết quả được lấy giá trị trung bình.

#### Thí nghiệm hấp phụ $\text{Cu}^{2+}$ và $\text{Zn}^{2+}$

Khả năng hấp phụ ion  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  của hạt  $\gamma$ -PGM được nghiên cứu dựa trên việc khảo sát các thông số khác nhau như khối lượng hạt  $\gamma$ -PGM cần thiết để hấp phụ, thời gian hấp phụ, pH và tốc độ khuấy trộn với mục đích xác định các điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ. Khảo sát thông số nào thì giá trị của thông số đó được điều chỉnh, còn các thông số khác được giữ cố định. Các thí nghiệm sau sẽ lấy giá trị của thông số có hiệu suất xử lý 2 ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  cao nhất của thí nghiệm trước đã thực hiện.

Cụ thể như sau, 0,5 g vật liệu  $\gamma$ -PGM cho vào các mẫu chứa 50 mL mẫu nước thải có pH = 5. Tất cả các mẫu được khuấy trong điều kiện nhiệt độ phòng.

được cho vào các dung dịch có giá trị pH khác nhau.

Sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của hạt  $\gamma$ -PGM được tiến hành với giá trị pH của mẫu nước thải lần lượt được thay đổi là 6, 7, 8, 9 và 10 bằng cách cho dung dịch NaOH và HCl để điều chỉnh. Chọn thời gian trung bình để thực hiện thí nghiệm đầu tiên là 30 phút.

Thí nghiệm về thời gian của quá trình hấp phụ được tiến hành nghiên cứu lần lượt là 10, 20, 30, 60, 90, 120 và 150 phút.

Nghiên cứu về lượng vật liệu hấp phụ tối ưu cho quá trình hấp phụ kim loại nặng được thay đổi 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 và 1 g.

Các giá trị tốc độ khuấy gồm 100, 200, 400, 600, 800 và 1000 vòng/phút đã được tiến hành thực hiện.

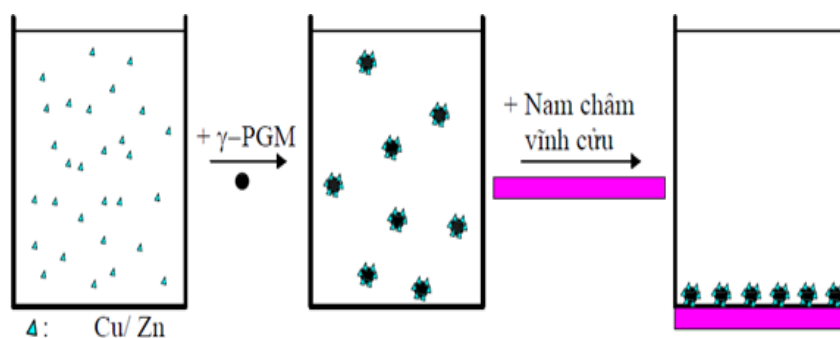
Sau khi hấp phụ, các hạt  $\gamma$ -PGM được tách ra khỏi dung dịch bằng nam châm vĩnh cửu có cường độ từ 3500–4000 Oe. Nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  còn lại trong dung dịch được xác định bằng máy quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS. Thí nghiệm loại bỏ ion  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  trong môi trường nước bằng phương pháp tách từ tính được thể hiện ở Hình 1. Thí nghiệm được tiến hành 2 lần và kết quả được lấy giá trị trung bình.

Hiệu suất của quá trình hấp phụ mỗi kim loại nặng Cu và Zn được xác định theo công thức (1):

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó:

- E: Hiệu suất của quá trình hấp phụ (%).
- $C_0$ : Nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  hoặc  $\text{Zn}^{2+}$  trong mẫu thí nghiệm ban đầu (mg/L).
- $C_t$ : Nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  hoặc  $\text{Zn}^{2+}$  trong mẫu thí nghiệm sau khi hấp phụ (mg/L).



Hình 1. Loại bỏ kim loại trong môi trường nước bằng phương pháp tách từ tính

### Thí nghiệm khả năng giải hấp phụ và tái sử dụng vật liệu $\gamma$ -PGM

Thí nghiệm giải hấp phụ và tái sử dụng của hạt  $\gamma$ -PGM được thực hiện sau mỗi lần tiến hành hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$ . Các hạt  $\gamma$ -PGM sau khi rửa sạch bằng nước cất từ 2 đến 3 lần, được ngâm trong 20 mL dung dịch acid HCl 0,1 N [7, 8]. Để làm tăng hiệu suất giải

### KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Kết quả đánh giá vật liệu $\gamma$ -PGM

Bảng 1. Phân tích độ bền vật liệu trong các dung dịch khác nhau.

Dung dịch	Lượng sắt bị rửa trôi (%)
Nước trung tính	< 0,0003
Dung dịch đệm pH 7 nồng độ 0,05 M	< 0,0006
0,001 M HCl	0,6
0,01 M HCl	1,1
0,1 M HCl	1,2
0,5 M HCl	1,7
1 M HCl	1,9
3 M HCl	8,6
0,5 M NaOH	0,03
1 M NaOH	< 0,0003

Từ kết quả phân tích của Bảng 1, có thể thấy, đối với các dung dịch khác nhau thì hàm lượng sắt trong vật liệu  $\gamma$ -PGM bị rửa trôi cũng khác nhau. Trong dung dịch nước trung tính, dung dịch đệm pH 7 và dung dịch kiềm, lượng sắt rửa trôi rất thấp, không quá 0,03 %. Ngược lại, trong các dung dịch acid, lượng sắt bị rửa trôi tăng dần từ 0,6 đến 8,6 % tương ứng với nồng độ acid tăng. Thí nghiệm cũng cho thấy, thời gian tiếp xúc với dung dịch axit càng dài lượng sắt bị rửa trôi càng lớn. Sau 24 giờ, 100 % lượng sắt đã bị rửa trôi hoàn toàn trong dung dịch HCl 3 M.

hấp phụ, hạt  $\gamma$ -PGM được lắc với tốc độ 60–70 vòng/phút trong vòng 1 giờ. Sau quá trình giải hấp phụ, các hạt từ tính  $\gamma$ -PGM được rửa sạch bằng nước cất cho đến khi đạt trạng thái trung tính, rồi tiếp tục cho vào các mẫu nước thải mới để thực hiện thí nghiệm tái hấp phụ tiếp theo. Thí nghiệm được tiến hành 2 lần và kết quả được lấy giá trị trung bình.

Như vậy, đối với dung dịch acid,  $\gamma$ -PGM chỉ có thể hoạt động tốt trong điều kiện nồng độ dung dịch thấp hơn 1 M và không tiếp xúc quá 4 giờ. Kết quả này sẽ là cơ sở cho việc lựa chọn nồng độ acid HCl và thời gian tiếp xúc của thí nghiệm giải hấp phụ.

#### Ảnh hưởng của pH

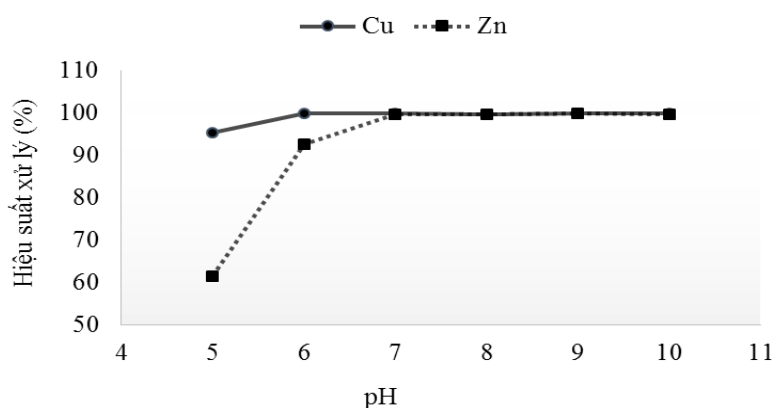
pH là yếu tố có ảnh hưởng mạnh nhất đến hiệu suất của quá trình xử lý bởi nó liên quan đến các nhóm chức của bề mặt hấp phụ cũng như xác định sự

hình thành các dạng mới của các ion kim loại nặng trong môi trường nước ở các mức pH khác nhau.

Đối với  $\text{Cu}^{2+}$ , nhìn chung, hiệu suất xử lý đạt rất cao trong khoảng pH từ 5 đến 10, nồng độ sau khi hấp phụ đều đạt dưới quy chuẩn hiện hành *QCVN 40:2011/BTNMT* cột B là 0,5 mg/L. Quan sát hình 2, có thể thấy, ngay tại pH bằng 5, hiệu suất xử lý đã đạt 95 %, nồng độ sau hấp phụ chỉ còn 0,81 mg/L. Khi tăng dần pH lên 6, hiệu suất tách  $\text{Cu}^{2+}$  có cao hơn pH 5, đạt trên 99 % và hiệu suất cũng không thay đổi đáng kể khi tăng pH đến 10. Kết quả này cũng tương ứng với kết quả thí nghiệm khảo sát thời gian hấp phụ ở trên cũng như các tài liệu tham khảo [9, 10]. Điều này chứng tỏ môi trường pH tối ưu để xử lý kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  là 6.

Đối với  $\text{Zn}^{2+}$ , tại pH bằng 5, hiệu suất xử lý chỉ đạt 61 %, nồng độ  $\text{Zn}^{2+}$  lúc này vẫn còn cao, 4,16 mg/L. Nhưng khi tăng pH lên 6, hiệu suất tăng đến 92 % và nồng độ  $\text{Zn}^{2+}$  đã đạt dưới mức tiêu chuẩn cho phép xả thải của *QCVN 40:2011/BTNMT*, chỉ còn 0,79 mg/L. Khi tăng dần pH, các kết quả cho thấy nồng độ  $\text{Zn}^{2+}$  đều giảm xuống dưới 0,05 mg/L. Như vậy, kim loại  $\text{Zn}^{2+}$  có khả năng được tách ra khỏi nước thải dễ dàng ở điều kiện pH bằng 6.

Để thuận tiện cho quá trình hấp phụ đồng thời cả hai kim loại nặng, nhóm tác giả lựa chọn môi trường pH bằng 6 là môi trường hợp lý để thu hồi  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  và để thực hiện khảo sát các thông số khác.

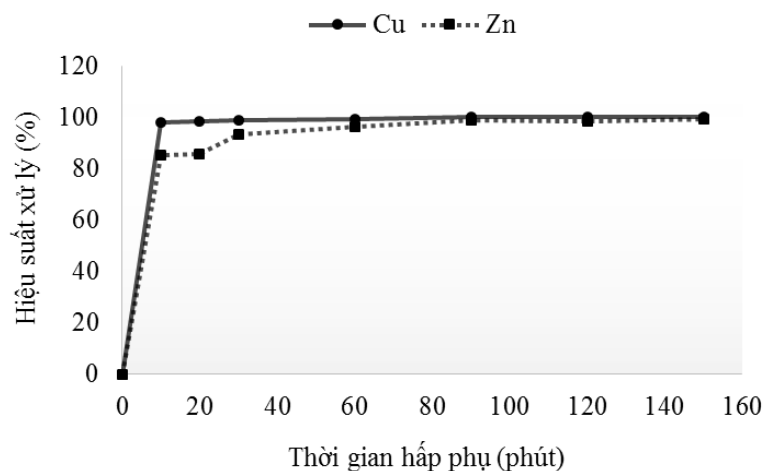


Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ

### Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Thời gian khuấy trộn là một trong các yếu tố ảnh hưởng lớn đến quá trình hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$ . Cần có thời gian đủ để các hạt  $\gamma$ -PGM tiếp xúc với nước thải và để quá trình hấp phụ diễn ra hoàn toàn, nhằm

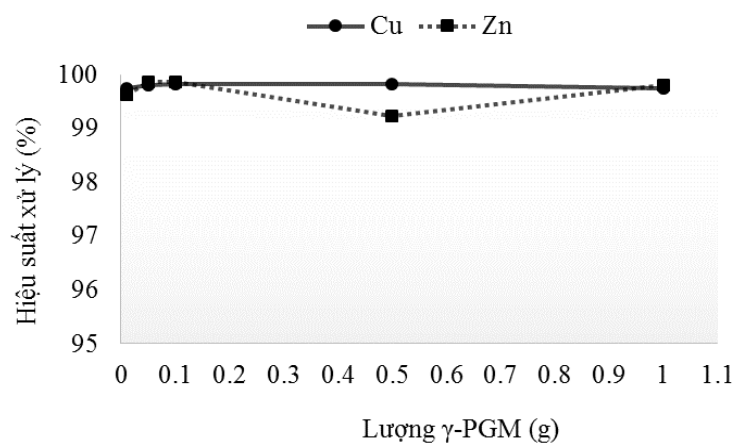
làm tăng hiệu suất xử lý của hạt  $\gamma$ -PGM. Thời gian khuấy trộn quá ngắn sẽ không kịp cho quá trình hấp phụ diễn ra. Ngược lại thì hiệu suất xử lý sẽ tăng lên, nồng độ kim loại nặng sẽ giảm đến tối đa, nhưng tốn nhiều thời gian xử lý, hiệu quả kinh tế không cao.



**Hình 3.** Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất xử lý Cu và Zn

Chỉ trong 10 phút đầu tiên, nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  đã giảm rất mạnh, xuống còn 0,36 mg/L. Khi tăng dần thời gian hấp phụ, hiệu suất xử lý cũng không có sự thay đổi nhiều. Trong khi đó, hiệu suất xử lý  $\text{Zn}^{2+}$  lại có sự chênh lệch khi thay đổi thời gian hấp phụ. Ban đầu, hiệu suất tách  $\text{Zn}^{2+}$  trong 10 phút và 20 phút là tương đương nhau (85 %). Nhưng khi tăng thêm 10 phút nữa, hiệu suất đạt 93 % và tăng dần đến 99 % ở 150 phút. Mặc dù có sự chênh lệch hiệu suất như vậy nhưng nồng độ  $\text{Zn}^{2+}$  đã đạt dưới mức quy định của *cột B - QCVN 40:2011/BTNMT* ngay trong 10 phút tiếp xúc. Như vậy, có thể chọn thời gian để hấp phụ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  của hạt  $\gamma$ -PGM là 10 phút.

#### Ảnh hưởng của lượng $\gamma$ -PGM

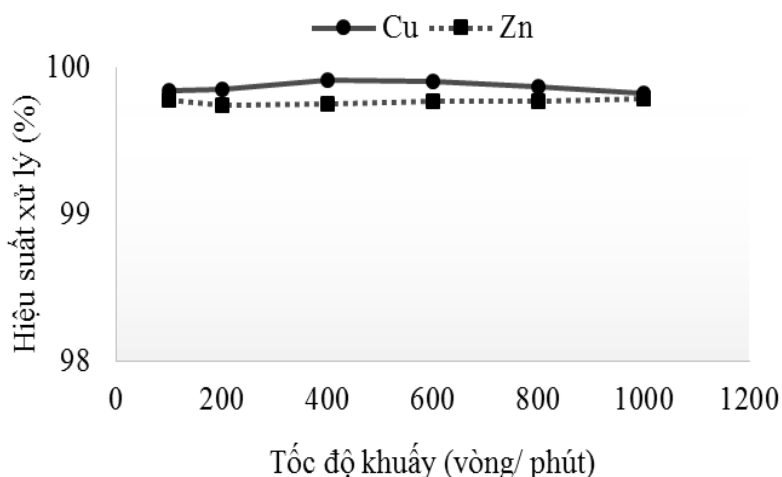


**Hình 4.** Ảnh hưởng của lượng  $\gamma$ -PGM đến hiệu suất hấp phụ

Lượng  $\gamma$ -PGM cũng là yếu tố có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ. Lượng  $\gamma$ -PGM quá ít thì chưa đủ để hấp phụ hoàn toàn các kim loại nặng, dẫn đến hiệu suất xử lý thấp. Ngược lại, sử dụng quá nhiều  $\gamma$ -PGM cũng chưa chắc đạt hiệu suất cao nhất, bên cạnh đó còn gây lãng phí vật liệu, tăng chi phí xử lý.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, khả năng hấp phụ cùng lúc hai kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  của cùng một lượng  $\gamma$ -PGM là tương đương nhau. Chỉ cần 0,01 g  $\gamma$ -PGM, nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  đã giảm xuống rất thấp, hiệu suất đạt đến 99 %. Và hiệu suất này cũng gần như đạt trạng thái cân bằng ở các thí nghiệm tăng dần lượng  $\gamma$ -PGM.

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy



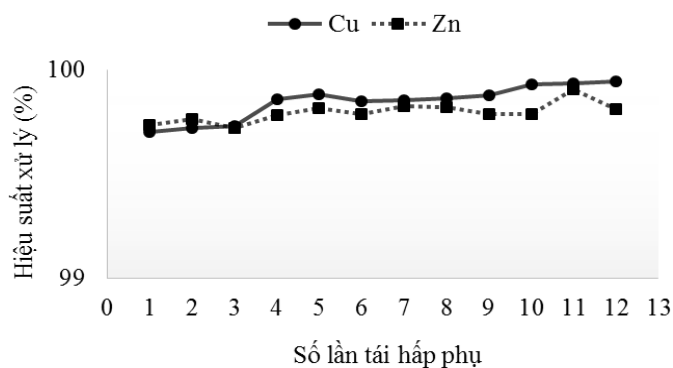
Hình 5. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất hấp phụ

Tốc độ khuấy trộn cũng là một trong các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình hấp phụ. Tốc độ khuấy trộn quá nhanh sẽ làm các hạt  $\gamma$ -PGM va chạm mạnh với nhau, thậm chí có thể phá vỡ kết cấu của hạt  $\gamma$ -PGM, làm mất đi tính chất và khả năng hấp phụ kim loại. Ngược lại, tốc độ khuấy trộn quá chậm sẽ làm giảm thời gian tiếp xúc giữa hạt  $\gamma$ -PGM với kim loại nặng, dẫn đến hiệu suất xử lý thấp. Từ kết quả hình 5, có thể thấy hiệu suất hấp phụ cả hai kim loại  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  ở từng mức tốc độ khuấy không có sự thay đổi nhiều, tương đối đồng đều với nhau. Tuy nhiên, trong quá trình thực nghiệm, khi so sánh sự xáo trộn của vật liệu hấp phụ với mẫu nước theo từng mức tốc độ, mức 100 vòng/phút tương đối chậm, do đó khó tạo được sự tiếp xúc đồng đều. Như vậy, để tiết kiệm năng lượng đồng thời vẫn đạt hiệu suất hấp phụ cao, có thể chọn mức 200 vòng/phút để

sự tiếp xúc giữa  $\gamma$ -PGM và nước thải đạt hiệu quả cao nhất.

**Khả năng tái sử dụng vật liệu hấp phụ  $\gamma$ -PGM**

Với sự gia tăng giá thành của các vật liệu và các quá trình xử lý nước thải hiện nay, các quá trình thu hồi sản phẩm đang trở nên được quan tâm nhiều hơn. Việc tái sử dụng vật liệu hấp phụ thông qua quá trình phục hồi đặc tính hấp phụ là nhân tố chính để đánh giá đặc tính của vật liệu hấp phụ, đồng thời cũng là một biện pháp cần thiết để tiết kiệm vật liệu, tăng hiệu quả kinh tế của công nghệ xử lý. Từ kết quả phân tích, có thể xác định vật liệu  $\gamma$ -PGM có khả năng tái sử dụng rất lớn. Hiệu suất tách  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  sau 12 lần giải hấp, hiệu suất xử lý đều đạt trên 99 %, nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  sau khi xử lý đạt dưới mức quy định của cột B – QCVN 40:2011/BTNMT.



Hình 6. Hiệu suất xử lý Cu<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> sau 12 lần tái hấp phụ

## KẾT LUẬN

Việc ứng dụng phương pháp tách từ tính và vật liệu  $\gamma$ -PGM để hấp phụ kim loại Cu<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> trong nước thải công nghiệp đã chứng minh khả năng xử lý kim loại nặng một cách nhanh chóng, hiệu quả và tiết kiệm. Khả năng tách Cu<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> trong các điều kiện cũng tương đương nhau, như: thời gian hấp phụ 10 phút, pH 6, lượng  $\gamma$ -PGM 0,2 g/L và tốc độ khuấy 200 vòng/phút. Bên cạnh đó, dùng dung dịch acid

HCl 0,1 N để giải hấp phụ vật liệu  $\gamma$ -PGM trong 1 giờ là điều kiện tối ưu để các ion Cu<sup>2+</sup> và Zn<sup>2+</sup> có thể tách ra khỏi bề mặt  $\gamma$ -PGM và tái sử dụng vật liệu này. Các kết quả thí nghiệm trên sẽ trở thành một sự lựa chọn mới, xứng đáng để các nhà đầu tư và quản lý cân nhắc và xem xét khi thiết lập hệ thống xử lý kim loại nặng nói chung cho ngành xi mạ.

# Removal of copper and zinc from plating wastewater by magnetic separation method

- Le Thi Xuan Thuy
- Ho Hong Quyen
- Nguyen Thi Sao Mai

Department of Environment, Danang University of Science and Technology

## ABSTRACT

Copper (Cu) and Zinc (Zn) are two popular heavy metals using in the mining operation, metallurgic industry, metal plating facilities, etc., and their effects on the environment and human health are quite seriously. Application of a new adsorbent  $\gamma$ -PGM ( $\gamma$ -poly glutamic acid coated magnetite) is one of the new methods to separate toxic heavy metals Cu and Zn from water and wastewater. This study showed that 0.2 g/L  $\gamma$ -PGM at pH 6 with the shaking speed 200 rpm in 10 minutes were the best conditions for removal of Cu and Zn. The efficient removal

of Cu and Zn was 99.91 % and 99.75 %, respectively. Besides, regeneration the ability of  $\gamma$ -PGM particles reached to 12 times while using hydrochloric acid HCl 0.1 N for 1 hour for desorption of the materials which is the best optimal conditions for separating Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions from the surface of  $\gamma$ -PGM particles. The results indicated that  $\gamma$ -PGM was the potential material for the application to the heavy metals removal in water and wastewater with various outstanding characteristics.



**Key words:** Heavy metals, copper, zinc, adsorption, magnetic nanoparticles  $\gamma$ -PGM.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. J.H. Duffus, Heavy metals - A meaningless term, IUPAC Technical Report, *Pure and Applied Chemistry*, 74, 5, 793–807 (2002).
- [2]. N.Đ. Huệ, *Độc học môi trường (Giáo trình chuyên đề)*, Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội, 141–148 (2010).
- [3]. T.V. Nhân, Ngô Thị Nga, *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, trang 118–175 (2005).
- [4]. A. Ogunleye, A. Bhat, V.U. Irorere, D. Hill, C. Williams, I. Radecka, Poly- $\gamma$ -glutamic acid: production, properties and applications, *Microbiology*, 161, 1–17 (2015).
- [5]. 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, tháng 1, Công ty Cổ phần Ngự Bình–Đà Nẵng (2009).
- [6]. 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, Công ty TNHH Thiết bị khoa học Kỹ thuật và Công nghệ Vạn Năng –Đà Nẵng (2014).
- [7]. L.T.X. Thuy, M. Yasuzawa, T. Yabutani, *Separation methods of metals from aqueous solution*, Lambert Academic Publishing, ISBN 978-3-659-69858-3, 41–47 (2015).
- [8]. Z. Juan, Adsorption of organic matter and heavy metal ions on poly- $\gamma$ -glutamic acid coated magnetic nanoparticles (PG-M), Dissertation (2011).
- [9]. F. Ge, M.M. Li, H. Ye, B.X. Zhao, Effective removal of heavy metal ions  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials*, 211–212, 366–372 (2011).
- [10]. J. Hu, G. Chen, I.M.C. Lo, M. ASCE, Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms, *Journal of Environmental Engineering*, 132, 709–715 (2006).

# Dẫn liệu bước đầu về đa dạng sinh học khu vực cửa An Hoà, huyện Núi Thành, tỉnh Quảng Nam

• Ngô Xuân Nam

Viện Sinh thái và Bảo vệ công trình Hà nội

(Bài nhận ngày 25 tháng 8 năm 2017, nhận đăng ngày 31 tháng 10 năm 2017)

## TÓM TẮT

Kết quả khảo sát, điều tra đa dạng sinh học tại khu vực cửa An Hoà, huyện Núi Thành, tỉnh Quảng Nam theo 2 đợt vào tháng 11 năm 2016 và tháng 4 năm 2017 đã ghi nhận 185 loài động và thực vật. Trong đó, ghi nhận 22 loài thực vật nổi, 27 loài thực vật bậc cao có mạch, 19 loài động vật nổi, 29 loài động vật đáy, 56 loài cá, 8 loài lưỡng cư, bò sát, 24 loài chim, thú; 3 hệ sinh thái điển hình là hệ sinh thái rừng ngập mặn, hệ sinh thái cửa sông và hệ sinh thái trên

cạn. Nguồn lợi thủy sản và các loài quý hiếm phong phú, bao gồm một số loài điển hình như cá mú cỏ (*Epinephelus moara* (Temminck & Schlegel)), cá Mú chấm nâu (*Epinephelus coioides* (Hamilton)), hàu cửa sông (*Crassostrea rivularis* Gould), các loài tôm hùm (*Panulirus spp.*), các loài ghẹ (*Portunus spp.*), Sứa sùng (*Sipunculus sp.*). Đây là khu vực có tiềm năng về bảo tồn đa dạng sinh học và du lịch sinh thái.

**Từ khoá:** An Hoà, Núi Thành, động vật nổi, động vật đáy, đa dạng sinh học

## MỞ ĐẦU

Tỉnh Quảng Nam thuộc vùng kinh tế trọng điểm miền Trung Việt Nam. Quảng Nam thường được biết đến là mảnh đất có truyền thống văn hóa, lịch sử với hai di sản văn hóa thế giới là khu di tích Mỹ Sơn và phố cổ Hội An. Sông Trường Giang với chiều dài 67 km, thuộc địa phận tỉnh Quảng Nam, ngăn cách với biển bởi cồn cát rộng lớn, phía Bắc nhập với hạ lưu hệ thống sông Vu Gia–Thu Bồn rồi đổ ra biển qua cửa Đại (Hội An), phía Nam nhập với hạ lưu sông Tam Kỳ rồi đổ ra biển qua cửa Lở và cửa An Hoà. Vụng An Hoà có hai cửa thông ra biển là cửa An Hoà ở phía Nam và cửa Lở ở phía Bắc thuộc phạm vi của huyện Núi Thành. Vùng ven bờ và trên các bãi bồi cồn nổi của vụng An Hoà là nơi sinh cư của hàng ngàn hộ dân thuộc các xã Tam Hải, Tam Giang, Tam Quang.

Vùng ven biển là vùng chuyển tiếp từ phần đất liền sang biển. Thủy triều, sóng, nguồn nước đổ ra biển và vùng nước nông tạo nên một môi trường với

các điều kiện thường xuyên thay đổi. Trong môi trường đó, có nhiều trạng thái từ nước mặn tới nước ngọt, từ đá cứng tới hạt đất mịn, từ vùng nước đục tới vùng nước trong, từ trạng thái chìm tới trạng thái nổi. Phân hệ hữu sinh nơi đây bao gồm các quần xã sinh vật vô cùng đa dạng, đã thích nghi với điều kiện sống tại vùng chuyển tiếp này, là nơi tập trung các hệ sinh thái như hệ sinh thái rừng ngập mặn, hệ sinh thái cửa sông và hệ sinh thái trên cạn. Vì vậy, vụng An Hoà có vai trò rất lớn về tự nhiên cũng như lưu giữ giá trị đa dạng sinh học; về kinh tế-xã hội như khai thác các loài là thủy sản có giá trị, phát triển du lịch tạo sinh kế ổn định cho người dân. Hơn nữa, đây còn là nơi phát triển giao thông vận tải biển, góp phần phòng tránh và giảm nhẹ thiên tai vùng ven biển.