

Nghiên cứu khả năng hấp phụ kẽm (Zn) trong đất sau khai thác mỏ khoáng sản bằng tro bay

Evaluate the Zinc immobilization in soil from former mining using modified fly ash

Nguyễn Thị Minh Phương^{a,b*}, Trần Thùy Ninh^c, Lê Thùy Trang^a
Nguyen Thi Minh Phuong^{a,b*}, Tran Thuy Ninh^c, Le Thuy Trang^a

^aKhoa Môi trường và Khoa học tự nhiên, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^aFaculty of Environmental and Natural Sciences, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam

^bViện Nghiên cứu và Phát triển Công nghệ Cao, Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

^bInstitute of Research and Development, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam

^cKhoa Tài nguyên và Môi trường, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, Thái Nguyên, Việt Nam

^cFaculty of Natural resources and Environment, Thai Nguyen University of Sciences, Thai Nguyen, Vietnam.

(Ngày nhận bài: 19/5/2023, ngày phản biện xong: 24/5/2023, ngày chấp nhận đăng: 12/7/2023)

Tóm tắt

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá khả năng xử lý Zn trong đất sau khai thác khoáng sản tại mỏ chì-kẽm Làng Hích, huyện Đông Hỷ, tỉnh Thái Nguyên bằng vật liệu tro bay biến tính với các hoá chất HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ và NaOH nồng độ 1M. Thí nghiệm được thực hiện trong các khoảng thời gian 1, 2 và 4 ngày tại các tỷ lệ trộn vật liệu hấp phụ khác nhau là 5%, 10%, 15% và 20%.

Kết quả cho thấy ở hầu hết các tỷ lệ trộn, thời gian hấp phụ đạt được hiệu suất cao nhất là 4 ngày. Trong các vật liệu tro bay chưa biến tính và tro bay biến tính, có hiệu suất hấp phụ cao nhất là tro bay biến tính bằng HNO₃ và NaOH, thấp nhất là tro bay chưa biến tính và tro bay biến tính bằng HCl. Với các tỷ lệ phối trộn được kiểm tra, hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất là tại tỷ lệ 20%. Ở tỷ lệ này hiệu suất của TB_HNO₃ đạt 56,47% và của TB_NaOH đạt tới 68,56%.

Từ khóa: Đất sau khai thác khoáng sản; hấp phụ; mỏ chì - kẽm; tro bay; Zn.

Abstract

This study examined the efficacy of fly ash modified with HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃ and NaOH 0.1M in reducing Zn from the soil after mineral extraction at the lead-zinc mine in Hich village, Dong Hy district, Thai Nguyen province. Experiments were carried out for periods of 1, 2 and 4 days at adsorbent percentage of 5%, 10%, 15% and 20%.

The results show that at most of the adsorbent percentage, the optimal time to achieve the highest efficiency of adsorption is 4 days. Among the adsorbent materials, TB_HNO₃ and TB_NaOH bring the highest adsorption efficiency, while the lowest belongs to TB and TB_HCl. We also found that the adsorption efficiency was highest at adsorbent percentage of 20%, where adsorption efficiency of TB_HNO₃ was 56.47% and TB_NaOH reached 68.56%.

Keywords: Soil from former mining; adsorption; lead-zinc mines; fly ash; zinc.

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Thị Minh Phương

Email: nguyentminhphuong@dtu.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trên lãnh thổ Việt Nam, khu vực khai thác mỏ khoáng sản, khu công nghiệp và thành phố lớn là những nguồn phát thải lượng lớn các kim loại nặng. Kim loại nặng cũng có thể tìm thấy trong tự nhiên, và sẽ không là vấn đề đáng lo ngại nếu chúng không xâm nhập được vào cơ thể sinh vật và hệ sinh thái. Tuy nhiên, kim loại nặng có tính bền vững, khó phân hủy, có khả năng xâm nhập và tích lũy đến mức độ gây độc cho con người và các sinh vật khác. Theo một số tác giả, nhiều mỏ kẽm ở các nước như Trung Quốc, Ấn Độ, Nga, Mỹ và các nước ở Châu Phi đã xảy ra tình trạng nhiễm kẽm trong môi trường [1], [9]. Mỏ Mount Isa ở Queensland, Úc được xác định là nguồn gây ô nhiễm kẽm đáng kể cho các con sông và khu vực xung quanh [1]. Ô nhiễm kẽm có thể xảy ra khi hàm lượng kẽm cao có trong đất, nước hoặc khi các ngành công nghiệp thải bụi chứa hàm lượng kẽm cao vào không khí.

Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng ô nhiễm kẽm có tác động tiêu cực đáng kể đến sức khỏe con người và động vật [4], [7]. Trong trường hợp, mặc dù nồng độ kẽm vẫn còn tương đối an toàn đối với con người nếu tiếp xúc trực tiếp, nhưng nó đã có thể đủ để ảnh hưởng tiêu cực đến hệ động thực vật sống trong môi trường đó [7]. Trong trường hợp nồng độ kẽm chưa đủ để ảnh hưởng trực tiếp thì động thực vật sống trong môi trường đó đã hoàn toàn có thể hấp thụ và tích tụ kẽm trong cơ thể chúng. Ví dụ điển hình cho trường hợp này là các loại cá. Cá sống trong môi trường nước bị ô nhiễm kẽm sẽ tích lũy kim loại này trong cơ thể chúng, và khi con người ăn cá bị nhiễm kẽm, chất độc này sẽ chuyển sang tích tụ trong cơ thể người. Về lâu dài, khi lượng kẽm tích tụ trong người đủ lớn sẽ gây ra nhiều hậu quả khôn lường, nguy hại đến sức khỏe và thậm chí cả tính mạng người đó.

Việt Nam là nước có nguồn tài nguyên khoáng sản phong phú và đa dạng với hơn 5000

điểm mỏ thuộc 60 loại khoáng sản khác nhau được phát hiện và khai thác. Hầu hết các loại khoáng sản có trữ lượng lớn sau khai thác được đều xuất khẩu thô sang các nước khác, rất ít được tinh luyện ngay trong nước (dầu mỏ, than đá,...). Mặc dù có lịch sử hàng trăm năm, nhưng sự phát triển và hiệu quả đóng góp đối với nền kinh tế của ngành khai thác khoáng sản ở Việt Nam còn chưa xứng đáng với tiềm năng [6]. So sánh với các địa phương khác trên toàn lãnh thổ, Thái Nguyên là một tỉnh có nguồn tài nguyên khoáng sản khá đa dạng về chủng loại. Đi cùng với đó là những tác động tiêu cực tới môi trường do hoạt động sản xuất, khai thác, chế biến khoáng sản nơi đây cũng phổ biến hơn. Một vài ví dụ điển hình có thể kể đến là ô nhiễm tại mỏ than núi Hồng (xã Yên Lãng), mỏ thiếc Hà Thượng (xã Hà Thượng, huyện Đại Từ), mỏ sắt Trại Cau và mỏ chì - kẽm Làng Hích (huyện Đồi Hỷ). Kết quả phân tích mẫu đất cho thấy mỏ than núi Hồng là điểm nóng về ô nhiễm asen trong đất, với hàm lượng asen dao động từ 202 – 3.690ppm, gấp 17 – 308 lần tiêu chuẩn cho phép [8]. Mỏ chì - kẽm Làng Hích có hàm lượng chì và kẽm tương ứng là 13.028ppm và 9.863ppm, gấp 186 lần tiêu chuẩn cho phép đối với chì và 49 lần đối với kẽm. Với mỏ thiếc xã Hà Thượng, hàm lượng asen trong đất lên đến 15.146ppm, gấp 1.262 lần quy định [8].

Để giải quyết các bài toán về ô nhiễm kim loại nặng trong đất, nhiều phương pháp hóa – lý khác nhau được đề xuất và sử dụng như công nghệ rửa đất, công nghệ cố định tại chỗ, công nghệ xử lý bằng điện động học, công nghệ sử dụng thực vật hấp thụ, v.v... Tuy nhiên, với xu hướng ô nhiễm diễn ra trên quy mô rộng như hiện nay thì các phương pháp hóa - lý thông thường không thể mang lại hiệu quả mong muốn do chi phí xử lý quá cao. Với lý do đó, việc tìm kiếm một phương pháp xử lý mới, hấp phụ được kim loại nặng trong đất bằng các vật liệu có sẵn, dễ áp dụng nhằm giảm chi phí cũng

như thân thiện với môi trường đang là đích đến của nhiều nhà khoa học.

Thực tế cho thấy phương pháp hấp phụ, bên cạnh khả năng loại bỏ được nhiều chất ô nhiễm có độc tính cao mà các phương pháp khác không thể xử lý hoặc xử lý không triệt để còn có ưu điểm là quy trình đơn giản, công nghệ không đòi hỏi thiết bị phức tạp, chi phí xử lý thấp. Việc tìm ra loại vật liệu hấp phụ mới cũng là xu hướng được các nhà khoa học hiện nay đang rất quan tâm. Không nằm ngoài xu hướng đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi đánh giá khả năng hấp phụ kẽm (Zn) trong đất sau khai thác khoáng sản bằng tro bay - vật liệu thải rất nhiều từ các nhà máy nhiệt điện. Mục đích của nghiên cứu này là tận dụng nguồn chất thải từ nhà máy nhiệt điện để tạo ra vật liệu hấp phụ kẽm trong đất mới, giá thành rẻ, hiệu quả xử lý tốt và thân thiện với môi trường.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

- *Đất thải*: Mẫu đất được sử dụng để xử lý Zn là đất thải sau khai thác khoáng sản thu thập tại bãi thải mỏ chì – kẽm Làng Hích vào tháng 8 năm 2020. Tại phòng thí nghiệm, mẫu đất được nhặt sạch tạp chất, dàn mỏng, phơi ở nhiệt độ phòng đến khi khô. Sau đó mẫu được giã và rây qua rây có kích thước mắt 1mm. Phần đất dưới rây được sử dụng để làm thí nghiệm.

- *Chuẩn bị vật liệu hấp phụ*: Tro bay thải thu được từ nhà máy nhiệt điện Cao Ngạn, thành phố Thái Nguyên được giã và rây qua rây 0,25mm. Phần tro dưới rây được sử dụng để làm thí nghiệm. Lấy mỗi lượng 5g tro bay cho vào từng đĩa sứ, số lượng đĩa sứ là bội số của 5. Mỗi đĩa tro bay này sau đó được biến tính với một trong 5 loại hóa chất là HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, HNO₃, NaOH nồng độ 1M cho đến khi tạo thành bột nhão tương ứng là 5ml. Các đĩa bột nhão này sau đó được ủ trong 24 giờ và sấy ở nhiệt độ 100°C trong 2 giờ rồi để nguội đến nhiệt độ phòng, sau đó rửa bằng nước cất đến khi pH = 7. Vật liệu thu được được sấy ở nhiệt độ 100°C trong 2 giờ, sau đó để nguội và nghiền, rây đến kích thước ≤ 0,25mm. Kết quả cuối cùng thu được 5 loại tro bay biến tính, được kí hiệu là TB_HCl, TB_ H₂SO₄, TB_ H₃PO₄, TB_ HNO₃, TB_ NaOH, 5 loại vật liệu mới tạo ra này được bảo quản trong túi nilon buộc chặt nhằm tránh bị ẩm bởi không khí.

2.2. Phương pháp thí nghiệm

Đất cần xử lý Zn được trộn với tro bay biến tính thu được theo công thức như trong Bảng 1, sau đó ủ trong khoảng thời gian 1 ngày, 2 ngày, và 4 ngày. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Một thí nghiệm tương tự nhưng với tro bay không biến tính (TB) cũng được thực hiện song song để đối sánh.

Bảng 1. Các công thức thí nghiệm

Vật liệu Tỉ lệ	TB	TB_HCl	TB_H ₂ SO ₄	TB_H ₃ PO ₄	TB_HNO ₃	TB_NaOH
5%	20g đất + 1g TB	20g đất + 1g TB_HCl	20g đất + 1g TB_H ₂ SO ₄	20g đất + 1g TB_H ₃ PO ₄	20g đất + 1g TB_HNO ₃	20g đất + 1g TB_NaOH
10%	20g đất + 2g TB	20g đất + 2g TB_HCl	20g đất + 2g TB_H ₂ SO ₄	20g đất + 2g TB_H ₃ PO ₄	20g đất + 2g TB_HNO ₃	20g đất + 2g TB_NaOH
15%	20g đất + 3g TB	20g đất + 3g TB_HCl	20g đất + 3g TB_H ₂ SO ₄	20g đất + 3g TB_H ₃ PO ₄	20g đất + 3g TB_HNO ₃	20g đất + 3g TB_NaOH
20%	20g đất + 4g TB	20g đất + 4g TB_HCl	20g đất + 4g TB_H ₂ SO ₄	20g đất + 4g TB_H ₃ PO ₄	20g đất + 4g TB_HNO ₃	20g đất + 4g TB_NaOH

2.3. Phân tích hàm lượng Zn linh động

Hàm lượng Zn linh động trong đất ô nhiễm trước và sau khi xử lý được phân tích theo phương pháp sau:

- Chuẩn bị dung dịch đệm amoni axetat: hút 105.8ml axit axetic đặc 98% cho vào 600ml nước cất để pha loãng, hút thêm 75ml NH_4OH cho vào, sau đó chỉnh pH của dung dịch đến giá trị 4.8 và định mức dung dịch lên 1 lít.

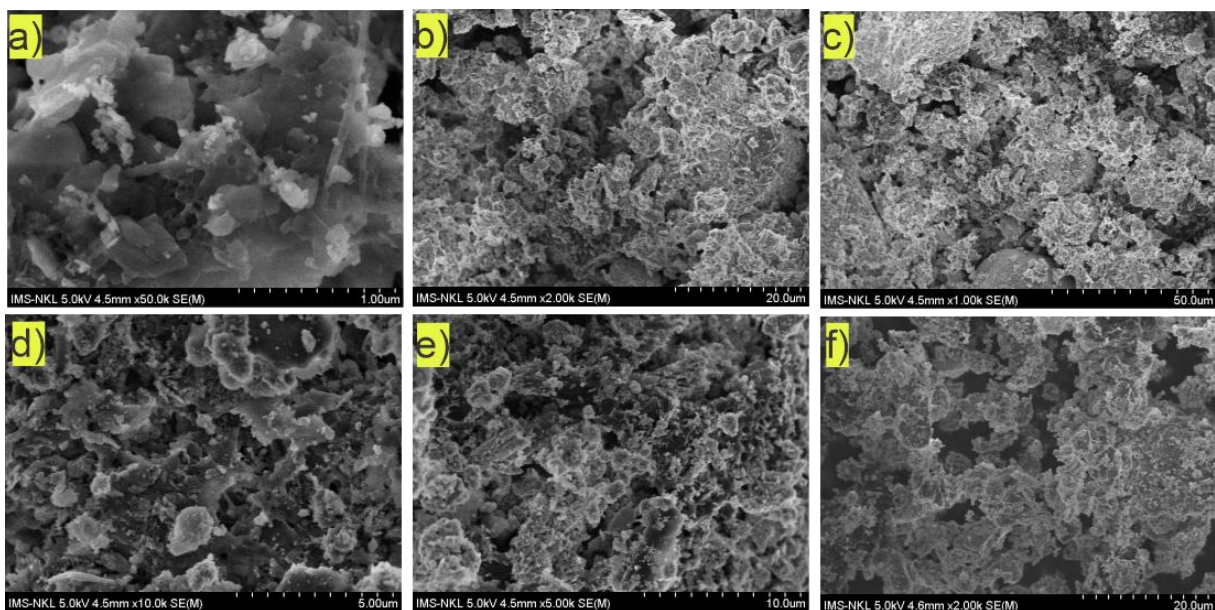
- Cho 10g đất đã rây (mắt rây 0.25mm) vào bình tam giác nút nhám (hoặc lọ nhựa có nút đậy chặt) thể tích 100 ml, cho vào bình 50ml dung dịch đệm amoni axetat pH = 4.8 và lắc trên máy 3 giờ, sau đó lọc hỗn hợp qua giấy lọc băng trắng. Lấy 0.5ml dịch lọc vào bình, định mức lên 25ml bằng nước cất rồi tiến hành đo nồng độ Zn bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [8].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc điểm của vật liệu hấp phụ

Cấu trúc hình thái bề mặt của các hạt tro bay và tro bay sau khi biến tính TB_HCl, TB_ H_2SO_4 ,

TB_ H_3PO_4 , TB_ HNO_3 , TB_ NaOH dưới kính hiển vi điện tử quét được thể hiện qua Hình 1. Quan sát cho thấy các vật liệu tro bay ban đầu có cấu trúc thô ráp, vô định hình (Hình 1a). Tuy nhiên, sau khi được biến tính thì bề mặt vật liệu đã thay đổi đáng kể với các hạt nhỏ và mịn hơn, nhiều hạt phân tử có kích thước nhỏ hơn do các hóa chất HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , NaOH đã phá vỡ lớp các hạt và bào mòn các hạt ở vật liệu tro bay, giải phóng tập hợp các hạt vi cầu bên trong. Hầu như tất cả các hạt hình cầu đã bị biến dạng, bề mặt của nó xù xì hơn. Tất cả những điều này dẫn đến diện tích bề mặt tro bay sau khi xử lý đã tăng lên nhiều lần, làm tăng khả năng hấp phụ các kim loại nặng có trong đất. Kết quả tính toán cho thấy diện tích bề mặt của TB, TB_HCl, TB_ H_2SO_4 , TB_ H_3PO_4 , TB_ HNO_3 , TB_ NaOH tương ứng là $2.99\text{m}^2/\text{g}$, $5.41\text{m}^2/\text{g}$, $7.43\text{m}^2/\text{g}$, $6.38\text{m}^2/\text{g}$, $9.43\text{m}^2/\text{g}$ và $8.22\text{m}^2/\text{g}$. Điều này đã đạt được thông qua sự ăn mòn lớp ngoài bề mặt tro bay, làm mất đi lớp thủy tinh vô định, như được thể hiện qua Hình 1.



Hình 1. Ảnh SEM của TB (a), TB_HCl (b), TB_ H_2SO_4 (c), TB_ H_3PO_4 (d), TB_ HNO_3 (e), TB_ NaOH (f)

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ Zn trong đất của tro bay biến tính

3.2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn đến hiệu quả hấp phụ trong thời gian 1 ngày

Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ trộn vật liệu hấp phụ (tro bay và các tro bay biến tính TB_H₂SO₄, TB_HCl, TB_HNO₃, TB_H₃PO₄, TB_NaOH) vào đất đến hiệu suất hấp phụ trong thời gian 1 ngày. Kết quả khảo sát được thể hiện qua Hình 2. Trong thí nghiệm này, tỷ lệ trộn vật liệu hấp phụ là 5%, 10%, 15%, và 20%. Kết quả cho thấy tỷ lệ ủ trộn vật liệu hấp phụ vào đất càng cao thì hiệu suất hấp phụ Zn càng tăng. Ở hầu hết các tỷ lệ trộn, tro bay biến tính cho kết quả hấp phụ tốt hơn so với tro bay chưa biến tính.

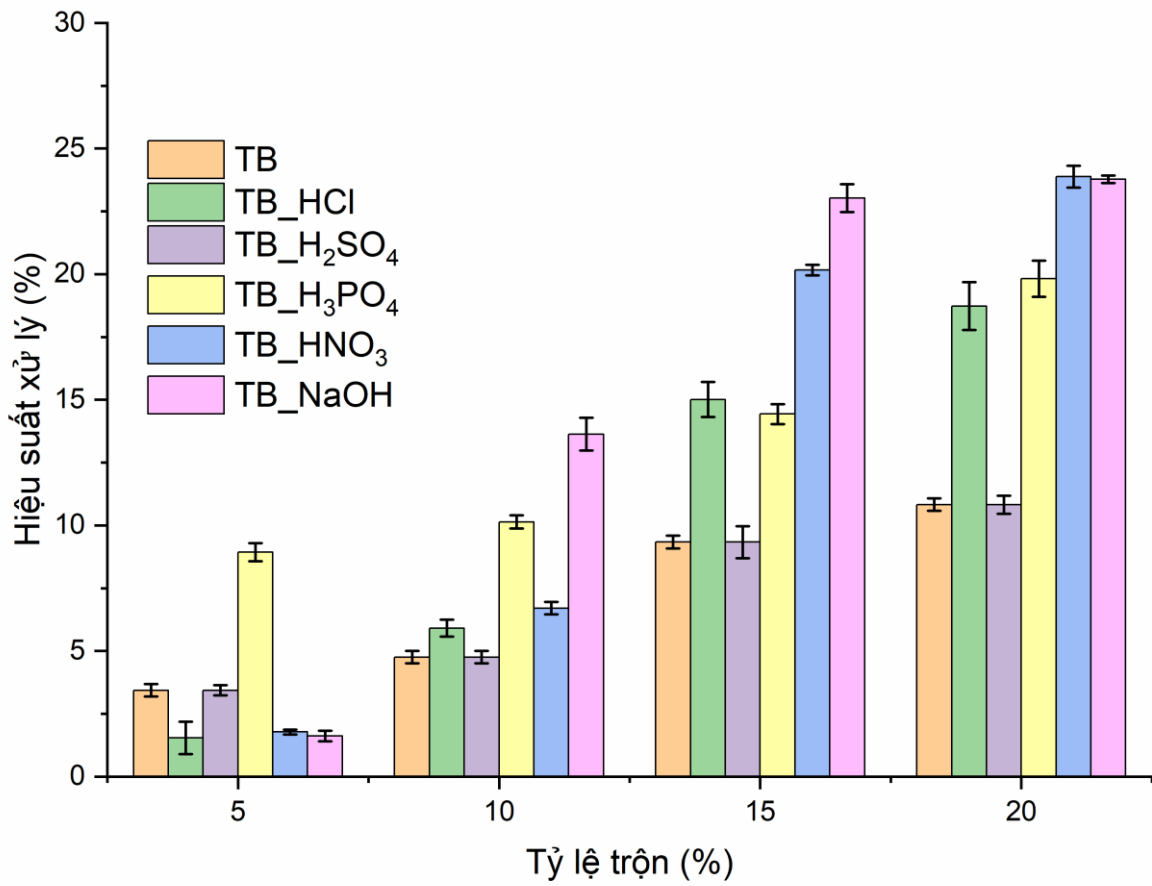
Tro bay biến tính cũng thể hiện hiệu quả hấp phụ khác nhau tùy thuộc vào loại hóa chất biến tính. Ở tỷ lệ trộn 5%, TB_HCl, TB_HNO₃, TB_NaOH có hiệu suất xử lý thấp, thấp hơn cả TB. Giá trị này cải thiện ở các tỷ lệ phối trộn tro bay biến tính cao hơn.

Ở tỉ lệ phối trộn 20%, hiệu quả hấp phụ đạt được các giá trị 10.82%, 18.72%, 23.88%, 19.81%, 23.76% tương ứng các vật liệu TB_H₂SO₄, TB_HCl, TB_HNO₃, TB_H₃PO₄,

TB_NaOH. Tro bay chưa biến tính đạt hiệu suất hấp phụ Zn tương đương với TB_H₂SO₄ tại hầu hết các tỷ lệ trộn trong khoảng thời gian thí nghiệm 1 ngày này.

Hình 1 cho thấy hóa chất biến tính tro bay ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Dung dịch axit có khả năng tương tác với các thành phần của tro bay, gây ra quá trình biến tính và tạo nên trạng thái bề mặt mới với khả năng hấp phụ cao. Tro bay biến tính bằng HNO₃ và NaOH thể hiện hiệu quả hấp phụ cao hơn các hóa chất khác, điều này là do tro bay phản ứng tốt hơn với HNO₃ và dung dịch kiềm, dẫn đến TB_HNO₃, TB_NaOH mới được tạo ra có diện tích bề mặt cao (9.43 m²/g, và 8.22 m²/g), cao hơn hẳn các loại tro bay biến tính khác. Kết quả này hiển nhiên dẫn đến hiệu suất xử lý Zn của TB_HNO₃, TB_NaOH cao hơn.

Cùng với cách giải thích tương tự, tro bay biến tính nói chung có diện tích bề mặt lớn hơn tro bay chưa biến tính. Diện tích bề mặt lớn làm tăng khả năng tiếp xúc cũng như khả năng gắn kết giữa Zn và vật liệu hấp phụ, và hệ quả tất yếu là khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính được nâng lên, cao hơn của vật liệu chưa biến tính.



Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn vật liệu và đất đến hiệu suất hấp phụ sau thời gian 1 ngày

Thí nghiệm cũng cho thấy với khoảng thời gian thí nghiệm 1 ngày, tỉ lệ trộn vật liệu tro bay biến tính càng cao thì hiệu quả xử lý càng tăng, tuy nhiên hiệu suất này không chênh lệch quá nhiều giữa hai tỷ lệ trộn 15% và 20%. Điều này có thể do sự bão hòa của vật liệu hấp phụ khi tỉ lệ tro bay biến tính tăng lên. Khi tỉ lệ trộn cao hơn, sự tăng cường trong khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính không còn có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất xử lý Zn.

3.2.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn đến hiệu quả hấp phụ sau thời gian 2 ngày

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ trộn tro bay và tro bay biến tính vào đất sau khai thác khoáng sản đến hiệu quả xử lý Zn trong thời gian cố định 2 ngày được thể hiện qua Hình 3. Qua đó ta thấy hiệu suất hấp phụ Zn của vật liệu hấp phụ đã tăng lên đáng kể so với thời gian ủ 1 ngày. Đồng thời chúng tôi cũng quan

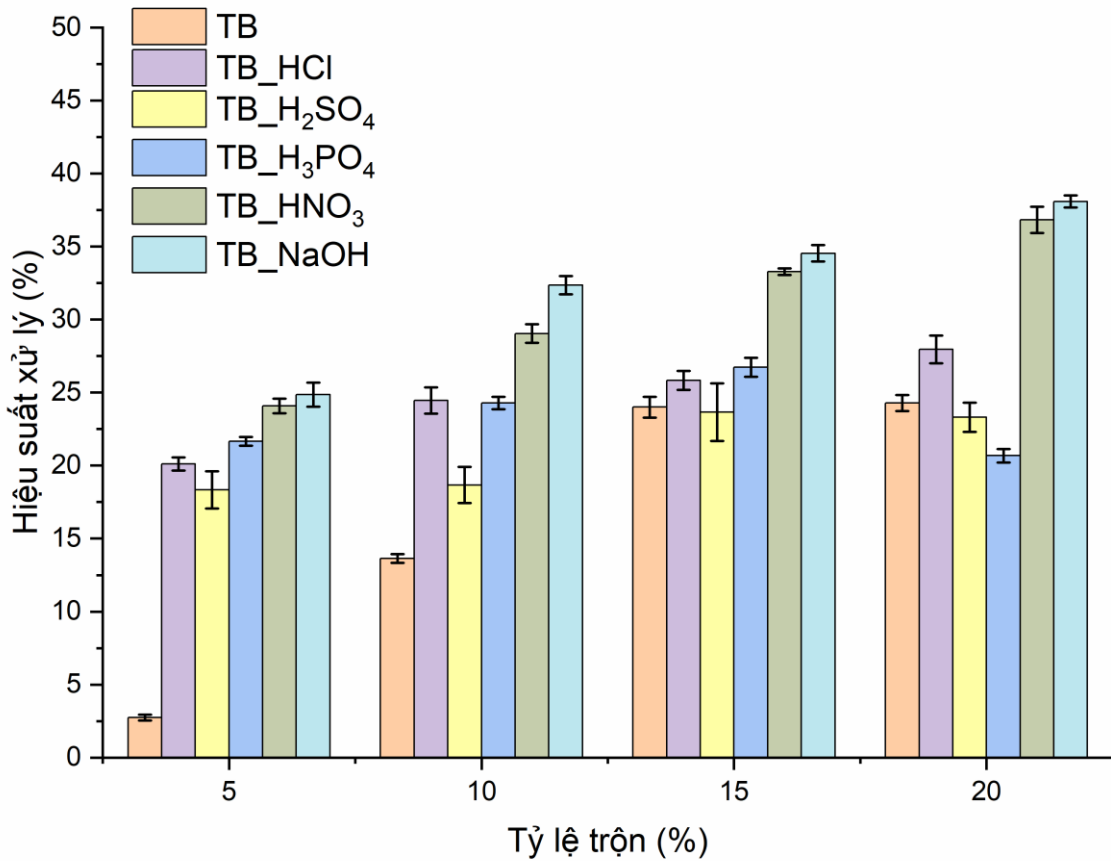
sát thấy có sự khác biệt đáng kể về hiệu suất hấp phụ giữa các vật liệu và các tỷ lệ phối trộn. Tro bay thể hiện khả năng hấp phụ thấp nhất gần như ở mọi tỷ lệ trộn, với lần lượt là 2.75%; 13.63%; 24%; 24.28% tại các tỷ lệ trộn tương ứng là 5%; 10%; 15% và 20%.

Trong khi đó, TB_HNO₃ và TB_NaOH thể hiện khả năng xử lý đất ô nhiễm Zn khá tốt và hiệu suất xử lý Zn trong đất của hai vật liệu này đều cao ở mọi tỷ lệ trộn. Hiệu suất này cũng tỷ lệ thuận với tỷ lệ vật liệu được trộn vào đất. Khi tỷ lệ trộn tăng từ 5% - 20%, hiệu suất hấp phụ của TB_HNO₃ tăng từ 24.09% lên 36.67%. Với TB_NaOH, tỷ lệ trộn 5% đem lại hiệu suất hấp phụ là 24.85%, con số này lên tới 38.08% tại tỷ lệ trộn 20%.

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy TB_HCl có hiệu suất hấp phụ Zn trong đất cao hơn TB và TB_H₂SO₄. Hiệu suất hấp phụ sau 2 ngày

thí nghiệm của TB_HCl đạt mức thấp nhất ở tỷ lệ trộn 5%, với 20.1%, con số này tăng dần theo mức tăng tỷ lệ TB_HCl được trộn vào đất. Với

hàm lượng TB_HCl 10%, 15%, 20%, hiệu suất xử lý Zn lần lượt là 24.46%; 25.83% và 27.95%.



Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn tro bay, tro bay biến tính đến hiệu quả hấp phụ Zn sau 2 ngày

TB_H₂SO₄ thể hiện khả năng hấp phụ Zn trong đất ở mức thấp nhất khi so sánh với các loại tro bay biến tính còn lại. Với 5% vật liệu này trong đất, hiệu suất hấp phụ là 18.32%, tăng dần lên tới 23.65% ở tỷ lệ phối trộn 15% và rất ngạc nhiên là hiệu suất này lại giảm khi tỷ lệ trộn tăng đến mức 20%. TB_H₃PO₄ đem lại hiệu quả xử lý cao hơn TB_H₂SO₄ một chút với 21.64% tại tỷ lệ trộn 5%, tăng dần với tỷ lệ trộn và đạt 26.25% tại tỷ lệ trộn 15% trước khi rơi xuống 20.67% tại tỷ lệ trộn 20%!

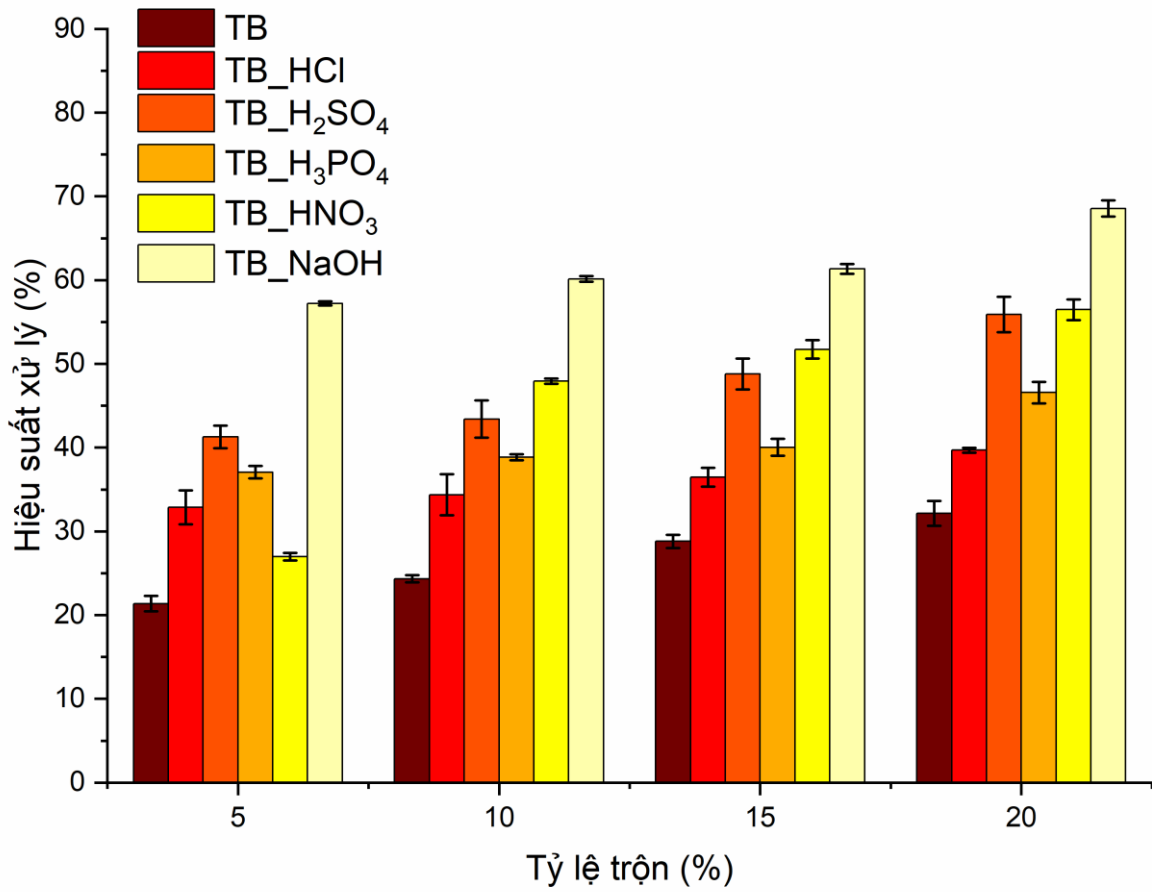
Tóm lại, thời gian hấp phụ cố định 2 ngày cho thấy khi tăng tỷ lệ tro bay và tro bay biến tính, hiệu suất hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản tăng dần. Tuy nhiên có sự khác biệt khá lớn về mặt hiệu suất giữa các loại vật liệu biến tính khác nhau, trong đó TB_HNO₃ và

TB_NaOH đem lại hiệu quả xử lý cao hơn so với các vật liệu còn lại.

3.2.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn đến hiệu quả hấp phụ sau thời gian 4 ngày

Nghiên cứu này cũng khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ trộn vật liệu đến hiệu quả hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản trong khoảng thời gian cố định là 4 ngày. Kết quả khảo sát được thể hiện dưới Hình 4.

Với thời gian thí nghiệm 4 ngày, khả năng xử lý Zn trong đất của TB cũng tăng lên, và hiệu suất này hoàn toàn tỷ lệ thuận với tỷ lệ trộn TB vào đất (Hình 4). Ở mức TB 5%, sau 4 ngày thí nghiệm thì hiệu suất hấp phụ Zn là 21.36%. Hiệu suất này tăng lên lần lượt là 24.34%; 28.81%; 32.13% ở các tỷ lệ trộn 10%, 15% và 20%.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ trộn đến hiệu quả hấp phụ sau 4 ngày

Mặc dù vậy, hiệu suất hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản của TB vẫn thấp hơn khá nhiều so với các vật liệu tro bay biến tính ở thí nghiệm 4 ngày này. TB_HNO₃ và TB_NaOH thể hiện khả năng xử lý đất ô nhiễm Zn rất tốt, với hiệu suất cao hơn hẳn TB và các vật liệu biến tính còn lại khác. Hiệu suất này cũng tỷ lệ thuận một cách nhất quán với lượng TB_HNO₃ và TB_NaOH được trộn vào đất. Khi tăng tỷ lệ trộn từ 5% lên 20% thì hiệu suất hấp phụ của TB_HNO₃ tăng từ 26.97% lên 56.47%. Với TB_NaOH, ở tỷ lệ trộn 5%, hiệu suất hấp phụ Zn trong đất là 57.21% và con số này tăng lên đến 68.55% khi lượng TB_NaOH được trộn vào tăng 20%.

Hình 4 cũng cho thấy hiệu suất hấp phụ của TB_H₂SO₄ cao hơn TB, TB_H₃PO₄ và TB_HCl. Hiệu suất xử lý của TB_H₂SO₄ khá cao ngay từ tỷ lệ trộn 5% - đạt 41.29%, con số

này tăng dần cùng với mức tăng tỷ lệ trộn vào đất. Tại các mức trộn 10%, 15%, 20%, TB_H₂SO₄ có hiệu suất xử lý Zn lần lượt là 43.41%; 48.8% và 55.9%. Với TB_H₃PO₄, hiệu suất xử lý khá thấp, đạt 40.56% tại tỷ lệ trộn 20% và thấp nhất là 37.05% với tỷ lệ trộn 5%. TB_HCl thể hiện hiệu quả xử lý kém nhất trong số các vật liệu biến tính, với 32.88% tại tỷ lệ trộn 5% và tăng dần lên đến 39.69% tại tỷ lệ phối trộn 20%.

3.2.4. Nhận xét và thảo luận

Như vậy, kết quả thí nghiệm dùng tro bay biến tính hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản tại mỏ chì - kẽm Làng Hích tại các khoảng thời gian cố định 1, 2 và 4 ngày cho thấy thời gian hấp phụ có ảnh hưởng lớn tới hiệu suất xử lý. Thời gian càng dài thì hiệu quả hấp phụ càng cao. Cao nhất tại thí nghiệm 4 ngày, với TB_NaOH 20% thì hiệu suất xử lý

đạt cao nhất, tới gần 70%. Đây là con số rất ấn tượng. Điều này là hoàn toàn dễ hiểu bởi thời gian hấp phụ tăng tạo điều kiện thuận lợi cho Zn linh động bị hấp phụ, giữ lại trên bề mặt tro bay và tro bay biến tính nên khi tăng thời gian thì hiệu suất hấp phụ Zn tăng lên.

Trong số các vật liệu biến tính bằng các chất khác nhau thì tro bay biến tính bằng HNO₃ và NaOH có khả năng hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản là tốt nhất. Tỷ lệ phối trộn (vật liệu hấp phụ/đất) 20% cho kết quả cao nhất nhưng cao hơn không nhiều so với tỷ lệ 15%. Tỷ lệ phối trộn cao đem lại hiệu suất cao hơn do làm tăng tỷ lệ tiếp xúc giữa đất cần xử lý và chất xử lý (tro bay hay tro bay biến tính) vì thế làm tăng hiệu suất hấp phụ Zn linh động. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Nguyễn, 2011 [5], khi khảo sát khả năng hấp phụ cadimi và chì trong đất ô nhiễm bằng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên, vật liệu tro bay bổ sung càng lớn thì hiệu suất hấp phụ càng tăng. Kết quả nghiên cứu này mở ra khả năng dùng tro bay biến tính để hấp phụ kim loại nặng trong đất một cách hiệu quả, rẻ tiền và thân thiện với môi trường.

Các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy vật liệu tro bay biến tính bằng NaOH (TB_NaOH) có khả năng hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản rất tốt (a). NaOH là một chất kiềm phổ biến, dễ kiếm, giá thành thấp và có sẵn trong khi tro bay là chất thải phổ biến, thu được dễ dàng từ các nhà máy nhiệt điện. Điều này khiến cho vật liệu tro bay biến tính bằng NaOH được tạo ra dễ dàng với giá thành thấp (b).

Một yếu tố quan trọng trong xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng là tính bền vững của vật liệu sử dụng. Vật liệu TB_NaOH có thể được tái sử dụng sau quá trình xử lý Zn trong đất. Điều này giúp giảm lượng chất thải và đảm bảo tính bền vững của vật liệu xử lý (c).

Từ (a), (b) và (c), ta thấy việc ứng dụng vật liệu TB_NaOH trong loại bỏ kim loại nặng khỏi đất ô nhiễm là rất có triển vọng, bởi lẽ vật

liệu này đem lại hiệu quả xử lý cao, rẻ tiền, bền vững và thân thiện với môi trường – những yêu cầu cơ bản đảm bảo cho việc đưa một vật liệu vào sử dụng trong thực tế thành công.

Kết quả của việc dùng tro bay biến tính NaOH để xử lý Zn trong đất sau khai thác khoáng sản đầy khả quan là tiền đề cho các đánh giá tiếp theo về xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng. Các hướng nghiên cứu trong tương lai gần có thể tập trung vào một số khía cạnh như tối ưu hóa điều kiện xử lý, sự tương tác của vật liệu với các kim loại nặng khác, tính hiệu quả và tính bền vững của quy trình xử lý,...

4. Kết luận

Nghiên cứu đã biến tính vật liệu tro bay ban đầu vốn có cấu trúc thô ráp, vô định hình thành vật liệu hấp phụ có cấu trúc mịn hơn, các hạt vi cầu bên trong được giải phóng, diện tích bề mặt tăng lên, dẫn đến khả năng hấp phụ của vật liệu tăng theo.

Các thí nghiệm sau đó đã xác định được khả năng hấp phụ Zn trong đất sau khai thác khoáng sản của tro bay và tro bay biến tính (TB_HNO₃, TB_NaOH, TB_H₃PO₄, TB_HCl, TB_H₂SO₄) trong các khoảng thời gian 1, 2 và 4 ngày tại các tỷ lệ trộn khác nhau là 5%, 10%, 15% và 20%. Kết quả cho thấy ở hầu hết các tỷ lệ trộn, thời gian hấp phụ đạt được hiệu suất cao nhất là 4 ngày. Trong các vật liệu, hiệu suất hấp phụ cao nhất đạt được là từ tro bay biến tính bằng HNO₃ và NaOH. Với 4 tỷ lệ phối trộn được kiểm tra, hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất là tại tỷ lệ 20%. Ở tỷ lệ này, hiệu suất hấp phụ của TB_HNO₃ đạt 56,47% và của TB_NaOH đạt tới 68,56%.

Kết quả cũng cho thấy TB_H₃PO₄, TB_HCl, TB_H₂SO₄, thậm chí TB đều có khả năng hấp phụ Zn khá tốt, tuy không bằng TB_HNO₃ và TB_NaOH, và hiệu suất hấp phụ cũng đạt cao nhất ở tỷ lệ phối trộn 20%, trong khoảng thời gian 4 ngày.

Nghiên cứu này mở ra khả năng sử dụng tro bay thải thu được từ nhà máy nhiệt điện làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng một cách hiệu quả, rẻ tiền và thân thiện với môi trường. Các nghiên cứu sâu hơn, trong khoảng thời gian và tỷ lệ trộn khác nhau nên được tiếp tục thực hiện nhằm tìm ra khoảng thời gian hấp phụ và tỷ lệ trộn tối ưu cho việc ứng dụng đạt hiệu quả cao nhất. Và đây chính là đề xuất của chúng tôi trong nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ćwieląg-Drabek M., Piekut A., Gut K., and Grabowski M. (2020). “Risk of cadmium, lead and zinc exposure from consumption of vegetables produced in areas with mining and smelting past”. *Scientific Report 10(1)*, 3363–3370.
- [2] Kan X., Dong Y., Feng L., Zhou M., and Hou H. (2021). “Contamination and health risk assessment of heavy metals in China’s lead–zinc mine tailings: A meta–analysis”. *Chemosphere 267*.
- [3] Lê Đức. (2004). “Một số phương pháp phân tích môi trường”. *Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội*.
- [4] Mitra S., Chakraborty A.J., Tareq A.M., Emran T.B., Nainu F.K., Ameer I., Abubakr M.K., Mayeen O.U., Hamid F.A.A., and Simal-Gandara J. (2022). “Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity”. *Journal of King Saud University - Science 34(3)*.
- [5] Nguyễn Thị Quỳnh Trang. (2011). “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cadimi và Chì trong đất ô nhiễm bằng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên”. *Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội*.
- [6] Nguyễn Thị Việt Trà. (2012). “Đánh giá ảnh hưởng và đề xuất biện pháp giảm thiểu ô nhiễm môi trường tại xí nghiệp thiếc Đại Từ, tỉnh Thái Nguyên”. *Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội*.
- [7] Shen X., Chi Y., and Xiong K. (2019). “The effect of heavy metal contamination on humans and animals in the vicinity of a zinc smelting facility”. *PLoS One 14(10)*, 1–15.
- [8] Trần Thị Phá. (2013). “Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số kim loại nặng (As, Pb, Cd, Zn) trong đất của cây sậy (*Phragmites australis*) và ứng dụng xử lý đất bị ô nhiễm kim loại nặng sau khai thác khoáng sản tại tỉnh Thái Nguyên”. *Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội*.
- [9] Zhang X., Yang L., Li Y., Li H., Wang W., and Ye B. (2012). “Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China”. *Environmental Monitoring and Assessment 184(4)*, 2261–2273.