

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG VẬT LIỆU BIẾN TÍNH TỪ TRO BAY VÀ DIATOMIT ĐỂ CỐ ĐỊNH CHÌ (Pb^{2+}) TRONG ĐẤT Ô NHIỄM HUYỆN VĂN LÂM, TỈNH HUNG YÊN

Nguyễn Xuân Hải¹, Phạm Anh Hùng¹

TÓM TẮT

Nghiên cứu sử dụng diatomit Hòa Lộc và tro bay biến tính có CEC 255 mld/100g và 170 mld/100g để hấp phụ Pb trong đất ô nhiễm của làng nghề tái chế chì tại Đông Mai, Chi Đạo, huyện Văn Lâm, tỉnh Hưng Yên. Hàm lượng chì tổng số ở mức 1218,1 mg/kg đất, cao hơn tiêu chuẩn cho phép 17,4 lần. Hiệu quả cố định Pb^{2+} linh động của vật liệu hấp phụ từ diatomit Hòa Lộc biến tính khi được bổ sung vào đất thí nghiệm (1-5%) tăng 19,3-25,6%, trong khi bổ sung tro bay biến tính tăng 2,82-27,18% so với mẫu đối chứng. Lượng vật liệu bổ sung và hiệu quả hấp phụ Pb^{2+} trong đất có mối tương quan chặt theo hàm bậc nhất, cụ thể với diatomit $y = 1,61x + 18,17$ ($R^2 = 0,907$) và với tro bay $y = 6,689x - 3,849$ ($R^2 = 0,958$).

Từ khóa: Diatomit, tro bay, Pb, hấp phụ, CEC.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ô nhiễm chì trong đất nông nghiệp là vấn đề lớn tại Việt Nam. Nguồn gây ô nhiễm chủ yếu từ khu vực khai thác khoáng sản, khu, cụm công nghiệp và làng nghề, đặc biệt là làng nghề tái chế chì tại huyện Văn Lâm, tỉnh Hưng Yên là một ví dụ điển hình.

Một trong các phương pháp xử lý vấn đề này là dùng vật liệu hấp phụ có dung tích hấp phụ cao để làm giảm hàm lượng linh động của Pb trong đất ô nhiễm, qua đó làm giảm sự tích lũy và gây độc cho cây trồng nông nghiệp.

Dưới đây là kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb trong đất ô nhiễm của làng nghề tái chế chì của hai vật liệu biến tính từ diatomit và tro bay sau khi đã nghiên cứu điều kiện biến tính và tính chất của chúng trong phòng thí nghiệm [1, 2, 3].

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Diatomit biến tính: Vật liệu diatomit được lấy từ mỏ diatomit Hòa Lộc – Phú Yên, biến tính theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt ở môi trường kiềm mạnh ($NaOH/Al(OH)_3$). Vật liệu biến tính có pH kiềm yếu (pH_{KCl} 9,21), CEC là 255 ldl/100 g [1, 3].

Tro bay biến tính: Tro bay được lấy từ nhà máy Nhiệt điện Phả Lại, biến tính theo phương pháp kết tinh thủy nhiệt ở môi trường kiềm mạnh ($NaOH$). Tro bay biến tính có pH kiềm yếu (pH_{KCl} 8,31), CEC là 170 lld/100 g [2, 3].

Đất sử dụng trong nghiên cứu là đất có cơ cấu canh tác: 1 vụ lúa chính và 1 vụ màu được lấy theo phương pháp hỗn hợp ở tầng đất mặt (0 – 20 cm) trong ruộng trồng lúa trên địa bàn thôn Đông Mai, xã Chi Đạo, huyện Văn Lâm, tỉnh Hưng Yên. Kết quả phân tích cho thấy đất chua, hàm lượng chì tổng số (Pb_{ts}) tương ứng cao gấp 17,4 lần so với Quy chuẩn cho phép (Bảng 1). Hàm lượng Pb linh động (Pb_{ld}) chỉ chiếm khoảng 10% song cũng cao hơn hàm lượng tổng số cho phép của QCVN, do đó sẽ gây độc cho cây lúa; thực tế quan sát ngoài đồng ruộng cũng cho thấy cây lúa có sự phát triển kém và lá lúa có hiện tượng bị tấp.

Bảng 1. Một số kết quả phân tích đất nghiên cứu

TT	pH_{KCl}	pH_{H_2O}	CEC (ldl/100g)	Pb_{ts} (mg/kg)	Pb_{ld} (mg/kg)
Mẫu đất	4,21	5,22	11,1	1218,1	118,8
QCVN 03:2008	-	-	-	70,0	-

2.2. Phương pháp nghiên cứu

**Khảo sát thu thập mẫu đất ngoài đồng ruộng:* Mẫu đất ngoài đồng ruộng được lấy theo phương pháp lấy mẫu hỗn hợp. Trên cơ sở điều tra sự phân bố của khu sản xuất tái chế chì, hệ thống kênh mương trên địa bàn thôn, tiến hành xác định các điểm lấy mẫu đất, số lượng mẫu là 8 mẫu, trong đó tại các khu vực có khoảng cách gần nguồn gây ô nhiễm thì được lấy với mật độ mẫu dày hơn.

¹Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Mẫu sau khi lấy ngoài đồng ruộng về được hong khô ngoài không khí 6 ngày dưới mái che, sau đó được nghiền nhỏ, rây qua rây 1 mm, nhặt sạch xác thực vật. Mẫu dùng phân tích trong phòng thí nghiệm được bảo quản trong túi nhựa P.E.

** Bố trí thí nghiệm với đất ô nhiễm:*

Bước 1: Cân và trộn đều 200 g đất và vật liệu theo tỷ lệ khối lượng như sau:

0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5% vật liệu hấp phụ (điatomit và tro bay biến tính).

Bảng 2. Tỷ lệ và khối lượng trộn tương ứng

Mẫu	Tỷ lệ và khối lượng trộn (g) tương ứng					
	Đ + 0%	Đ + 1%	Đ + 2%	Đ + 3%	Đ + 4%	Đ + 5%
Đất (Đ)	200	198	196	194	192	190
Vật liệu	0	2	4	6	8	10

Bước 2: Làm ẩm đến bão hòa, để 2-3 ngày rồi đem đi phơi khô.

** Phân tích các chỉ tiêu theo phương pháp phổ dụng [4] tại Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội. Các chỉ tiêu phân tích cụ thể như sau:*

- pH_{KCl}: xác định bằng phương pháp cực chọn lọc hydro: lắc đều dung dịch khi cho 50 ml KCl 1 N vào 10 g đất trong 15 phút trên máy lắc, sau đó để 1 giờ rồi đo bằng pH meter Metrohm 744 (Thụy Sĩ).

- Chất hữu cơ trong đất (OC): xác định bằng phương pháp Walkley-Black.

- Thành phần cơ giới (TPCG): xác định theo phương pháp FAO-UNESCO.

- Dung tích trao đổi cation (CEC): Xác định theo phương pháp Schafer.

- Pb tổng số: cân 0,5 g đất (đã rây qua rây 1 mm) vào bình tam giác cho 5-10 ml nước cường toan (hỗn hợp HNO₃ + HCl tỷ lệ 1:3); phá mẫu ở 150°C trong vòng 2 h (có đập phễu) đến khi mẫu trắng; sau đó định mức lên tới 50 ml bằng nước cất rồi lọc. Dung dịch chiết thu được phân tích bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy VARIAN AA280FS (phương pháp đốt bằng ngọn lửa).

- Pb linh động trong đất: Chiết bằng dung dịch CH₃COONH₄ 1 M (pH=4,8) với tỷ lệ 5 g đất/50 ml dung dịch chiết rút. Lắc trong 1 h rồi đem lọc, sau đó định lượng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy VARIAN AA280FS.

** Phương pháp xử lý số liệu*

Xác định hiệu quả tăng hấp phụ so với đối chứng theo công thức:

$$H (\%) = \frac{C_0 - C_x}{C_0} * 100\%$$

Trong đó:

H: Hiệu quả tăng hấp phụ so với đối chứng;

C₀ : Hàm lượng kim loại trong đất đối chứng (mg/kg);

C_x : Hàm lượng kim loại hấp phụ trong đất khi bổ sung thêm các mức vật liệu khác nhau (mg/kg).

Các kết quả thu được được xử lý bằng phần mềm thông dụng Microsoft Office. Mục tiêu của biện pháp xử lý số liệu là tìm kiếm mối tương quan giữa lượng vật liệu bổ sung vào đất và hiệu suất hấp phụ, cũng như hàm lượng chì bị hấp phụ nhờ phương pháp bổ sung vật liệu nêu trên, qua đó đánh giá khả năng ứng dụng trong thực tiễn của các vật liệu này trong vai trò là vật liệu hấp phụ kim loại nặng trong đất bị ô nhiễm.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

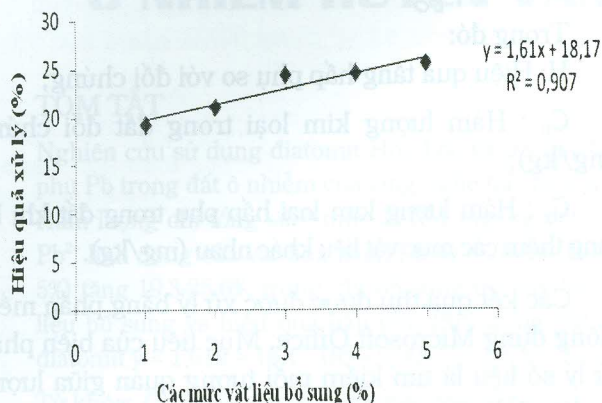
3.1. Kết quả thí nghiệm với diatomit biến tính

Trong mẫu đất đối chứng hàm lượng Pb linh động được chiết ra rất cao (118,8 mg/kg). Khi được bổ sung diatomit biến tính hàm lượng Pb linh động giảm xuống theo tỷ lệ bổ sung vật liệu; bổ sung càng nhiều, hàm lượng linh động của Pb trong đất càng giảm. Với mức vật liệu bổ sung 1% hiệu suất hấp phụ thấp nhất, đạt 19,3% (Pb²⁺ trong đất giảm 22,925 mg/kg so với đối chứng); với mức vật liệu được bổ sung 5% khả năng hấp phụ của vật liệu đạt hiệu suất cao nhất, đạt 25,6% (Pb²⁺ trong đất giảm 30,456 mg/kg so với đối chứng) (bảng 3). Diatomit biến tính có dung tích hấp phụ cao nên giữ được Pb²⁺ trên bề mặt và trong cấu trúc của vật liệu.

Bảng 3. Hiệu suất hấp phụ Pb²⁺ trong đất của vật liệu

Công thức	Hàm lượng Pb ²⁺ (mg/kg)	Hàm lượng Pb do vật liệu hấp phụ (mg/kg)	Hiệu suất hấp phụ của vật liệu (%)
Đất (đối chứng)	118,809	-	-
Đất + 1%	95,884	22,925	19,3
Đất + 2%	93,708	25,101	21,1
Đất + 3%	89,859	28,950	24,4
Đất + 4%	89,525	29,284	24,7
Đất + 5%	88,353	30,456	25,6

Giữa lượng vật liệu bổ sung vào đất ô nhiễm và hiệu quả cố định Pb^{2+} trong đất có tương quan chặt theo hàm bậc nhất (Hình 1):



Hình 1. Tương quan giữa hiệu quả xử lý Pb^{2+} và lượng diatomit biến tính bổ sung

Phương trình hồi quy có dạng:

$$y = 1,61x + 18,17 \quad \text{Với } R^2 = 0,907$$

Trong đó: y là hiệu quả xử lý Pb (%); x là lượng vật liệu bổ sung vào đất (%); R^2 là hệ số tương quan.

3.2. Kết quả thí nghiệm đối với tro bay biến tính

Khả năng hấp phụ của vật liệu đối với kim loại chì trong đất thông qua hàm lượng chì giảm dần trong hỗn hợp (đất + % vật liệu) ở các tỷ lệ phối trộn khác nhau, từ 2,82% đến 27,18% so với đối chứng (bảng 4).

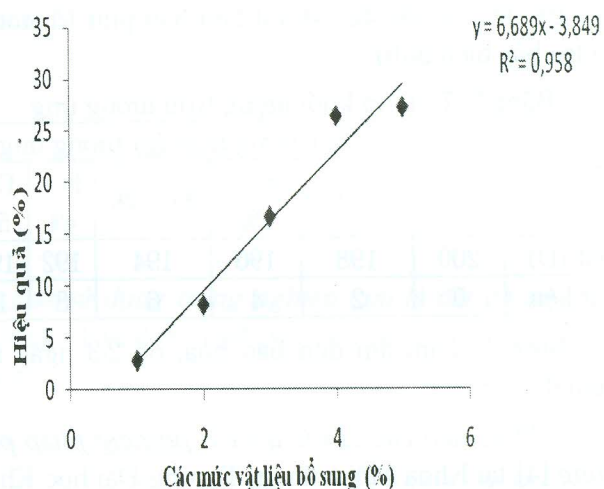
Bảng 4. Hiệu suất hấp phụ Pb trong đất của zeolit tổng hợp từ tro bay

Công thức	Hàm lượng Pb^{2+} (mg/kg)	Hàm lượng Pb hấp phụ bởi vật liệu (mg/kg)	Hiệu suất hấp phụ của vật liệu (%)
Mẫu đối chứng	118,809	0	0
Đất + 1%	115,462	3,347	2,82
Đất + 2%	109,103	9,706	8,17
Đất + 3%	99,103	19,706	16,58
Đất + 4%	87,517	31,292	26,34
Đất + 5%	86,513	32,296	27,18

Hiệu suất hấp phụ tăng khi lượng vật liệu bổ sung vào đất tăng từ 1-5%. Tại mức vật liệu được bổ sung 5% thì khả năng hấp phụ của vật liệu đạt hiệu suất cao nhất 27,18% (Pb^{2+} trong đất giảm 32,296 mg/kg so với đối chứng) và tại mức vật liệu bổ sung 1% thì hiệu suất hấp phụ thấp nhất 2,82% (Pb^{2+} trong đất giảm 3,347 mg/kg so với đối chứng). Do tro bay

biến tính có CEC cao nên có khả năng hấp phụ Pb vào trong cấu trúc của chúng, làm giảm khả năng di chuyển của Pb trong đất, mức vật liệu bổ sung càng cao thì khả năng hấp phụ Pb càng lớn.

Giữa lượng tro bay biến tính bổ sung vào đất ô nhiễm và hiệu quả hấp phụ Pb^{2+} trong đất có tương quan chặt theo hàm bậc nhất (Hình 2).



Hình 2. Tương quan giữa hiệu quả xử lý Pb^{2+} và lượng vật liệu bổ sung vào đất

Phương trình hồi quy có dạng:

$$y = 6,689x - 3,849 \quad \text{với } R^2 = 0,958$$

Trong đó: y là hiệu quả xử lý Pb (%); x là lượng tro bay biến tính bổ sung vào đất (%); R^2 là hệ số tương quan.

Từ các kết quả đạt được, các nghiên cứu thí nghiệm trên đồng ruộng sẽ được tiếp tục để đánh giá hiệu quả xử lý và ảnh hưởng của các vật liệu đến năng suất và chất lượng nông sản để có thể áp dụng xử lý trong điều kiện thực tế.

4. KẾT LUẬN

Đất ô nhiễm tự nhiên lấy ở xã Chi Đạo, huyện Văn Lâm, tỉnh Hưng Yên có dung tích trao đổi cation (CEC) thấp 11,1 (ldl/100 g), đất chua ($pH_{KCl} = 4,21$). Kết quả phân tích về tính chất hóa học của đất cho thấy đất chứa hàm lượng kim loại nặng vượt quá quy chuẩn cho phép, đặc biệt là kim loại chì (Pb) gấp 17,4 lần so với QCVN.

Diatomit Hòa Lộc biến tính có CEC 255 ldl/100 g cao gấp 23 lần so với đất ô nhiễm ở xã Chi Đạo, Văn Lâm, Hưng Yên, tương tự, tro bay biến tính có CEC 170 ldl/100 g cao gấp 15,3 lần so với đất nghiên cứu.

Sử dụng vật liệu biến tính làm giảm hàm lượng Pb^{2+} trong đất ô nhiễm nặng cho hiệu quả tương đối cao. Lượng vật liệu bổ sung càng lớn (từ 1% đến 5%) thì hiệu quả hấp phụ càng tăng, điatomit hấp phụ từ 19,30% đến 25,64%, tro bay từ 2,82% đến 27,18% so với đối chứng.

Hiệu quả hấp phụ và lượng vật liệu biến tính bổ sung có mối tương quan chặt với phương trình hồi quy có dạng hàm bậc nhất, với điatomit $y = 1,61x + 18,17$ ($R^2 = 0,907$) và với tro bay $y = 6,689x - 3,849$ ($R^2=0,958$).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Xuân Hải, Nguyễn Thị Quỳnh Trang. Nghiên cứu khả năng hấp phụ chì và catmi linh động trong đất của vật liệu điều chế từ điatomit

Hòa Lộc. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên*, 27, số 5S, 2011, tr. 82-88.

2. Nguyễn Xuân Hải, Phạm Anh Hùng, Nguyễn Thị Quỳnh Trang. Nghiên cứu tổng hợp zeolit từ tro bay làm vật liệu hấp phụ. *Tạp chí Khoa học Đất*, số 38, 2011. tr.39-42.

3. Nguyễn Xuân Hải. *Nghiên cứu động thái và cố định kim loại nặng có độc tính cao (Cd và Pb) trong đất ô nhiễm bằng những hợp chất hấp phụ tự nhiên*. Báo cáo kết quả đề tài Hợp tác theo nghị định thư cấp Nhà nước với Liên bang Nga. ĐHQGHN (2012)

4. Lê Văn Khoa, Nguyễn Xuân Cự, Bùi Thị Ngọc Dung, Lê Đức, Trần Khắc Hiệp, Cái Văn Tranh. *Phương pháp phân tích đất - nước - phân bón - cây trồng*. NXB Giáo dục (2000).

Pb^{2+} ABSORPTION IN POLLUTED SOIL OF VAN LAM, HUNG YEN PROVINCE BY MATERIALS MODIFIED FROM FLY ASH AND DIATOMITE

Nguyen Xuan Hai¹, Pham Anh Hung¹

¹ Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science

Summary

This study used modified diatomite Hoa Loc and fly ash with high CEC 255 and 170 me/100g, respectively, absorbed Pb^{2+} in polluted soil of lead recycling village Dong Mai, Chi Dao, Van Lam district, Hung Yen province. Total content of Pb is 1218.1 mg/kg, higher than permissible level 17.4 times. Fixation effect of Pb^{2+} by modified material from Hoa Loc diatomite to be added (1-5%) to soil increased from 19.3-25.6%, whereas fly ash increased from 2.82 to 27.18% compared to control sample. The amount of additional material and absorption efficiency of Pb^{2+} in the soil tightly correlated by first derivative, in particular, with diatomite Hoa Loc $y = 1.61x + 18.17$ ($R^2 = 0.907$) and with fly ash $y = 6.689x - 3.849$ ($R^2 = 0.958$).

Keywords: Diatomite, fly ash, Pb, absorption, CEC.

Người phản biện: PGS. TS. Phạm Quang Hà

Ngày nhận bài: 12/01/2013

Ngày thông qua phản biện: 28/02/2013

Ngày duyệt đăng: 06/03/2013