

## STUDY OF APPLICATION OF WASTEWATER TREATMENT PROCESS TECHNOLOGY IN ENRICHMENT AND MELTING TIN

Do Phuong Thao

College of Technology and Trade

| ARTICLE INFO                                                                                                                                            | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Received:</b> 13/4/2021</p> <p><b>Revised:</b> 15/5/2021</p> <p><b>Published:</b> 24/5/2021</p>                                                   | <p>Effect of catalytics on wastewater treatment of enrichment and melting tin at Thai Nguyen Mine and Metallurgy Co.ltd was reported in this research. Treatment effect is characterized using different analytical techniques such as Atomic Absorption Spectrometric (AAS), Atomic Emission Spectroscopy (AES), total organic carbon analysis. The result shows that the combination of photocatalytic material Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag and catalytic system (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) or catalytic system (nano Fe<sup>0</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) obtain wastewater treatment effect that satisfies national standard QCVN 40:2011/BTNMT of industrial wastewater. Condition of treating undecomposed organic waste for both catalytic system is suggested as pH ≤ 2 and 8 hours. While condition of treating left chemical and heavy metal is suggested as pH =9 and time is suggested as 120 minutes for (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) system and 60 minutes for (nano Fe<sup>0</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) system.</p> |
| <p><b>KEYWORDS</b></p> <p>Photo catalytic</p> <p>Enrichment and melting tin</p> <p>Waste water</p> <p>Undecomposed organic waste</p> <p>Heavy metal</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |

## NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI CỦA QUÁ TRÌNH LÂM GIÀU VÀ NẤU LUYỆN THIẾC

Đỗ Phương Thảo

Trường Cao đẳng Công nghệ và Thương mại

| THÔNG TIN BÀI BÁO                                                                                                                                            | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Ngày nhận bài:</b> 13/4/2021</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 15/5/2021</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 24/5/2021</p>                                           | <p>Ảnh hưởng của các loại xúc tác tới hiệu quả xử lý nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc tại Công ty Trách nhiệm hữu hạn MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên được trình bày trong nghiên cứu này. Các phương pháp phân tích được sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý gồm có phổ hấp thụ nguyên tử AAS, quang phổ phát xạ nguyên tử AES, máy phân tích tổng lượng cacbon hữu cơ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự kết hợp của vật liệu xúc tác quang hóa Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag với hệ xúc tác (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) hoặc hệ xúc tác (nano Fe<sup>0</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) đều cho hiệu quả xử lý nước thải đạt tiêu chuẩn xả thải theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT. Điều kiện xử lý chất thải hữu cơ khó phân hủy với cả hai hệ xúc tác được đề xuất là pH ≤ 2 và thời gian 8 giờ. Trong khi điều kiện xử lý hóa chất dư và kim loại nặng được đề xuất là pH = 9 và thời gian 120 phút với hệ (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) và 60 phút với hệ (nano Fe<sup>0</sup>+ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%).</p> |
| <p><b>TỪ KHÓA</b></p> <p>Xúc tác quang hóa</p> <p>Làm giàu và nấu luyện thiếc</p> <p>Nước thải</p> <p>Chất thải hữu cơ khó phân hủy</p> <p>Kim loại nặng</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4326>

Email: thaodophuong87tn@gmail.com

## 1. Giới thiệu

Trong quá trình sản xuất làm giàu quặng thiếc, nấu luyện thiếc kim loại thì nước thải sinh ra tại các khâu như tuyển nổi, tuyển trọng lực thường chứa nhiều các chất rắn lơ lửng, một số ion kim loại hòa tan, dầu hòa, hóa chất vô cơ, các hợp chất hữu cơ dư khó phân hủy. Đối với phương pháp hòa tách hóa học thì nước thải tại khâu này chứa rất nhiều các ion kim loại nặng hòa tan, nồng độ pH thấp (pH=1,5), các chất rắn lơ lửng và các hóa chất vô cơ dư. Trong quá trình nấu luyện thiếc (hòa luyện và tinh luyện điện phân) thì nước thải thường chứa nhiều các chất rắn lơ lửng, một số khí hòa tan, bụi kim loại và có tính axit yếu. Kết quả phân tích mẫu nước thải trước khi xử lý tại Công ty Trách nhiệm hữu hạn (TNHH) MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên cho thấy: Nồng độ các chất gây ô nhiễm trong nước thải vượt giới hạn cho phép so với quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT nhiều lần. Mặc dù đã có những bể lắng lọc các cặn thô, chất lơ lửng nhưng hàm lượng các kim loại hòa tan và các hữu cơ khó phân hủy vẫn còn rất cao so với tiêu chuẩn cho phép [1], [2].

Việc xả thải các nguồn nước thải từ các đơn vị sản xuất chưa qua xử lý, hoặc chỉ qua xử lý bằng các phương pháp thô sơ sẽ góp phần gây ô nhiễm nguồn nước, làm giảm chất lượng nước, cản trở việc sử dụng lại nguồn nước và các hoạt động khác của con người. Không những vậy, các chất hữu cơ khó phân hủy, hóa chất dư và kim loại nặng còn có khả năng tích tụ trong động thực vật, là nguyên nhân gián tiếp ảnh hưởng đến sức khỏe của con người.

Do vậy, vấn đề bảo vệ môi trường, đặc biệt là việc xử lý nước thải từ các quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc đã trở thành vấn đề quan trọng và cấp thiết. Hiện nay, các công trình nghiên cứu và xử lý nước thải của các cơ sở sản xuất luyện kim ở nước ta vẫn còn hạn chế. Một số giải pháp sản xuất sạch yêu cầu trang thiết bị hiện đại, công kênh, giá thành xử lý cao chưa thật phù hợp với thực tế sản xuất của công ty như các phương pháp điện phân, dùng vật liệu nano polyme hữu cơ, ống nano, sét nano [3], [4]... Trong những năm gần đây việc nghiên cứu ứng dụng vật liệu thân thiện môi trường như vật liệu xúc tác quang hóa Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag, vật liệu Fe<sup>0</sup> nano đang là một hướng đi mới cho giải pháp xử lý nước thải giàu hợp chất hữu cơ khó phân hủy và kim loại nặng [3]-[7]. Vì vậy nghiên cứu xây dựng một quy trình xử lý nước thải sử dụng các vật liệu mới này với hiệu quả xử lý cao và chi phí phù hợp đang là yêu cầu cấp thiết đặt ra với xử lý nước thải cho quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc tại công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên.

## 2. Nội dung nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất và thiết bị

- Hóa chất: Ngoài các hóa chất để phân tích các chỉ tiêu trong phòng thí nghiệm, tiến hành tổng hợp vật liệu với các hóa chất đã được công bố và phương pháp tổng hợp trên các tạp chí chuyên ngành [5], [6].

- Thiết bị: Máy phân tích hấp thụ nguyên tử AAS (PinAAcle 900T), Máy phân tích quang phổ DRELL 2010, 2800 (phân tích các chỉ tiêu kim loại), Máy đo pH - Delta (Y), tủ sấy, lò nung, máy khuấy gia nhiệt, mô hình vận hành thử nghiệm và các dụng cụ khác trong Phòng Phân tích hóa lý tại Công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên, Máy Shimazu TOC Analyzer phân tích hàm lượng chất hữu cơ (Phòng Quan trắc và Phân tích Môi trường, Trung tâm Môi trường Công nghiệp – Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim)

### 2.2. Thử nghiệm

*2.2.1. Nghiên cứu hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy của vật liệu xúc tác quang hóa Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag trong phương pháp xử lý nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc*

*a, Thí nghiệm 1 : Khảo sát ảnh hưởng của hai hệ xúc tác (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) và hệ xúc tác (nano Fe<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy của vật liệu Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag*

*Bước 1.* Lấy mẫu nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc tại Công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên

*Bước 2.* Chế tạo các tấm vật liệu xúc tác quang hóa Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag theo các tác giả [5]

*Bước 3.* Chế tạo xúc tác nano Fe<sup>0</sup> theo các tác giả [6]

*Bước 4.* Chế tạo các nhóm mẫu xúc tác M1, M2, M3, M4, M5 với hai xúc tác (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) và (nano Fe<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%), thành phần như trong bảng 1.

*Bước 5.* Đánh giá hiệu quả xử lý chất hữu cơ của các nhóm mẫu xúc tác thông qua xác định hàm lượng chất hữu cơ trước, trong và sau khi xử lý. Thời gian khảo sát 12 giờ. Hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu nước thải được phân tích trên Shimadzu TOC Analyzer tại Phòng Quan trắc và Phân tích Môi trường, Trung tâm Môi trường Công nghiệp – Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim.

**Bảng 1.** Thành phần các mẫu xúc tác xử lý chất hữu cơ khó phân hủy

| Tên mẫu | Diện tích vật liệu (cm <sup>2</sup> ) | Lượng H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%) | Tỷ lệ mol Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | pH xử lý ban đầu |
|---------|---------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------|
| M1      | 273                                   | 0                                       | 0                                                         | 2                |
| M2      | 273                                   | 0,04                                    | 0,04:1                                                    | 2                |
| M3      | 273                                   | 0,06                                    | 0,07:1                                                    | 2                |
| M4      | 182                                   | 0,08                                    | 0,08:1                                                    | 2                |
| M5      | 182                                   | 0,09                                    | 0,09:1                                                    | 2                |
| M6      | 182                                   | 0,1                                     | 0,1:1                                                     | 2                |

*b, Thí nghiệm 2: Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy*

Tiến hành các bước như trong thí nghiệm 1. Trong bước 5 cứ 2 giờ lại tiến hành lấy mẫu nước thải đang xử lý đem gửi mẫu phân tích hàm lượng chất hữu cơ còn lại.

**2.2.2. Nghiên cứu khả năng xử lý kim loại nặng và hóa chất dư bằng hai hệ xúc tác (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) và hệ xúc tác (nano Fe<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) trong phương pháp xử lý nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc**

*a, Thí nghiệm 3: Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư bằng hai hệ xúc tác*

*Bước 1.* Lấy mẫu nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc tại Công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên

*Bước 2.* Chế tạo xúc tác nano Fe<sup>0</sup> theo các tác giả [6]

*Bước 3.* Chuẩn bị hai hệ xúc tác (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) và (nano Fe<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%), dung dịch điều chỉnh pH, máy đo pH – Delta.

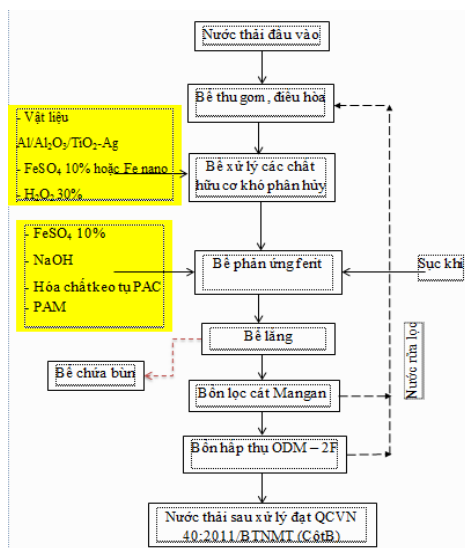
*Bước 4.* Đánh giá hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư của hai hệ xúc tác thông qua xác định hàm lượng kim loại còn dư trên Máy phân tích hấp thụ nguyên tử AAS (PinAAclec 900T), Máy phân tích quang phổ DRELL 2010, 2800 tại phòng Phân tích hóa lý – Công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên.

*b, Thí nghiệm 4 : Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư bằng hai hệ xúc tác*

Tiến hành các bước tương tự như trong thí nghiệm 3, cứ 2 giờ lấy mẫu nước thải đang xử lý đem phân tích hàm lượng kim loại nặng và hóa chất dư.

**2.2.3. Vận hành thử nghiệm mô hình xử lý nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc bằng hai hệ xúc tác (FeSO<sub>4</sub> 10% + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%) và (nano Fe<sup>0</sup> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%)**

Hình 1 là mô hình thực nghiệm quy trình xử lý nước thải đã được nghiên cứu trong các mục 2.2.1 và 2.2.2.



(a)



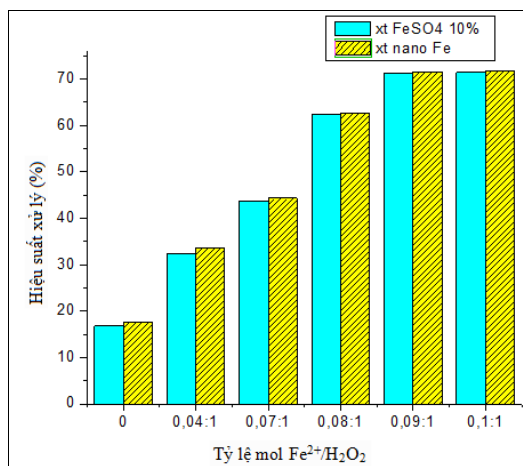
(b)

**Hình 1.** Mô hình thực nghiệm xử lý nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc tại công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên : (a) Sơ đồ nguyên lý và (b) ảnh chụp thiết bị

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy của vật liệu xúc tác quang hóa $Al/Al_2O_3/TiO_2-Ag$

3.1.1. Ảnh hưởng của hai hệ xúc tác ( $FeSO_4$  10% +  $H_2O_2$  30%) và ( $nano Fe^0$  +  $H_2O_2$  30%) đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy của vật liệu  $Al/Al_2O_3/TiO_2-Ag$

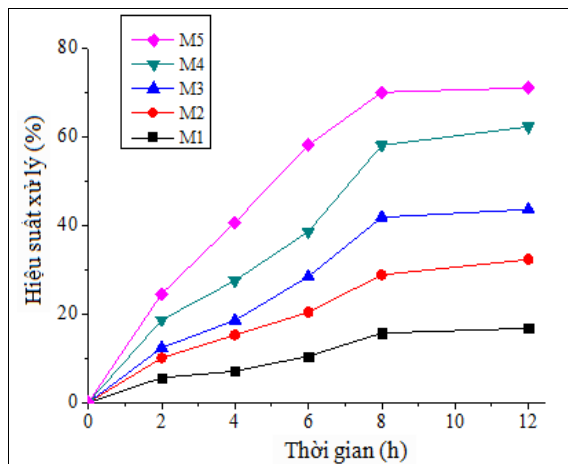


**Hình 2.** So sánh hiệu suất xử lý các chất hữu cơ của hệ xúc tác ( $FeSO_4$  10% +  $H_2O_2$  30%) và hệ xúc tác ( $nano Fe^0$  +  $H_2O_2$  30%)

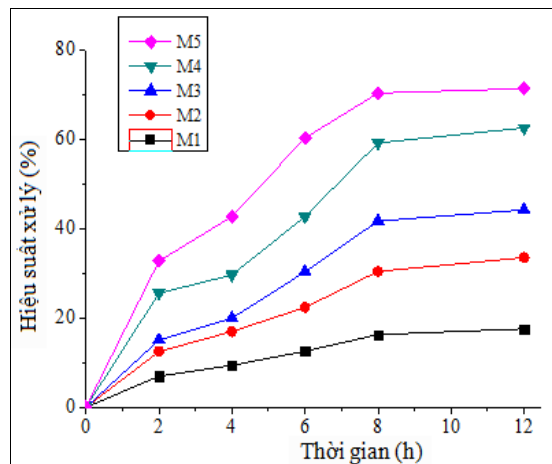
Hình 2 chỉ ra kết quả ảnh hưởng của hai xúc tác ( $FeSO_4$  10% +  $H_2O_2$  30%) và hệ xúc tác ( $nano Fe^0$  +  $H_2O_2$  30%) tới hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy của vật liệu xúc tác quang hóa  $Al/Al_2O_3/TiO_2-Ag$ . Từ hình 2 nhận thấy, trong điều kiện chỉ có vật liệu  $Al/Al_2O_3/TiO_2-Ag$ , không bổ sung hệ xúc tác fenton ( $Fe^{2+} + H_2O_2$ ) cho hiệu quả xử lý thấp, chỉ đạt 16,8% đến 17,6%, khi tăng dần hệ số tác nhân fenton thì hiệu quả xử lý nước thải cũng tăng dần (lên 33,6% và 44,3%). Khi mật độ diện tích vật liệu xúc tác quang hóa  $Al/Al_2O_3/TiO_2-Ag$  giảm (từ 273  $cm^2$  xuống 182  $cm^2$ ), nhưng hệ số tác nhân fenton tăng, thì hiệu quả xử lý nước thải cũng tăng (từ 62,7% lên

71,5%), khi tiếp tục tăng hệ số tác nhân fenton đến một giới hạn thì hiệu quả xử lý dần chậm lại (tăng chậm lên 71,8%). Cả hai hệ xúc tác đều cho hiệu quả xử lý tương đương nhau.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy



Hình 3. Hiệu quả xử lý chất hữu cơ của vật liệu với xúc tác  $\text{FeSO}_4$  10% và  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% theo thời gian (M1, M2, M3, M4, M5 chế tạo theo bảng 1)



Hình 4. Hiệu quả xử lý chất hữu cơ của vật liệu với xúc tác Nano  $\text{Fe}^0$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% theo thời gian (M1, M2, M3, M4, M5 chế tạo theo bảng 1)

Hình 3, hình 4 chỉ ra kết quả ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy bằng vật liệu  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Ag}$  kết hợp hai hệ xúc tác ( $\text{FeSO}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) và hệ xúc tác (nano  $\text{Fe}^0$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%). Từ hình 3, hình 4 nhận thấy: Mẫu 1 với điều kiện chỉ có vật liệu  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ , không bổ sung xúc tác  $\text{Fe}^{2+}$  cho hiệu quả xử lý thấp nhất, chỉ đạt 17,6% sau 12h. Các mẫu 2, 3, 4, 5 có bổ sung xúc tác  $\text{Fe}^{2+}$  tức là tạo ra hệ xúc tác fenton cho hiệu quả tăng lên rõ rệt. Theo thời gian xử lý tăng thì hiệu quả xử lý chất hữu cơ tăng với tất cả các mẫu. Mẫu 5 với điều kiện 182  $\text{cm}^2$  vật liệu  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ ; 0,08%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; tỷ lệ  $\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2=0,09:1$ , pH được duy trì ổn định bằng 2 trong toàn bộ quá trình cho kết quả xử lý tốt, đạt 70,2% sau 8h, tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian xử lý lên thì hiệu quả xử lý có dấu hiệu tăng chậm lại, (đạt 71,5% sau 12 giờ).

Sự tăng hoạt tính quang xúc tác theo thời gian khi kết hợp fenton và vật liệu  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Ag}$  có thể được giải thích như sau: nguồn sinh ra  $\cdot\text{HO}$  từ hệ fenton và hệ  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Ag}$ . Sự có mặt của quang xúc tác sinh ra các dòng quang điện, sinh ra các nhóm oxy hóa (gốc tự do) hoạt động như  $\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{HO}$  và các tổ hợp lỗ trống. Theo thời gian, lượng các gốc tự do này được duy trì sinh ra liên tục nhờ có những phản ứng sinh gốc tự do nối tiếp nhau theo cơ chế lan truyền. Để oxy hóa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy cần có thời gian tương tác giữa các gốc tự do này với các hợp chất hữu cơ. Tốc độ phân hủy các chất hữu cơ phụ thuộc vào tỷ lệ nồng độ các gốc hydroxyl và nồng độ các chất hữu cơ. Thời gian càng dài, các gốc tự do tạo ra càng nhiều, sự oxy hóa càng hoàn toàn hơn nên tỷ lệ nồng độ gốc tự do và nồng độ các chất hữu cơ càng tăng và do đó hiệu suất tăng lên [8], [9].

### 3.2. Hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư bằng hai hệ xúc tác ( $\text{FeSO}_4$ 10% + $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%) và hệ xúc tác (nano $\text{Fe}^0$ + $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%)

#### 3.2.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư bằng hai hệ xúc tác

Kết quả nghiên cứu cho thấy :

- Với hệ xúc tác  $\text{FeSO}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%: tại pH = 8 thì tổng chất rắn lơ lửng trong nước thải được xử lý triệt để, tuy nhiên chỉ xử lý được một số kim loại như  $\text{Cu}^{2+}$ , còn lại vẫn chưa loại bỏ

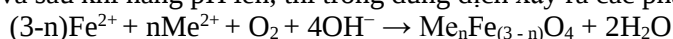
hết được các ion kim loại nặng khác. Khi tăng pH lên đến 11 thì hầu hết các ion kim loại nặng đã được xử lý.

- Với hệ xúc tác Nano  $\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}_2$  30%: tại pH = 8, xử lý được hầu hết các kim loại, tuy nhiên hàm lượng chì, kẽm và sắt còn khá cao, khi tăng dần pH lên thì khả năng xử lý các kim loại cũng tăng dần, trong đó hàm lượng chì giảm rõ rệt. Đến pH = 11 thì tất cả các kim loại nặng và hóa chất dư đã được xử lý triệt để đạt QCVN (40:2011/BTNMT).

### 3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư bằng hai hệ xúc tác

Bảng 2 và bảng 3 chỉ ra ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư của hai hệ xúc tác. Từ bảng 2 nhận thấy, với hệ xúc tác dung dịch ( $\text{FeSO}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) thời gian phản ứng có ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý. Trong thời gian 30 phút đầu, hầu hết các thành phần ô nhiễm chưa có sự thay đổi nhiều. Tăng thời gian xử lý, tại pH = 9 (ngưỡng kết tủa của một số kim loại) thì hiệu quả xử lý thay đổi đáng kể: sau 60 phút thì xử lý hoàn toàn  $\text{Cu}^{2+}$ , tổng chất rắn lơ lửng; sau 120 phút thì xử lý hoàn toàn tổng sắt. Tuy nhiên, các chất gây ô nhiễm nằm ngoài ngưỡng kết tủa (thí nghiệm thực hiện tại pH = 9) thì thời gian phản ứng ảnh hưởng không nhiều đến kết quả xử lý: thời gian xử lý từ 60 phút lên 180 phút thì hiệu quả xử lý của asen tăng 0,86%, chì tăng 6,6%, mangan tăng 0,77%.

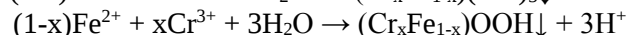
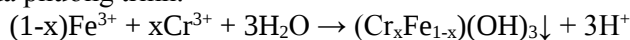
Điều này có thể được giải thích như sau: Khi các hóa chất  $\text{FeSO}_4$  10% và NaOH 10% được đưa vào bể phản ứng và sau khi nâng pH lên, thì trong dung dịch xảy ra các phản ứng như sau:



Các loại hạt nano ferrit (NPs) với công thức chung  $\text{Me}_n\text{Fe}_{(3-n)}\text{O}_4$  có các đặc tính nổi bật như: diện tích bề mặt lớn, siêu thuận từ và độ bão hòa từ cao, các NPs là tác nhân chính trong quá trình kích hoạt cho phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ. Ngoài ra, khi nâng pH lên thì hầu hết các kim loại xảy ra phản ứng kết tủa, tạo thành các hợp chất kết tủa hoặc hợp chất phức kim loại.

Từ bảng 3 nhận thấy, với hệ xúc tác là nano  $\text{Fe}^0$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%, khả năng xử lý asen sắt, tổng chất lơ lửng triệt để ngay trong 30 phút đầu. Sau 120 phút thì các kim loại đồng, kẽm, cadimi, niken cũng được xử lý (đạt cột B, QCVN 40:2011/BTNMT). Tuy nhiên, tại pH = 9 thì các kim loại chì, mangan cũng chưa được xử lý hoàn toàn và khả năng xử lý các kim loại này cũng ít bị ảnh hưởng bởi thời gian xử lý: tăng từ 60 phút lên 180 phút, hiệu quả xử lý chì tăng thêm 0,85%; tăng từ 60 phút lên 180 phút, hiệu quả xử lý mangan tăng thêm 1,4%. Hiệu quả xử lý kim loại nặng và hóa chất dư của nano  $\text{Fe}^0$  được giải thích là do kích thước hạt nano  $\text{Fe}^0$  rất nhỏ, diện tích tiếp xúc bề mặt lớn. Tại bề mặt hạt nano  $\text{Fe}^0$  xảy ra các phản ứng,  $\text{Fe}^0$  phản ứng với  $\text{H}^+$  trong dung dịch để tạo thành  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  này lại tham gia vào phản ứng,  $\text{Fe}^{2+}$  bị oxy hóa thành  $\text{Fe}^{3+}$  như sau:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Các sản phẩm  $\text{Cr}^{3+}$  và  $\text{Fe}^{3+}$  đều chuyển hóa thành (oxy) hydroxit Cr – Fe kết tủa và cố định ở trên bề mặt, thể hiện qua phương trình:



Sau đó, khi nâng pH của dung dịch thì trong dung dịch xảy ra phản ứng:



### 3.3. Vận hành mô hình thử nghiệm xử lý nước thải bằng hệ xúc tác ( $\text{FeSO}_4$ 10% + $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%) và hệ xúc tác (nano $\text{Fe}^0$ + $\text{H}_2\text{O}_2$ 30%)

Kết quả nghiên cứu cho thấy, cả hai hệ xúc tác đều cho hiệu quả xử lý rất cao: khi sử dụng hệ xúc tác (nano  $\text{Fe}^0 + \text{H}_2\text{O}_2$  30%) thì tất cả các chỉ tiêu cần xử lý đều đạt cột A theo quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT; còn khi sử dụng hệ xúc tác là ( $\text{FeSO}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) thì hầu hết các chỉ tiêu đều đạt cột B theo quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT.

**Bảng 2.** Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý hóa chất dư và các kim loại nặng bằng  $\text{FeSO}_4$  10%

| TT | Chỉ tiêu      | Kết quả mẫu trước xử lý | Kết quả phân tích mẫu sau xử lý |                     |                     |                      | Đơn vị | QCVN 40:2011/BTNMT |         |
|----|---------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|--------|--------------------|---------|
|    |               |                         | TG1-1<br>(30 phút)              | TG1- 2<br>(60 phút) | TG1-3<br>(120 phút) | TG1- 4<br>(180 phút) |        | Cột A              | Cột B   |
| 1  | pH            | <2                      | 9                               | 9                   | 9                   | 9                    |        | 6-9                | 5,5 – 9 |
| 2  | TSS           | 425                     | 194                             | 19                  | 18                  | 17                   | mg/l   | 50                 | 100     |
| 3  | Asen          | 16,8                    | 2,2                             | 1,54                | 1,46                | 1,4                  | mg/l   | 0,05               | 0,1     |
| 4  | Chì           | 210                     | 175,3                           | 157,9               | 146                 | 144                  | mg/l   | 0,1                | 0,5     |
| 5  | Cadimi        | 0,012                   | 0,011                           | 0,01                | 0,01                | 0,01                 | mg/l   | 0,05               | 0,1     |
| 6  | Đồng          | 25,2                    | 1,33                            | 0,005               | 0,005               | 0,005                | mg/l   | 2                  | 2       |
| 7  | Kẽm           | 3,5                     | 0,6                             | 0,35                | 0,26                | 0,26                 | mg/l   | 3                  | 3       |
| 8  | Niken         | 0,32                    | 0,3                             | 0,27                | 0,27                | 0,27                 | mg/l   | 0,2                | 0,5     |
| 9  | Mangan        | 17,25                   | 2,52                            | 1,46                | 1,32                | 1,32                 | mg/l   | 0,5                | 1       |
| 10 | Sắt           | 327,5                   | 3,93                            | 1,93                | 1,63                | 1                    | mg/l   | 1                  | 5       |
| 11 | Crôm (VI)     | 0,01                    | 0,002                           | 0,002               | 0,002               | 0,002                | mg/l   | 0,05               | 0,01    |
| 12 | Thủy ngân     | 0,005                   | kph <sup>(*)</sup>              | kph                 | kph                 | kph                  | mg/l   | 0,005              | 0,01    |
| 13 | Dầu mỡ khoáng | 1                       | kph                             | kph                 | kph                 | kph                  | mg/l   | 5                  | 10      |

**Bảng 3.** Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý nước thải bằng hệ xúc tác nano  $\text{Fe}^0$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%

| TT | Chỉ tiêu      | Kết quả mẫu trước xử lý | Kết quả phân tích mẫu sau xử lý |                    |                     |                     | Đơn vị | QCVN 40:2011/BTNMT |         |
|----|---------------|-------------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------|--------------------|---------|
|    |               |                         | TG2-1<br>(30 phút)              | TG2-2<br>(60 phút) | TG2-3<br>(120 phút) | TG2-4<br>(180 phút) |        | Cột A              | Cột B   |
| 1  | pH            | <2                      | 9                               | 9                  | 9                   | 9                   |        | 6-9                | 5,5 – 9 |
| 2  | TSS           | 425                     | 132,68                          | 18                 | 18                  | 17                  | mg/l   | 50                 | 100     |
| 3  | Asen          | 16,8                    | 0,02                            | 0,005              | 0,005               | 0,005               | mg/l   | 0,05               | 0,1     |
| 4  | Chì           | 210                     | 162,58                          | 17,32              | 17,32               | 15,54               | mg/l   | 0,1                | 0,5     |
| 5  | Cadimi        | 0,012                   | 0,01                            | 0,008              | 0,008               | 0,008               | mg/l   | 0,05               | 0,1     |
| 6  | Đồng          | 25,2                    | 1                               | 0,015              | 0,015               | 0,005               | mg/l   | 2                  | 2       |
| 7  | Kẽm           | 3,5                     | 0,29                            | 0,24               | 0,24                | 0,18                | mg/l   | 3                  | 3       |
| 8  | Niken         | 0,32                    | 0,29                            | 0,25               | 0,25                | 0,044               | mg/l   | 0,2                | 0,5     |
| 9  | Mangan        | 17,25                   | 1,4                             | 1,3                | 1,3                 | 1                   | mg/l   | 0,5                | 1       |
| 10 | Sắt           | 327,5                   | 123,34                          | 1,64               | 1,64                | 1                   | mg/l   | 1                  | 5       |
| 11 | Crôm (VI)     | 0,01                    | 0,002                           | 0,002              | 0,002               | 0,002               | mg/l   | 0,05               | 0,01    |
| 12 | Thủy ngân     | 0,005                   | kph <sup>(*)</sup>              | Kph                | Kph                 | Kph                 | mg/l   | 0,005              | 0,01    |
| 13 | Dầu mỡ khoáng | 1                       | Kph                             | Kph                | Kph                 | Kph                 | mg/l   | 5                  | 10      |

\*kph : không phát hiện

#### 4. Kết luận

Đã lựa chọn được công nghệ xử lý tối ưu để việc xử lý nước thải của quá trình làm giàu và nấu luyện thiếc tại công ty TNHH MTV Mỏ và Luyện kim Thái Nguyên đạt các tiêu chuẩn xả thải theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT. Các hệ vật liệu thân thiện môi trường gồm vật liệu xúc tác quang hóa  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2\text{-Ag}$  và hai hệ xúc tác ( $\text{FeSO}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%), (nano  $\text{Fe}^0$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) được nghiên cứu ứng dụng [10]. Quy trình công nghệ như đề xuất với các điều kiện xử lý cho một đơn vị nước thải như sau: Điều kiện xử lý chất thải hữu cơ khó phân hủy với cả hai hệ xúc tác là  $\text{pH} \leq 2$  và thời gian 8 giờ. Trong khi điều kiện xử lý hóa chất dư và kim loại nặng được đề xuất là  $\text{pH} = 9$  và thời gian 120 phút với hệ ( $\text{FeSO}_4$  10% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%) và 60 phút với hệ (nano  $\text{Fe}^0$  +  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%).

## TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] Thai Nguyen Mine and Metallurgy Co.ltd, *Report on inspection of environmental protection*, 2014.
- [2] D. P. Thao and N. V. Tuan, *Evaluation of treating undecomposed organic substances in the wastewater of enrichment and melting tin*, Subject report, Thai Nguyen Mine and metallurgy Co.ltd , 2017.
- [3] A. A. Yaqoob, T. P. K. Umar, and M. N. M. Ibrahim, "Role of nanomaterials in the treatment of waste water: A review," *Journal Water*, vol. 12, no. 495, pp. 1-30, 2020.
- [4] V. K. Chaturvedi, A. Kushwaha, S. Maurya, N. Tabassum, H. Chaurasia, and M. P. Singh, "Wastewater Treatment Through Nanotechnology: Role and Prospects," *Book Restoration of Wetland Ecosystem: A Trajectory Towards a Sustainable Environment*, pp. 227-247, 2020.
- [5] D. P. Thao, T. T. Thuy, M. T. Tung, and N. X. Truong, "A study of synthesis visible light active photocatalyst Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-Ag applied for degradation waste water," *Vietnam Journal of chemistry*, vol. 52, no. 3, pp. 376-380, 2013.
- [6] N. X. Huan and N. N. Quynh, "Study of application nano Fe<sup>0</sup> material for nitrat treatment in water," *Journal of Science and Technology*, vol. 29, no. 4, pp. 16-23, 2013.
- [7] N. M. Diep, T. T. Quynh, H. D. Chinh, and N. X. Truong, "Visible light active photocatalyst Zn/ZnO/TiO<sub>2</sub>-Ag applied for degradation of artificial dyes," *Vietnam Journal of chemistry*, vol. 3, no. 3, pp. 289-294, 2015.
- [8] T. M. Chi, N. T. Q. Chung, and N. T. Quy, "Study of the advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment of the practice and testing center – Phu Yen university," *Journal of science technology & food*, vol. 19, no. 1, pp. 69-79, 2019.
- [9] P. Oancea and V. Meltzer, "Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solution," *Chemical papers*, vol. 68, no. 1, pp. 105-111, 2014.
- [10] P. T. Do, *Evaluation of the treatment process of undecomposed organic substances in waste water of enrichment and melting tin by visible photocatalysts*, Subject "Study of wastewater treatment process technology and melting tin," seminar 04, Thai Nguyen Mine and Metallurgy Co.ltd, 2017.