

Nghiên cứu lựa chọn dung môi rửa đất và đề xuất công nghệ phục hồi đất ô nhiễm kim loại nặng phục vụ ứng phó sự cố hóa chất

Đặng Thị Uyên^{1*}, Nguyễn Thị Hương², Đậu Xuân Hoài¹, Nguyễn Hoàng Dũng¹

¹Viện Hóa học Môi trường quân sự;

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email: uyenctet@gmail.com.

Nhận bài ngày 24/11/2022; Hoàn thiện ngày 29/11/2022; Chấp nhận đăng ngày 14/02.2022.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.77.2022.67-72>

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu hiệu suất xử lý đất nhiễm kim loại nặng đối với 04 loại dung môi khảo sát. Kết quả nghiên cứu cho thấy, dung môi EDTA.2Na 0,2% trong nước là lựa chọn phù hợp nhất cho quá trình xử lý kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường đất. Hiệu suất xử lý kim loại nặng Pb, Cd, Cu, Zn, Cr và As bằng phương pháp chiết rút đạt trên 90% (Pb, Cd, Cu, Zn), trên 70% đối với Cr và trên 60% đối với As. Kết quả lựa chọn dung môi rửa đất được đánh giá yếu tố quan trọng nhất quyết định đến các công đoạn tiếp theo cũng như công nghệ xử lý đất ô nhiễm bởi các kim loại nặng.

Từ khóa: Môi trường đất; Kim loại nặng; Dung môi; Natri ethylen diamin tetraacetat.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hoạt động hóa chất luôn tiềm ẩn các nguy cơ mất an toàn do sự cố cháy nổ, đổ tràn hóa chất. Những sự cố cháy, nổ hóa chất hầu hết đều gây ô nhiễm môi trường do các chất độc hại khuếch tán vào không khí, đất, nguồn nước gây nguy hại trực tiếp và lâu dài đến hệ sinh thái và con người [1].

Để phục vụ hoạt động sản xuất, sửa chữa, bảo dưỡng, các nhà máy quốc phòng đang lưu giữ, bảo quản và sử dụng nhiều loại hóa chất khác nhau với khối lượng lớn, trong đó, nhiều chủng hóa chất nguy hiểm. Có thể chia thành các nhóm hóa chất chính như: thuốc phóng, thuốc nổ và các tiền chất thuốc phóng, thuốc nổ; các axit/kiềm (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaOH, KOH,...), các kim loại, oxit và muối kim loại (Al, CrO₃, Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Pb(N₃)₂, Zn(H₂PO₄)₂,...), các muối nitrit, nitrat (NaNO₂, NaNO₃, NH₄NO₃,...), các dung môi hữu cơ (benzen, toluen, axeton,...), khí hóa lỏng, khí nén, dầu mỡ [2],... Mặc dù các nhà máy đã thực hiện nhiều giải pháp bảo vệ môi trường, tuy nhiên, môi trường đất trong phạm vi nhà máy vẫn có thể bị ô nhiễm bởi các hoá chất độc hại do các nguyên nhân: Quản lý và xử lý các loại chất thải phát sinh trong quá trình sản xuất (khí thải, nước thải, chất thải rắn) chưa triệt để và hiệu quả; rò rỉ, đổ tràn các loại hóa chất nguyên liệu, bán thành phẩm, thành phẩm do yếu tố chủ quan và khách quan.

Đất là yếu tố môi trường cơ bản cấu thành hệ sinh thái và là cơ sở vật chất quan trọng cho con người tồn tại và phát triển. Hiện nay, đất bị ô nhiễm các hóa chất độc hại do sự tác động của con người thông qua hoạt động sản xuất công nghiệp, nông nghiệp, khai thác khoáng sản và đô thị hóa đã trở thành một trong những vấn đề ô nhiễm môi trường nghiêm trọng trên diện rộng ở mỗi quốc gia. Ô nhiễm môi trường đất có thể gây ra nhiều rủi ro và nguy hiểm cho con người và hệ sinh thái thông qua việc nuốt trực tiếp hoặc tiếp xúc với đất, chuỗi thức ăn, sử dụng nguồn nước ngầm, nước mặt bị ô nhiễm do quá trình rửa trôi, thẩm thấu các hóa chất độc hại khác trong đất đến nguồn nước mặt, nước ngầm, từ đó, gây ảnh hưởng chất lượng và độ an toàn của thực phẩm, giảm khả năng sử dụng đất cho sản xuất nông nghiệp và nhiều vấn đề sử dụng đất khác [1]. Hàm lượng As và Cd trong đất ở một số nhà máy dao động trong khoảng 3,0 – 6,0 mg/kg đất khô và 0,60 – 0,85 mg/kg đất khô tương ứng. Thực tế, các khu vực có khả năng bị nhiễm kim loại nặng liên quan đến sản xuất các sản phẩm cơ khí, sửa chữa đạn pháo [2].

Hiện nay, các biện pháp phục hồi đất bị ô nhiễm hóa chất nói chung, trong đó có đất nhiễm kim loại nặng và các hợp chất nitơ, photpho được phân loại thành sáu nhóm giải pháp chính như cách lý, cố định, giảm độc tính, phân tách vật lý, chiết rút, xử lý sinh học [1, 3, 4]. Trong đó, chiết rút bằng cách rửa đất là biện pháp xử lý đất nhiễm nhanh chóng và triệt để so với các biện pháp còn lại sẽ phù hợp để phục hồi đất nhiễm khi xảy ra các sự cố hóa chất, sự cố môi trường. Để quá trình rửa đất đạt hiệu quả, công đoạn quan trọng nhất là lựa chọn dung môi rửa đất. Đây chính là cơ sở để xét đến hiệu quả xử lý, chi phí xử lý và mức độ phức tạp, khả thi của các công đoạn xử lý tiếp theo cũng như của cả hệ thống xử lý. Đồng thời, cần xem xét đến mức độ tác động của dung môi đó đến cấu trúc của đất, đặc biệt với các loại đất canh tác nông nghiệp.

Bài báo nghiên cứu đánh giá hiệu quả rửa đất của 04 dung môi thường được sử dụng nhất trong xử lý đất nhiễm kim loại nặng gồm: nước, axit HCl, hỗn hợp HCl-CaCl₂ và phức EDTA.2Na (Natri ethylen diamin tetraaxetat). Kết quả khảo sát thu được là căn cứ để đề xuất công nghệ xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng bằng phương pháp chiết.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hoá chất

- HCl, CaCl₂, EDTA (Dinatri diamino tetraaxit); các muối của kim loại Cu, Pb, Zn, Cd, Cr và As bao gồm: Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(CH₃COO)₂. 2H₂O, K₂Cr₂O₇ và NaAsO₂; hợp chất của nitơ (NH₄NO₃, NaNO₂), hợp chất của photpho (Na₃PO₄.12H₂O). Các hoá chất được cung cấp hãng Macklin (Trung Quốc) hoặc Merck (Đức).

- Nước dùng cho pha chế sử dụng nước khử ion có độ dẫn không quá 1 µS/cm.

- Các mẫu đất nghiên cứu là mẫu giả định có các chỉ tiêu kỹ thuật chính trong bảng 1.

Bảng 1. Chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu đất giả định.

TT	Chỉ tiêu	ĐVT	Kết quả	TT	Chỉ tiêu	ĐVT	Kết quả
1	pH	-	5,68	6	Asen (As)	mg/kg đất khô	45,12
2	Nitơ tổng số	%	0,157	7	Đồng (Cu)	mg/kg đất khô	547,04
3	Photpho tổng số	%	0,116	8	Kẽm (Zn)	mg/kg đất khô	551,96
4	Chì (Pb)	mg/kg đất khô	526,02	9	Crom (Cr)	mg/kg đất khô	421,57
5	Cadimi (Cd)	mg/kg đất khô	30,07				

- Cách tạo mẫu giả định: Mẫu đất lấy tại nhà máy Z195 sau khi được loại đá sỏi, rễ cây,... được sử dụng làm mẫu đất nền. Pha các hóa chất trên vào nước cất 2 lần rồi nạp vào đất nền. Mẫu được trộn đều bằng máy khuấy trong 3 ngày, mỗi ngày khuấy 2 lần, mỗi lần 30 phút. Sau đó, mẫu được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và giữ ổn định trong thời gian tối thiểu 2 tháng trước khi sử dụng để thực hiện các thử nghiệm.

2.1.2. Thiết bị, dụng cụ

- Máy đo pH meter HI 2209 (Hanna/Italia)
 - Quang phổ tử ngoại khả kiến JASCO V350 (Agilent/Mỹ)
 - Quang phổ hấp thụ nguyên tử 240 AAS, bộ hóa hơi VGA77 (Agilent).
 - Các thiết bị phụ trợ: máy khuấy, bộ lọc hút chân không, máy chung cất đậm KJELDAHL, cân phân tích, lò nung, tủ sấy, bếp điện có khuấy từ, bể ổn nhiệt,...

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chuẩn bị mẫu nghiên cứu

Chuẩn bị dung môi rửa đất: Dung môi chiết được khảo sát với 04 loại gồm nước, axi HCl 10%, hỗn hợp HCl-CaCl₂ với tỷ lệ HCl 1M/CaCl₂ 10 g/L và EDTA.2Na 0,2%.

Bố trí thí nghiệm: Các thí nghiệm được thực hiện trong cùng điều kiện với khối lượng đất nhiễm giả định (20g), tỷ lệ giữa khối lượng đất nhiễm và thể tích dung môi là 1 g/10mL

Quy trình thử nghiệm: các mẫu đất nghiên cứu được tiến hành rửa giải ở nhiệt độ phòng (25±3 °C), thời gian khuấy 60 phút, tốc độ khuấy trộn 150 vòng/phút. Lọc mẫu bằng bộ lọc hút chân không, thu phần đất sạch phía trên giấy lọc để phân tích các chỉ tiêu hàm lượng nitơ tổng số, photpho tổng số và các kim loại nặng nghiên cứu (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr, As).

2.2.2. Phương pháp đánh giá hiệu suất xử lý của dung môi chiết

Hiệu suất xử lý của dung môi chiết được đánh giá đối với 8 chỉ tiêu chất lượng nghiên cứu theo công thức (1):

$$H (\%) = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó, C_o và C_t lần lượt là hàm lượng của từng chỉ tiêu nghiên cứu (mg/kg) có trong mẫu đất trước và sau xử lý; H là hiệu suất xử lý (%).

Các chỉ tiêu chất lượng của đất trước và sau khi chiết được phân tích theo TCVN 6498:1999 (hàm lượng nitơ tổng số); TCVN 6499:1999 (phốt pho tổng số) và hàm lượng các kim loại nặng được đánh giá theo TCVN 6649:2000 và TCVN 6496:2009 (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr) và theo TCVN 6649:2000 và TCVN 8467:2010 (As)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu lựa chọn dung môi chiết

Kết quả nghiên cứu lựa chọn dung môi chiết tính được đánh giá thông qua hiệu suất xử lý đất trong điều kiện 60 phút rửa đất được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Hiệu suất xử lý đất của các dung môi sau 60 phút rửa đất.

TT	Thông số	Hiệu suất xử lý (%)			
		Nước	HCl 10%	HCl 1M – CaCl ₂ 10 g/L	EDTA.2Na 0,2%
1	Nitơ tổng số	19,36	36,42	33,15	35,14
2	Phốt pho tổng số	21,05	51,21	38,75	50,07
3	Chì (Pb)	9,85	78,01	67,95	77,24
4	Cadimi (Cd)	5,76	77,03	74,92	79,52
5	Asen (As)	20,24	43,19	26,42	51,03
6	Đồng (Cu)	17,39	74,29	73,84	76,25
7	Kẽm (Zn)	14,71	81,73	78,77	81,19
8	Crom (Cr)	10,12	50,15	37,78	55,34

Kết quả nghiên cứu tại bảng 2 cho thấy, cả ba dung môi: axit HCl, hỗn hợp HCl-CaCl₂ và EDTA.2Na đều cho hiệu quả rửa đất tốt với hầu hết các thông số ô nhiễm nghiên cứu và tốt hơn nước rất nhiều, trong đó, dung dịch HCl 10% và EDTA.2Na 0,2% cho hiệu quả tốt hơn hỗn hợp

HCl-CaCl₂. Để lựa chọn dung môi phù hợp nhất, chúng tôi tiếp tục xem xét các điều kiện tiến hành quy trình rửa đất, chi phí xử lý và khả năng bảo tồn cấu trúc đất của mỗi dung môi.

Về chi phí hóa chất: căn cứ theo giá thành và lượng hóa chất sử dụng cho mỗi mẻ rửa đất cho thấy chi phí hóa chất với ba dung môi là EDTA.2Na, axit HCl hoặc hỗn hợp HCl-CaCl₂ là tương đương nhau, chi phí chung để xử lý đất nhiễm ở mức khá thấp.

Về điều kiện tiến hành quy trình rửa đất: HCl và hỗn hợp HCl-CaCl₂ gây giảm mạnh pH của đất, đặc biệt là HCl. Trong khi đó, EDTA.2Na ít làm thay đổi pH của đất, đồng thời có thể thực hiện rửa đất ở điều kiện pH trong một khoảng rộng (pH>3) nên hầu như không phải điều chỉnh pH của đất trước khi xử lý. Ngoài ra, rửa đất bằng axit HCl hoặc hỗn hợp HCl-CaCl₂ có thể phù hợp đối với đất chua hay đã bị nhiễm các hóa chất axit nhưng với đất nhiễm các hóa chất kiềm thì phải sử dụng một lượng axit lớn để trung hòa pH của đất và đưa về mức axit. Thêm vào đó, việc sử dụng các axit vô cơ mạnh như HCl để rửa đất có nguy cơ khiến cấu trúc của đất bị phá hủy [5].

Từ các kết quả thử nghiệm trên, lựa chọn được dung môi rửa đất là EDTA.2Na 0,2% để xử lý đồng thời đất nhiễm các kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cd, Cr và As) và các hợp chất của nitơ, photpho. Vì pH là yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến cân bằng tạo phức giữa EDTA và các kim loại, đồng thời còn có thể xảy ra sự cạnh tranh tạo phức giữa các kim loại cần xử lý với các kim loại có sẵn trong thành phần của đất nền như Fe, Ca, Mg,... nếu tiến hành rửa đất ở pH axit yếu để tạo ra các phức không mong muốn (ở pH kiềm) [6-7]. Do các cation của các kim loại này có thể tạo phức bền với EDTA trong điều kiện pH axit nhẹ (hằng số tạo phức của Cu²⁺ là 6.3.10¹⁸, Pb²⁺ là 1,1.10¹⁸, Cd²⁺ là 2,9.10¹⁶, Zn²⁺ là 3,2.10¹⁶) trong khi ở điều kiện pH này EDTA hầu như không tạo phức với Ca, Mg sẽ hạn chế được sự rửa trôi của đất nền, vì vậy nên quá trình rửa đất được tiến hành trong môi trường axit pH = 4÷ 6.

Bảng 3 cho thấy kết quả đánh giá hiệu suất xử lý đất bằng EDTA.2Na 0,2% ở các điều kiện thời gian khuấy trộn và số lần rửa đất khác nhau.

Bảng 3. Hiệu suất xử lý đất bằng EDTA.2Na 0,2%.

TT	Thông số	Hiệu suất xử lý (%)			
		1 lần (60 phút)	1 lần (90 phút)	1 lần (120 phút)	2 lần (60 phút/lần)
1	Nitơ tổng số	35,04	39,75	42,14	51,14
2	Photpho tổng số	50,07	55,21	57,07	62,07
3	Chì (Pb)	77,24	80,37	83,79	90,24
4	Cadimi (Cd)	79,52	81,93	88,75	91,40
5	Asen (As)	51,03	53,18	59,35	67,26
6	Đồng (Cu)	76,25	82,36	89,09	93,66
7	Kẽm (Zn)	81,19	83,95	85,27	92,34
8	Crom (Cr)	55,34	59,12	63,35	70,08

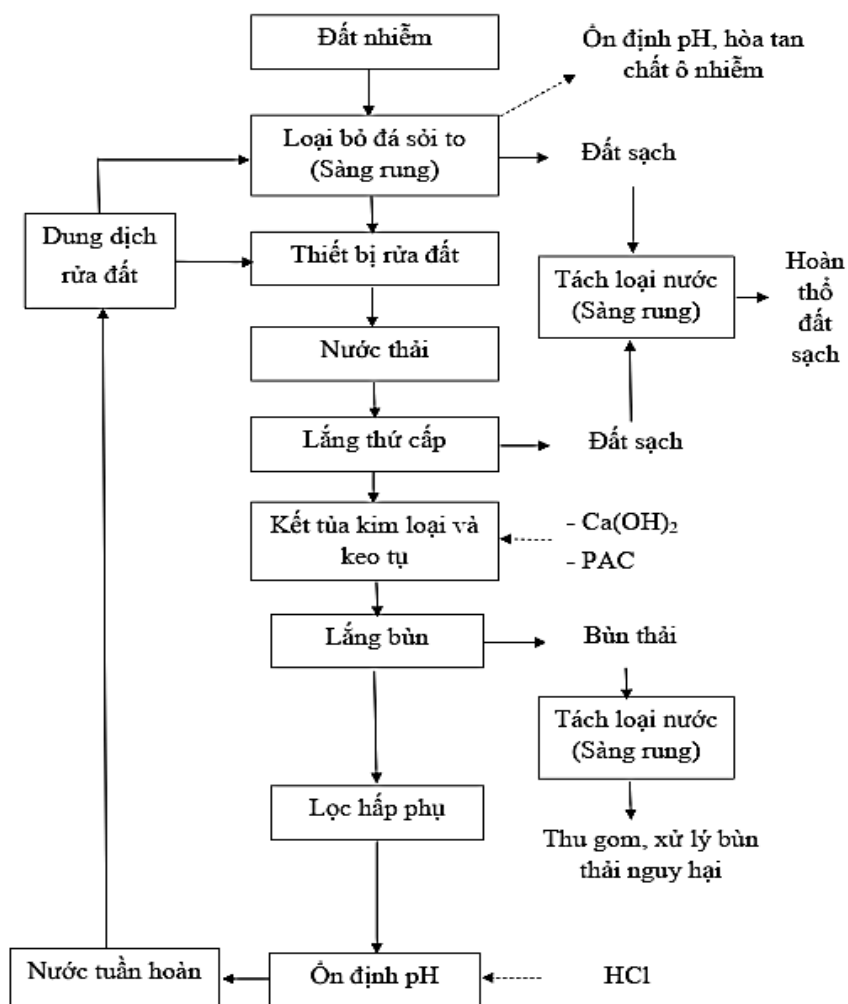
Kết quả nghiên cứu tại bảng 3 cho thấy, hiệu suất xử lý đất tỷ lệ thuận với thời gian khuấy trộn và số lần rửa đất. Thời gian khuấy trộn tăng sẽ giúp tăng thời gian tiếp xúc giữa dung môi rửa đất và các thành phần ô nhiễm, làm giảm dần sự hấp phụ của thành phần ô nhiễm vào kết cấu của đất, qua đó, làm tăng khả năng hòa tan chúng ra dung dịch rửa giải. Ngoài ra, với yêu cầu kỹ thuật của hệ thống xử lý một mẻ có tổng thời gian xử lý không quá 5 giờ, vì vậy, thời gian

nghiên cứu rửa đất không quá 2 giờ. Do đó, với kết quả rửa đất 2 lần, 60 phút/lần thu được giá trị sau xử lý trong giới hạn cho phép của QCVN 03-MT:2015/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về giới hạn cho phép của một số kim loại nặng trong đất). Đây là một căn cứ quan trọng để lựa chọn thời gian, số lần rửa đất phù hợp với từng đối tượng đất nhiễm cụ thể với hàm lượng các thành phần ô nhiễm xác định nhằm đạt được hiệu suất xử lý hiệu quả và triệt để.

3.2. Đề xuất quy trình công nghệ phục hồi đất nhiễm khi xảy ra sự cố hóa chất, sự cố môi trường

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu lựa chọn dung môi rửa đất và xem xét các công đoạn xử lý nước thải thu được sau quá trình rửa đất bằng các dung môi trên, chúng tôi đề xuất quy trình công nghệ xử lý đất ô nhiễm bởi các kim loại nặng, các hợp chất của nitơ, phốt pho như được trình bày tại hình 1.

Quy trình công nghệ trình bày ở hình 1, các mẫu đất xử lý được tiến hành theo mẻ (50 kg/m³). Đất sau khi qua các công đoạn xử lý trên sẽ đảm bảo đạt các tiêu chuẩn, quy chuẩn hiện hành về giới hạn cho phép của các kim loại nặng và các giá trị về chỉ thị pH, hàm lượng nitơ, phốt pho trong đất.



Hình 1. Sơ đồ quy trình công nghệ xử lý đất nhiễm kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cd, As và Cr) và các hợp chất của nitơ, phốt pho.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu lựa chọn dung môi chiết EDTA.2Na 0,2% trong nước, với điều kiện hai lần chiết, mỗi lần thời gian khuấy trộn 60 phút, khoảng pH tối ưu từ 4÷6 cho hiệu suất xử lý As (67,26%), Cr (70,08%), (Pb, Cd, Zn, Cu > 90%); hiệu suất xử lý P tổng và N tổng trên 50 %.

Sơ đồ công nghệ xử lý đất ô nhiễm bởi kim loại nặng được đề xuất theo quy trình 50 kg/m², sử dụng phương pháp chiết rút bằng sử dụng dịch chiết EDTA.2Na 0,2% trong nước, kết hợp với quá trình xử lý nước sau chiết bằng phương pháp keo tụ và lọc hấp phụ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Raymond A. Wuana, "Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation", International Scholarly Research Network. 2011.
- [2]. Đặng Thị Uyên (2021), "Đánh giá khả năng xảy ra sự cố môi trường do hoá chất độc hại tại nhà máy quốc phòng, đề xuất các giải pháp ứng phó, giảm thiểu (Áp dụng tại nhà máy Z195/TCCNQP)" Nhiệm vụ cấp Bộ Quốc phòng (in Vietnamese).
- [3]. Zhitong Yao, "Review on remediation technologies of soil contaminated by heavy metals", Procedia Environmental Science, 2012, 16, 722-729.
- [4] Todd A. Martin (2004), "Review of In Situ Remediation Technologies for Lead, Zinc, and Cadmium in Soil", Wiley Periodicals, Inc, pp35-53.
- [5]. S. Tampouris, N. Papassiopi, I. Paspaliaris (2001), "Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques", Journal of Hazardous Materials, B84 pp 297-319
- [6]. Maja Pocięcha, "Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil", Chemosphere 2012, 86. 84- 846.
- [7]. Chulsung Kim (1996), "Extraction of lead using EDTA: factors affecting extraction, effects of amorphous iron and recycling of used EDTA", Iowa State University.

ABSTRACT

Research for selection of soil washing solvent and technology for remediation of heavy metal contaminated soil in chemical incident response

This study presents the efficiency of treatment of heavy metal in contaminated soil by 04 solvents. The results show that EDTA.2Na 0.2% solvent in water is the most suitable choice for the treatment of heavy metal by soil washing. The efficiency of treatment Pb, Cd, Cu, and Zn reached over 90%, Cr reached over 70%, and As over 60%. The results also indicated that the solvents play an important role in eliminating heavy metals by soil washing techniques.

Keywords: Soil washing; Heavy metal; Solvents; Ethylene diamine tetraacetic acid disodium.