

GIẢM THIỂU VÀ LOẠI BỎ KIM LOẠI NẶNG TỪ CHẤT THẢI CÔNG NGHIỆP ĐỘC HẠI

NCS. Tôn Thất Lăng
Trưởng Cán bộ KTTV, TP. Hồ Chí Minh

1. Đặt vấn đề

Từ năm 1990, sau hơn ba năm thực hiện chính sách đổi mới đất nước, nền kinh tế của nước ta bắt đầu chuyển hướng và phát triển với tốc độ nhanh. Mặc dù gặp khó khăn do thiên tai và bị ảnh hưởng do suy thoái kinh tế của các nước quanh vùng, tốc độ tăng trưởng của Việt Nam vẫn ở vị trí cao nhất trong khu vực Đông Nam Á (1995: 9,5%; 1996: 9,3%; 1997: 9,0%; 1998: 5,8%; 1999: 4,6%). Trong sự phát triển đó, các ngành sản xuất công nghiệp đóng một vai trò quan trọng trong cơ cấu kinh tế của đất nước. Tổng sản lượng công nghiệp đã tăng từ 14.000 tỷ đồng năm 1990 lên 167.095 tỷ đồng năm 1999. Đến năm 2000 cả nước đã hình thành 64 khu công nghiệp, 3 khu chế xuất và 1 khu công nghệ cao nằm trên địa bàn của 30 tỉnh, thành phố trực thuộc Trung ương với tổng diện tích khoảng 9.000 ha (chưa kể khu công nghiệp Dung Quất 14.000 ha). Tuy vậy, công nghiệp nước ta nhìn chung vẫn ở quy mô nhỏ, máy móc cũ kỹ và công nghệ sản xuất vẫn còn lạc hậu. Chính vì thế, vấn đề chất thải rắn, mà đặc biệt là chất thải độc hại phát sinh từ các ngành công nghiệp sẽ luôn là vấn đề thời sự của đất nước, đó còn là nỗi lo và trách nhiệm của toàn xã hội.

Chất thải công nghiệp độc hại bao gồm những chất có khả năng gây cháy, nổ, ăn mòn, có độc tính gây bệnh, gây nguy hại cho sức khỏe con người hoặc sinh ra những tác động xấu cho môi trường. Trong chất thải độc hại, kim loại nặng là một trong những chất thải đáng chú ý nhất, đó là do những nguyên nhân sau:

- Một vài kim loại rất độc mặc dù nó hiện hữu ở những nồng độ rất thấp,
- Nhiều kim loại dễ dàng hoà tan trong nước, từ đó tham gia nhanh chóng vào vòng tuần hoàn thức ăn (food chain) và không bao giờ quay trở lại trạng thái ban đầu,
- Xử lý những chất thải chứa kim loại thường phải sử dụng những phương pháp khá phức tạp và đắt tiền.

Tìm hiểu về những công nghiệp phát sinh ra chất thải chứa kim loại, độc tính học của chúng và những công nghệ loại bỏ kim loại từ dòng thải là một việc làm rất quan trọng và cần thiết.

2. Nguồn phát sinh kim loại và độc tính học của nó

Trong thiên nhiên, kim loại tồn tại dưới nhiều dạng và nhiều nồng độ khác nhau (bảng 1). Kim loại là một thành phần quan trọng của sinh vật và hệ sinh thái, nó hiện hữu ở một nồng độ nhất định trong tế bào sống. Thiếu kim loại, một số phản ứng sinh hoá trong cơ thể sinh vật mất cân bằng, gây ảnh hưởng đến hoạt động sống bình thường của sinh vật. Tuy nhiên, nếu hiện hữu ở nồng độ cao, ngay

cả những kim loại cần thiết cho sinh vật cũng trở thành chất độc hại. Ví dụ như Mn là một chất rất quan trọng đối với hoạt động của enzym nhưng lại sinh ra bệnh Parkinson (bệnh mạn tính về hệ thần kinh làm cho các cơ bị rung và yếu) khi nó tồn tại ở nồng độ cao.

Bảng 1. Nồng độ kim loại trong nước biển

Kim loại	Nồng độ (mg/l)
Mg	$1,35 \cdot 10^3$
Ca	400
K	380
Sr	8,1
Li	0,18
Al	0,01
Fe	0,01
Zn	0,01
Ni	0,0054
Cu	0,003
U	0,003
Mn	0,002
Co	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Cd	$1,1 \cdot 10^{-4}$
Cr	$5 \cdot 10^{-5}$
Hg	$3 \cdot 10^{-5}$
Pb	$3 \cdot 10^{-5}$

Nguồn: *Hand book of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 1990.*

Những công nghiệp có những sản phẩm chứa kim loại như khai khoáng, luyện kim, hay những công nghiệp sử dụng kim loại làm chất xúc tác như công nghiệp dược, giấy, thuốc da... là những ngành công nghiệp tạo ra nhiều kim loại nhất (bảng 2).

Để giảm lượng kim loại phát sinh từ quá trình sản xuất, hiện nay ta có thể sử dụng những chất xúc tác không chứa kim loại hoặc kim loại được đưa vào quá trình sản xuất dưới dạng những hợp chất có liên kết hoá học chặt chẽ, vì thế kim loại không phát sinh ra ở dòng thải sau quá trình sản xuất. Độc tính học của một vài kim loại thông thường được đề cập (bảng 3). Trong bảng này ta tìm thấy giá trị ngưỡng (Threshold Limiting Values - là giá trị mà trên giá trị đó, kim loại trở thành chất độc hại) và ảnh hưởng của một số kim loại lên sinh vật.

Bảng 2. Những công nghiệp phát sinh ra kim loại

Công nghiệp	Kim loại
Mỏ và luyện kim	As, , Cr, Cu, Hg, Pb, Se, Zn
Sơn và thuốc nhuộm	Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn
Thuốc trừ sâu	As, Hg, Pb, Se
Điện và điện tử	Cu, Se
In	As, Cr, Cu, Pb, Se
Mạ kim loại	Cd, Cr, Cu, Pb, Se
Hoá học	Cr, Cu, Pb, Hg
Thuốc nổ	As, Cu, Pb, Hg
Cao - su và plastic	Cu, Hg, Zn
Pin	Cd, Pb, Ag, Zn
Dược phẩm	As, Hg
Dệt nhuộm	Cr, Cu
Dầu và than đá	As, Pb
Giấy và bột giấy	Hg
Thuộc da	Cr
Phân bón	Cd

Nguồn: Nemerow, 1991.

Bảng 3. Kim loại, giá trị ngưỡng (TLV) và độc tính của nó

Kim loại	Giá trị ngưỡng (mg/m ³)	Ảnh hưởng
Al	2,00	Gây bệnh (Alzheimer)
Cd	0,05	Phá hủy màng tế bào, phổi, thận, gây ói mửa, ung thư
Cu	1,00	Phá hủy màng tế bào, gây ối mửa
Cr	0,50	Gây sưng tấy, ói mửa (ở hoá trị 6: gây ung thư)
Fe	1,00	Gây sưng tấy, ói mửa
Hg	0,10	Gây sưng, ói mửa, phá hủy hệ thống thần kinh, gan, thận
Zn		Gây ói mửa

Nguồn: Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, -1987.

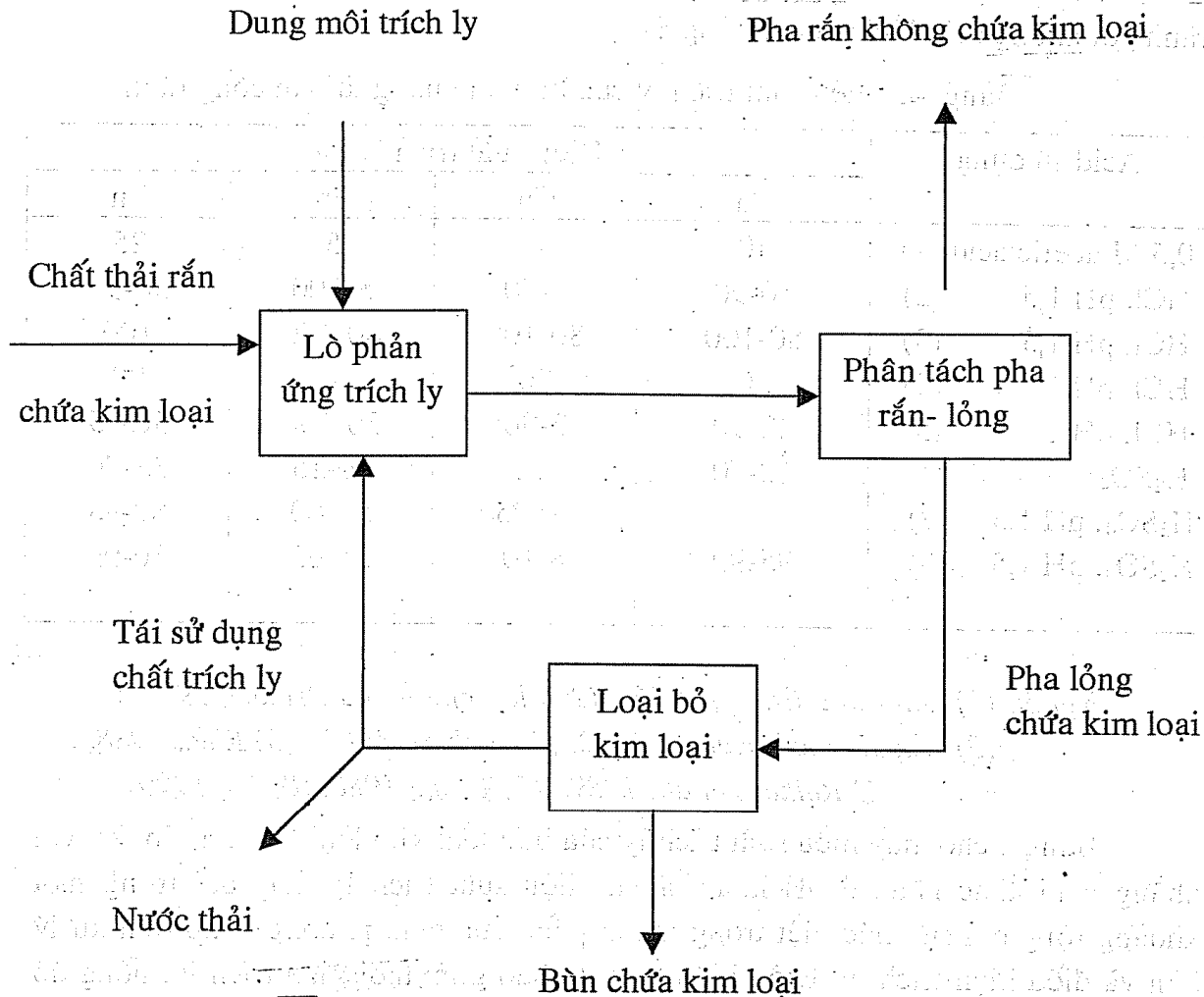
Bảng 3 cho ta thấy giá trị ngưỡng của kim loại rất thấp, đặc biệt với 2 kim loại thủy ngân và Cd, đó là những kim loại thường được xếp đứng đầu trong những kim loại độc hại.

3. Sử dụng phương pháp trích ly để loại bỏ kim loại từ chất thải rắn độc hại

Kim loại thường tồn tại trong chất thải rắn độc hại do sự hấp phụ trên bề mặt chất hữu cơ và vô cơ hoặc hiện diện dưới dạng muối vô cơ không hòa tan như

$CdCO_3$, $Cu_3(PO_4)_2$, PbS . Quá trình trích ly để loại bỏ kim loại ra khỏi chất thải rắn công nghiệp độc hại gồm 3 bước như sau (Hình 1):

- Chuyển kim loại từ chất thải rắn sang pha lỏng,
- Phân tách pha rắn và lỏng để loại bỏ kim loại ra khỏi pha rắn,
- Xử lý kim loại ở pha lỏng, làm sạch và tái sử dụng pha lỏng.



Hình 1. Sơ đồ biểu thị công nghệ trích ly kim loại từ chất thải rắn độc hại.

Để trích ly kim loại từ chất thải rắn, thông thường người ta sử dụng hai loại dung môi: acid và phức chất. Acid cung cấp proton cho kim loại trong chất thải rắn hoặc hòa tan muối kim loại không hòa tan. Những proton này có thể được cung cấp trực tiếp bởi thêm vào một acid mạnh như HCl , HNO_3 , H_2SO_4 hay proton được tạo ra gián tiếp bởi tác dụng của vi sinh vật. Ví dụ, acid H_2SO_4 có thể tạo ra bởi sự oxy hóa những hợp chất có lưu huỳnh bởi loài *Thiobacilli* (Wong và Henry, 1988, Doddema et al., 1987), những acid hữu cơ mạnh như acid oxalic, acid citric có thể tạo thành từ nấm (Burgstaller and Schinner, 1993), còn những acid yếu như acid lactic, acid acetic có thể tạo thành trong quá trình phân hủy kỵ khí (Schlegel, 1993).

Trích ly kim loại bằng cách thêm vào những phức chất dựa trên cơ sở ái lực cao của phức chất đối với kim loại. Kim loại hấp phụ trên bề mặt của chất thải rắn hay những muối kim loại không tan sẽ được hoà tan trong phức chất. Những phức chất thường được áp dụng để trích ly kim loại là Ethylene Diamino Acetic Acid (EDTA) hay Nitro Tri Acetic Acid (NTA).

Nhiều nghiên cứu đã thực hiện trong việc trích ly kim loại từ bùn cống rãnh với những acid khác nhau (bảng 4).

Bảng 4. Hiệu suất trích ly của kim loại nặng từ bùn cống rãnh

Acid sử dụng	Hiệu suất trích ly (%)			
	Cd	Cu	Pb	Zn
0,5 M acetic acid (1)	40	0	5	25
HCl, pH 1,5 (2)	10-90	0-70	5-100	50-90
HCl, pH 1,5 (3)	80-100	80-100	40-100	100
HCl, pH 1 (4)	90	50	-	90
HCl, pH 1 (5)	22-90	2-90	30-100	50-95
H ₂ SO ₄ (6)	10-70	< 2	10-15	35-70
H ₂ SO ₄ , pH 1,5 (7)	-	50-75	50-60	80-95
H ₂ SO ₄ , pH 1,5 (8)	95-99	8-10	35-65	50-99

Nguồn: (1) Olier and Carey, 1976. (2) Bloomfield and Pruden, 1975.

(3) Wozniak and Huang, 1982. (4) Jenkins, 1981. (5) Ried, 1988.

(6) Rulkens et al., 1989. (7) Tyagi, 1988. (8) Lo, 1990

Bảng 4 cho thấy hiệu suất trích ly của bốn loại kim loại Cd, Cu, Pb, Zn với những acid khác nhau ở pH khác nhau. Hiệu suất trích ly thay đổi trong một khoảng rộng bởi sự khác biệt trong thành phần của bùn, phương pháp tiền xử lý bùn và điều kiện trích ly. Điều kiện trích ly bao gồm thời gian trích ly, nồng độ dung dịch trích ly, nồng độ chất rắn, tốc độ và phương pháp khuấy trộn, đó là những thông số trích ly quan trọng. Hiệu suất trích ly và tốc độ trích ly thường cao ở giá trị pH thấp.

Ngoài phương pháp trích ly sử dụng acid và phức chất, trong một số trường hợp có thể sử dụng dung dịch kiềm làm dung dịch trích ly. Phương pháp này thường được ứng dụng với những chất thải rắn hữu cơ. Tại những pH cao, mùn được hoà tan, dẫn đến sự hoà tan của kim loại nặng [18], do đó, ta có thể phân tách kim loại từ dòng chất thải.

Trong sơ đồ công nghệ loại bỏ kim loại từ chất thải rắn độc hại (Hình 1), ta còn thấy một công nghệ không kém phần quan trọng là loại bỏ kim loại từ dòng chất lỏng. Ở đây ta có thể sử dụng các phương pháp như:

- Kết tủa: kim loại sẽ được kết tủa dưới dạng muối bằng cách thêm vào dung dịch kim loại một số lượng ion âm (OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-}), sau đó, muối chứa kim loại sẽ được loại bỏ ra khỏi dòng thải bằng phương pháp lọc,
- Cột trao đổi ion: kim loại sẽ được giữ lại trên bề mặt những hạt nhựa trao đổi ion,
- Điện hóa: thường được sử dụng để tách những kim loại có giá trị (Au, Ag) ra khỏi dòng thải và tái sử dụng chúng,
- Phương pháp sinh học: lọc sinh học (trickling filter) thường được sử dụng để loại bỏ Cu, Pb, Cr và Zn. Tảo cũng được sử dụng để hấp thụ kim loại với hiệu suất khá cao,
- Thẩm thấu ngược (reverse osmosis): kim loại bị giữ lại bởi màng bán thấm.

4. Kết luận

Kim loại có độc tính cao và dễ dàng đi vào thức ăn, gây nên những triệu chứng ngộ độc như sưng tấy, ói, mửa nếu chúng tồn tại ở nồng độ thấp, làm suy giảm chức năng và phá hoại phổi, gan, thận nếu chúng xuất hiện ở nồng độ cao. Do đó, giảm thiểu và loại bỏ kim loại nặng ra khỏi dòng thải là một việc làm rất thiết thực để bảo vệ sức khỏe của cộng đồng và làm trong sạch môi trường. Trước tiên, kim loại cần được loại bỏ ngay tại quá trình sản xuất bằng cách thay đổi, cải tiến quy trình công nghệ, sử dụng những công nghệ tiên tiến, không sử dụng kim loại trong quá trình sản xuất hoặc không phát sinh kim loại trong dòng thải. Trong trường hợp kim loại vẫn còn trong dòng thải, cần phải loại bỏ chúng trước khi thải ra môi trường, đảm bảo khi đến môi trường, nồng độ kim loại ở dưới giá trị ngưỡng. Lựa chọn công nghệ nào để loại bỏ kim loại ra khỏi dòng thải tùy thuộc vào đặc tính dòng thải, loại kim loại, nồng độ kim loại, các loại chất thải khác trong dòng thải, yêu cầu xử lý và các phương tiện xử lý của nhà máy. Không phát sinh kim loại trong dòng thải, đó là một mục tiêu cần phải đạt được để bảo vệ môi trường và sức khỏe của chúng ta.

Tài liệu tham khảo

1. Anomynous (1990) Hand Book of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton .
2. Anomynous (1987) Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, USA .
3. Bloomfield C. and Pruden G. (1975) The effects of Aerobic and Anaerobic Incubation on the Extractabilities of Heavy Metal in Digested Sewage Sludge. Environ. Pollut 8: 217-232 .
4. Burgstaller W. and Schinner F. (1993) Leaching of Metals with Fungi, Minireview, Journal of Biotechnol. 27: 91-116 .
5. Clark J.H. (1995) Chemistry of Waste Minimization, Cambridge University Press, Cambridge .

6. Doddema H.J., Rulkens W.H., Voornburg F.V. and Annokkee G.J. (1987) Using Thiobacillus for Heavy Metals removal, Internal report, The Netherlands .
7. Freeman H.M. (1988), Standard Handbook of Hazardous Waste Treatment and Disposal, McGraw-Hill, USA .
8. Jenkins R.L., Scheybeler B.J., Smith M.L., Baird R., Lo M.P., and Haug R.T. (1981). Metals Removal and Recovery from Municipal Sludge. Journal WPCF 53: 25-32 .
9. Kiang Y.H. et Metry A.A (1982) Hazardous Waste Processing Technology, Ann Arbor Science Publisher, USA.
10. Lo K.S.L. and Chen YH (1990) Extracting Heavy Metals from Municipal and Industrial Sources, Sci. Total Environ., Vol. 90, p. 99-116 .
11. Nemeror N.L. et Dasgupta A. (1991), Industrial and Hazardous Waste treatment .
12. Oliver B.G. and Carey J.H. (1976) Acid Solubilization of Sewage Sludge and Ash Constituents for Possible Recovery. Water Res. 10: 1077 .
13. Ried M. (1988) Heavy Metal Removal from Sewage Sludge: Practical Experiences with Acid Treatment, Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment. Proceedings of the 3rd Gothenburg Symp.
14. Rulkens W.H., Voornburg F.V. and Joziasse J. (1989) Removal of Heavy Metals from Sewage Sludges, Sewage Sludge Treatment and Use, Elsevier Applied Science .
15. Schegel HG (1993) General Microbiology. Cambridge, Cambridge University Press .
16. Tyagi R.D., Couillard D., and Tran F. (1988) Heavy Metals Removal from Anaerobically Digested Sludge by Chemical and Microbiological Methods. Enviro. Poll. 50: 295-316 .
17. Veenken A. (1998), Removal of heavy metals from biowaste, Wageningen, The Netherlands .
18. Wong L.T.K . and Henry J.G. (1988) Bacterial Leaching of Heavy Metals from Anaerobically Digested Sludge. In: Biotreatment Systems, Vol. III, Wise, D.L. (ed.), Boca Raton, CRC Press, Inc.
19. Wozniak D.J. and Huang JYC (1982) Variables Affecting Metal Removal from Sludge. Journal WPCF 54: 1574-1580 .