BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Hoàng Dũng

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ĐẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG (Cd, Pb, Zn) ÁP DỤNG ỨNG PHÓ SỰ CỐ MÔI TRƯỜNG

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2025

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Hoàng Dũng

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ĐẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG (Cd, Pb, Zn) ÁP DỤNG ỨNG PHÓ SỰ CỐ MÔI TRƯỜNG

LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC, VẬT LIỆU, LUYỆN KIM VÀ MÔI TRƯỜNG

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 8 52 03 20

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Đặng Thị Thơm

2. TS. Phạm Việt Đức

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi dựa trên những tài liệu, số liệu do chính tôi tự tìm hiểu và nghiên cứu. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực, nếu sai tôi hoàn chịu trách nhiệm trước phát luật.

Học viên

Nguyễn Hoàng Dũng

LỜI CẢM ƠN

Để hoàn thành luận văn tôi nhận được rất nhiều sự quan tâm, giúp đỡ của các tổ chức, cá nhân trong và ngoài trường.

Trước tiên tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Đặng Thị Thơm - Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam và TS. Phạm Việt Đức - Viện Hóa học Môi trường Quân sự - Binh chủng Hóa học đã chỉ bảo tận tình và giúp đỡ tôi trong thời gian thực hiện luận văn.

Tôi xin cảm ơn Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, những người đã định hướng, chỉ bảo cho tôi có được nền tảng kiến thức vững chắc trong suốt quá trình học tập tại học viện..

Tôi xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo trong Khoa Công nghệ môi trường và Năng lượng - Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo mọi điều kiện tốt nhất để tôi học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận văn này.

Cuối cùng tôi xin cảm ơn gia đình và bạn bè luôn ủng hộ và động viên trong quá trình học tập cũng như hoàn thành luận văn.

MỤC LỤC

MỤC LỤC i
DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT i
DANH MỤC BẢNG ii
DANH MỤC HÌNH iii
MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU 4
1.1. VẤN ĐỀ Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG ĐẤT.. 4
1.1.1. Khái niệm về ô nhiễm kim loại nặng trong đất 4
1.1.2 Nguồn gốc và độc tính của các kim loại nặng phổ biến trong đất 5
1.2. TÌNH HÌNH Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM 13
1.2.1 Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất trên Thế giới 13
1.2.2 Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất ở Việt Nam 15
1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐẤT Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG.... 16
1.3.1. Phương pháp xử lý vật lý 16
1.3.2. Phương pháp xử lý hóa học 17
1.3.3. Phương pháp xử lý sinh học 18
1.3.4. Đánh giá chung 19
1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT BẰNG CÔNG NGHỆ RỬA ĐẤT 20
1.5. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ĐẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG LĨNH VỰC QUỐC PHÒNG 22
1.6. MỘT SỐ THÔNG TIN VỀ HOẠT ĐỘNG CỦA NHÀ MÁY Z113 24
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 26
2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU 26
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU 27
2.2.1. Phương pháp tổng hợp, thu thập thông tin 27
2.2.2. Phương pháp đánh giá thực tế, thực nghiệm: 27
2.2.3. Phương pháp lấy mẫu 27
2.2.4. Hóa chất, vật tư và thiết bị 28
2.2.5. Phương pháp tạo mẫu giả định 28
2.2.6. Phương pháp thực nghiệm quá trình rửa đất. 29

2.2.7. Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất tới hiệu quả xử lý.....29
2.2.8. Phương pháp khảo sát lựa chọn khoảng pH phù hợp 29
2.2.9. Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất tới hiệu quả xử lý.....30
2.2.10. Đánh giá lựa chọn đối tượng trong một số giai đoạn của quá trình xử lý sau rửa đất.....30
2.2.11. Xây dựng quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) áp dụng cho ứng phó sự cố môi trường 31
2.2.12. Phương pháp phân tích các thông số môi trường:.....31
2.2.13. Phương pháp đánh giá hiệu xuất xử lý của dung môi chiết.....33
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 34
3.1. ĐÁNH GIÁ NGUY CƠ XẢY RA SỰ CỐ HOÁ CHẤT NHÀ MÁY 34
3.2. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ HIỆN TRẠNG Ô NHIỄM ĐẤT TẠI NHÀ MÁY. 41
3.2.1. Tính chất cơ lý của đất Nhà máy 41
3.2.2. Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất tại Nhà máy 45
3.3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CÁC ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ XỬ LÝ ĐẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG..... 46
3.3.1. Lựa chọn giải pháp xử lý đất nhiễm 46
3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất 46
3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....47
3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất tới hiệu quả xử lý..48
3.3.5. Đánh giá quá trình xử lý sau rửa đất.....50
3.4. XÂY DỰNG QUY TRÌNH XỬ LÝ ĐẤT Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG (Cd, Pb, Zn) ÁP DỤNG CHO ỨNG PHÓ SỰ CỐ MÔI TRƯỜNG 51
3.4.1. Quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn).....51
3.4.2. Đề xuất hệ thống xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn).....54
3.4.3. Tính toán chi phí và hiệu quả kinh tế. 56
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ 58
TÀI LIỆU THAM KHẢO 59

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

BTNMT	Bộ Tài nguyên và Môi trường
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid
EDDHA	Ethylenediamine-N,N'-bis(2-hydroxyphenylacetic acid)
EDDS	Ethylenediamine-N,N'-disuccinic Acid
DTPA	Diethylenetriaminepentaacetic Acid
GLDA	L-Glutamic Acid N,N-Diacetic Acid
KLN	Kim loại nặng
NP9	Chất hoạt động bề mặt Nonyl phenol ethoxylate
NTA	Nitrilotriacetic Acid
IDS	Iminodisuccinic Acid
PAC	Poly Aluminium Chloride
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
SDS	Chất hoạt động bề mặt anion (Sodium Dodecyl Sulfate)
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
TNT	Thuốc nổ Trinitrotoluen
TNNT	Thuốc nổ nhũ tương

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Nguồn phát thải kim loại nặng trong công nghiệp..... 6
Bảng 2.1. Vị trí lấy mẫu tại Nhà máy Z113..... 26
Bảng 2.2. Chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu giả định..... 29
Bảng 2.3. Phương pháp phân tích một số chỉ tiêu..... 31
Bảng 3.1. Khối lượng, đặc tính lý hóa các loại hóa chất sử dụng tại Nhà máy... 34
Bảng 3.2. Nguy cơ xảy ra sự cố hóa chất tại các vị trí..... 38
Bảng 3.3. Kết quả xác định thành phần cấp hạt của đất Nhà máy..... 42
Bảng 3.4. Kết quả xác định các thông số cơ lý của đất Nhà máy..... 43
Bảng 3.5. Kết quả phân tích kim loại nặng trong đất tại khu vực Nhà máy... 45
Bảng 3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ EDTA.2Na đến hiệu suất xử lý..... 46
Bảng 3.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý..... 47
Bảng 3.8. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất..... 49
Bảng 3.9. Xác định hiệu suất xử lý nước thải sau rửa đất..... 51
Bảng 3.10. Ước tính chi phí xử lý đối với 1 mẻ đất nhiễm (50kg)..... 56

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Một hệ thống rửa đất vật lý *20*
Hình 1.2. Xưởng sản xuất đạn *24*
Hình 1.3. Xưởng đúc *24*
Hình 2.1. Lấy mẫu đất tại nhà máy *26*
Hình 2.2. Lọc đánh giá chất lượng nước thải sau xử lý *31*
Hình 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất *46*
Hình 3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH *47*
Hình 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất *49*
Hình 3.4. Sơ đồ quy trình xử lý đất nhiễm kim loại nặng (Pb, Cd, Zn) áp dụng cho ứng phó sự cố môi trường *52*

MỞ ĐẦU

1. Đặt vấn đề

Hoạt động công nghiệp hóa chất luôn tiềm ẩn các nguy cơ mất an toàn rất cao do sự cố cháy nổ, đổ tràn hóa chất. Những sự cố này hầu hết đều gây ô nhiễm môi trường do các chất độc hại khuyếch tán vào không khí, nguồn nước, sau đó thẩm thấu vào đất, gây nguy hại tới sinh vật và con người trực tiếp hoặc lâu dài. Trong khi đó, hậu quả của sự cố cháy nổ ở các cơ sở sản xuất sử dụng tiền chất thuốc nổ, vật liệu nổ, vũ khí đạn, khí hóa lỏng… sẽ đặc biệt nghiêm trọng do có tính sát thương cao, phá hủy tài sản, làm phát tán các hóa chất khác ra môi trường trên diện rộng. Một khi có sự cố hóa chất xảy ra khiến công tác khắc phục sẽ rất khó khăn, phức tạp và tốn kém. Nhiều sự cố hóa chất xẩy ra trong những năm gần đây ở nước ta đã gây thiệt hại nghiêm trọng về người và tài sản, ảnh hưởng đến an ninh trật tự địa bàn, tác động tiêu cực về mặt kinh tế-xã hội. Sự cố cháy nổ dây chuyền sản xuất pháo hoa của Nhà máy Z121 (tỉnh Phú Thọ) năm 2013 và vụ cháy tại Công ty cổ phần Bóng đèn phích nước Rạng Đông (thành phố Hà Nội) năm 2019 là những ví dụ điển hình.

Nhiều nhà máy, dây chuyền, cơ sở sản xuất vật tư, khí tài, quân khí trong và ngoài quân đội đang lưu giữ, bảo quản và sử dụng nhiều loại hóa chất khác nhau với khối lượng lớn đến rất lớn, trong đó có nhiều hóa chất nguy hiểm, dễ cháy nổ, đổ tràn, đặc biệt là tiền chất thuốc nổ, thuốc nổ quân sự, thuốc phóng, thuốc nổ công nghiệp, vũ khí đạn… Do đó, việc đánh giá, dự báo nguy cơ, nghiên cứu công nghệ xử lý khi xảy ra sự cố hóa chất là rất cần thiết nhằm đảm bảo an toàn trong sản xuất cũng như tuân thủ theo đúng các quy định của pháp luật.

Nhà máy Z113 có các chức năng chủ yếu là sản xuất, sửa chữa các loại đạn pháo phục vụ huấn luyện, sẵn sàng chiến đấu và dự trữ quốc gia. Bên cạnh đó, nhà máy còn sản xuất những mặt hàng dân sinh như: các loại thuốc nổ công nghiệp (thuốc nổ nhũ tương, thuốc nổ nhũ tương năng lượng cao, thuốc nổ ANFO, thuốc nổ TNT, mồi nổ…), các loại mũi khoan xoay cầu, ống cống, cột điện bê tông ly tâm... góp phần quan trọng vào việc phát triển kinh tế - xã hội. Vì vậy, nguy cơ xảy ra sự cố liên quan đến kim loại nặng có trong thành phần hóa chất phục vụ sán xuất là có thể xảy ra. Trong đó, điển hình như các hợp chất chứa ba kim loại (Cd, Pb, Zn) được sử dụng trong nhiều dây chuyền, hóa chất, thành phẩm.

Luận văn này sẽ tập trung nghiên cứu tối ưu quy trình xử lý đất nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) trên cơ sở đánh giá hiện trạng và điều kiện tại nhà máy Z113 nhằm xây dựng năng lực ứng phó khi có sự cố hóa chất xảy ra.

2. Mục tiêu nghiên cứu

- Đánh giá được hiện trạng đất nhiễm kim loại nặng Cd, Pb, Zn tại nhà máy Z113.
- Xây dựng được quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng Cd, Pb, Zn áp dụng ứng phó sự cố môi trường.

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Ý nghĩa khoa học

- Luận văn góp phần hệ thống hóa cơ sở lý thuyết về ô nhiễm đất làm kim loại nặng, đặc biệt là Cadimi (Cd), Chì (Pb) và Kẽm (Zn), từ đó xây dựng nền tảng khoa học cho công việc nghiên cứu và ứng dụng các công nghệ xử lý.

- Đánh giá cơ chế tồn tại, chuyển và tích lũy kim loại nặng trong đất tại khu vực chịu ảnh hưởng của hoạt động sản xuất quân sự, từ đó đề xuất phương pháp kiểm soát và giảm thiểu rủi ro môi trường.

- Nghiên cứu và đề xuất quy trình xử lý tối ưu đất nhiễm Cd, Pb, Zn dựa trên các phương pháp tiên tiến như hóa học, sinh học hoặc công nghệ vật lý nhằm nâng cao hiệu quả xử lý và giảm tác động tiêu cực đến môi trường môi trường.

- Kết quả nghiên cứu đóng góp cho lĩnh vực khoa học môi trường, đặc biệt trong bối cảnh xử lý đất nhiễm kim loại nặng tại các cơ sở công nghiệp quân sự, giúp bổ sung cơ sở khoa học cho các chiến lược ứng dụng sự cố môi trường.

Những điểm mới của luận văn qua quá trình nghiên cứu đã đạt được:

- Khảo sát được ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất EDTA.2Na cụ thể tại các nồng độ 0,05; 0,1 và 0,3%;
- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý tại pH từ 2 - 4 và 6 - 8;
- Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ thời gian và số lần rửa đất tại các điều kiện rửa 1 lần trong 30 phút, 180 phút, rửa 2 lần trong 60 phút và 180 phút.
- Tính toán sơ bộ hệ thống xử lý dựa trên quy trình và điều kiện tối ưu đã nghiên cứu.

Ý nghĩa thực tiễn

Cung cấp dữ liệu thực tế về mức độ ô nhiễm kim loại nặng tại Nhà máy Z113, hỗ trợ công tác đánh giá rủi ro cho môi trường và đề xuất các giải pháp quản lý phù hợp.

Đề xuất công nghệ xử lý đất nhiễm kim loại nặng có khả năng ứng dụng thực tiễn, giúp giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm môi trường trong hoạt động sản xuất, bảo quản và sử dụng hóa chất tại cơ sở quân sự và công nghiệp liên quan.

Xây dựng quy trình xử lý nâng cao khả năng , năng lực ứng dụng cho môi trường cố gắng, góp phần bảo vệ sức khỏe con người, tài nguyên đất và nguồn nước trong khu vực bị ảnh hưởng.

Hỗ trợ các cơ sở quản lý trong công việc ban hành chính sách, quy chuẩn kỹ thuật liên quan đến kiểm soát ô nhiễm kim loại nặng và đảm bảo an toàn môi trường tại các cơ sở sản xuất có nguy cơ cao.

Góp phần nâng cao hiệu quả sử dụng đất tại các khu vực có nguy cơ ô nhiễm đất nền, định hướng phát triển sự bền vững và bảo vệ môi trường theo yêu cầu của pháp luật hiện hành.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. VẤN ĐỀ Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG MÔI TRƯỜNG ĐẤT

1.1.1. Khái niệm về ô nhiễm kim loại nặng trong đất

Theo Hawkes, kim loại nặng là những nguyên tố có khối lượng nguyên tử lớn hơn 20 và mật độ vượt quá 5 g/cm³ [1]. Những kim loại này có đặc tính hóa học ổn định, khó phân hủy trong tự nhiên và có thể tích lũy sinh học, gây ra tác động tiêu cực đối với môi trường và sinh vật. Ô nhiễm kim loại nặng là thuật ngữ dùng để chỉ sự xuất hiện của một hay nhiều kim loại nặng trong môi trường (đất, nước, không khí, trầm tích) với nồng độ cao vượt quá tiêu chuẩn cho phép, gây nguy hại đến hệ sinh thái và sức khỏe con người. Do đó có thể định nghĩa ô nhiễm kim loại nặng trong đất xảy ra khi nồng độ của các kim loại này vượt quá giới hạn cho phép, làm suy giảm các đặc tính vật lý, hóa học và sinh học của đất.

Sự phân bố kim loại nặng trong đất không đồng nhất mà phụ thuộc vào cấu trúc đất, pH, hàm lượng chất hữu cơ và điều kiện thủy văn. Theo nghiên cứu của Liu và cộng sự, trong môi trường đất chua, các ion kim loại như Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} dễ dàng hòa tan và xâm nhập vào nước ngầm, làm tăng mức độ lan truyền ô nhiễm. Ngược lại, trong môi trường đất có hàm lượng chất hữu cơ cao, một số kim loại có thể liên kết với các hợp chất humic, làm giảm tính di động của chúng nhưng vẫn tiềm ẩn nguy cơ giải phóng khi điều kiện môi trường thay đổi [2].

Nghiên cứu của Nguyen và cộng sự tại khu vực khai thác than Quảng Ninh tại Việt Nam cho thấy hàm lượng Pb, Cd trong đất đã vượt tiêu chuẩn cho phép, làm giảm khả năng sinh trưởng của cây trồng và gây rủi ro cho hệ thống nước ngầm. Khi kim loại nặng xâm nhập vào chuỗi thức ăn thông qua cây trồng và động vật, chúng có thể gây ra nhiều vấn đề sức khỏe nghiêm trọng, bao gồm ngộ độc mãn tính, tổn thương gan, suy thận và đột biến gen [3].

Do tính chất khó phân hủy sinh học, kim loại nặng có thể tồn tại lâu dài trong đất và tích lũy theo thời gian. Quá trình tích tụ này không chỉ làm suy giảm chất lượng đất mà còn gây ra ô nhiễm thứ cấp khi kim loại bị rửa trôi vào nguồn nước mặt và nước ngầm, làm gia tăng phạm vi lan truyền. Ảnh hưởng của ô nhiễm kim loại nặng trong đất không chỉ giới hạn ở sự suy giảm năng suất cây trồng mà còn tác động đến sức khỏe con người thông qua việc tiếp xúc

trực tiếp, tiêu thụ thực phẩm nhiễm độc và sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm.

Nhìn chung, ô nhiễm kim loại nặng trong đất là một vấn đề môi trường nghiêm trọng, đòi hỏi các biện pháp kiểm soát và phục hồi thích hợp nhằm giảm thiểu rủi ro đối với hệ sinh thái và sức khỏe cộng đồng.

1.1.2 Nguồn gốc và độc tính của các kim loại nặng phổ biến trong đất

Tính độc của kim loại nặng đã được nghiên cứu rộng rãi trong nhiều năm, tuy nhiên, không phải tất cả kim loại nặng đều có tác động tiêu cực đến môi trường và sức khỏe con người. Độc tính của kim loại nặng không chỉ phụ thuộc vào bản chất hóa học của nguyên tố mà còn chịu ảnh hưởng bởi hàm lượng trong đất, nồng độ trong nước và các yếu tố vật lý, hóa học cũng như sinh học của môi trường. Hơn 20 triệu ha đất bị ảnh hưởng bởi ô nhiễm kim loại, bao gồm kẽm (Zn), chì (Pb), niken (Ni), asen (As), thủy ngân (Hg), đồng (Cu), cadimi (Cd) và crom (Cr) [4]. Một số kim loại nặng như chì (Pb), cadimi (Cd) và thủy ngân (Hg) khi xâm nhập vào cơ thể có thể phá vỡ hoạt động của enzyme, làm gián đoạn quá trình trao đổi chất và dẫn đến các bệnh lý như thiếu máu, tổn thương thần kinh và suy giảm chức năng thận [5].

Ngoài ra, dạng tồn tại của kim loại nặng trong môi trường cũng quyết định mức độ độc hại của chúng. Trong tự nhiên, kim loại nặng có thể tồn tại ở dạng tự do hoặc kết hợp với các hợp chất khác. Theo nghiên cứu của Alloway (2013), kim loại nặng ở dạng ion tự do thường có độc tính thấp hơn so với khi chúng kết hợp thành hợp chất phức tạp. Ví dụ, Cu khi tồn tại ở dạng tự do có mức độ độc hại thấp hơn so với khi kết hợp với Zn để tạo thành hợp chất Cu-Zn, khi đó độc tính có thể tăng lên gấp 5 lần [5].

Những yếu tố này cho thấy rằng việc đánh giá mức độ nguy hiểm của kim loại nặng không chỉ dừng lại ở việc xác định nồng độ mà còn cần xem xét đến dạng hóa học của chúng, khả năng hòa tan trong môi trường và cơ chế tác động sinh học đối với con người và hệ sinh thái.

1.1.2.1. Nguồn gốc tự nhiên

Kim loai nặng trong đất được hình thành thông qua quá trình phong hóa hóa học do các quá trình hoạt động địa hóa của khoáng vật mẹ và đi vào đất. Những nguyên tố này có thể đi vào môi trường đất thông qua nhiều quá trình tự nhiên như xói mòn, rửa trôi, hoạt động núi lửa, tác động sinh học, quá trình bề mặt lục địa và sự phát tán do gió. Các quá trình này góp phần vào sự phân bố kim loại nặng trong đất, ảnh hưởng đến hệ sinh thái và chất lượng môi trường

theo thời gian [8]. Theo ước tính, khoảng 95% vỏ Trái đất được cấu thành từ đá mácma, trong khi đá trầm tích chỉ chiếm khoảng 5% [9]. Hàm lượng kim loại nặng trong hai loại đá này có sự khác biệt đáng kể và được xem là hai nguồn tự nhiên quan trọng nhất của kim loại nặng, hàm lượng này phụ thuộc vào thành phần khoáng vật và các quá trình địa chất diễn ra trong suốt quá trình hình thành của chúng.

1.1.2.2. Nguồn gốc nhân tạo

a. *Ô nhiễm kim loại nặng trong đất do hoạt động công nghiệp*

Hoạt động công nghiệp ngày càng phát triển đã làm gia tăng lượng kim loại nặng thải vào môi trường. Theo thời gian, các chất ô nhiễm này tích tụ trong đất, đặc biệt tại các khu vực có tốc độ công nghiệp hóa nhanh, gây ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng đất và hệ sinh thái.

Bảng 1.1. Nguồn phát thải kim loại nặng trong công nghiệp

STT	Kim loại nặng	Nguồn công nghiệp
1	Chì (Pb)	Đốt nhiên liệu hóa thạch, sơn và bột màu, xăng pha chì, phân bón, chất thải rắn, lò đốt rác công nghiệp, chất nổ, gốm sứ, ắc quy chì-axit, thuốc trừ sâu, khai khoáng và luyện kim, PVC, dòng chảy đô thị
2	Niken (Ni)	Bụi công nghiệp, mạ điện, sản xuất sắt và thép, chế biến thực phẩm, công nghiệp hóa chất, lò đốt rác, phân bón, sol khí công nghiệp, khai khoáng và luyện kim, pin, đốt than
3	Crom (Cr)	Công nghiệp dệt may, mạ kim loại, sơn và bột màu, cao su, nhiếp ảnh, thuộc da, hóa chất, da thuộc, bụi và khói công nghiệp, phân bón, khai khoáng và luyện kim
4	Thủy ngân (Hg)	Nước thải công nghiệp, đốt nhiên liệu hóa thạch, bóng đèn huỳnh quang, clo-kiềm, dụng cụ khoa học, sản xuất hóa chất, đèn hồ quang thủy ngân, bụi và khói công nghiệp, lò đốt rác thải, thuốc trừ sâu, phân bón, nấu chảy kim loại, công tắc điện, chất nổ, cao su và nhựa, sản phẩm chứa thủy ngân (hàn răng, nhiệt kế, pin), xenlulo, khai khoáng

STT	Kim loại nặng	Nguồn công nghiệp
5	Đồng (Cu)	Công nghiệp dệt may, mạ kim loại, sơn và bột màu, rayon, khai khoáng và luyện kim, thuốc trừ sâu, chất nổ, rác thải điện tử
6	Asen (As)	Bụi và chất thải công nghiệp, nấu chảy vàng, chì, khai khoáng, y học, dệt may, dược phẩm, nước thải, làm cứng kim loại, thuốc trừ sâu, sơn, đồng và niken, sản xuất thép và sắt, phân bón phốt phát, đốt nhiên liệu hóa thạch
7	Cadimi (Cd)	Sản phẩm PVC, phân bón phốt phát, bột màu, điện tử, bụi và khói công nghiệp, thuốc trừ sâu, sơn và bột màu, pin, khai khoáng và luyện kim, nước thải
8	Kẽm (Zn)	Chất thải kim loại, phân bón, mạ điện, mạ sắt và thép, mạ kẽm, khai khoáng và luyện kim

b. Ô nhiễm kim loại nặng trong đất do hoạt động nông nghiệp

Ngành nông nghiệp là một trong những nguồn tiềm ẩn gây ô nhiễm kim loại nặng, với các tác nhân chính bao gồm phân bón, thuốc bảo vệ thực vật, chất thải chăn nuôi và nước thải. Cả hoạt động nông nghiệp và công nghiệp đều góp phần làm gia tăng hàm lượng kim loại nặng trong đất và cây trồng, đặc biệt tại những khu vực gần các nhà máy Z113i măng và cơ sở mạ điện. Điều này cho thấy bề mặt đất là nơi lý tưởng để kim loại nặng tích tụ, từ đó cây trồng có thể hấp thụ chúng thông qua hệ rễ và mạch dẫn, cùng với nước [10].

Việc sử dụng thuốc bảo vệ thực vật không kiểm soát có thể dẫn đến sự tích lũy sinh học của hóa chất độc hại trong chuỗi thức ăn, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến động vật có vú và các loài sinh vật không phải mục tiêu [11]. Ngoài ra, dư lượng thuốc bảo vệ thực vật có thể tồn tại lâu dài trong nhiều thành phần môi trường, bao gồm thực vật, đất, không khí và nguồn nước, làm gia tăng nguy cơ ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến hệ sinh thái.

d. Ô nhiễm kim loại nặng trong đất do hoạt động quân sự

Hoạt động quân sự, bao gồm sản xuất, diễn tập, thử nghiệm vũ khí, trang bị, vận hành phương tiện quân sự và hoạt động chiến tranh, là một trong những nguyên nhân chính gây ô nhiễm kim loại nặng trong đất, tạo ra những tác động môi trường kéo dài và khó khắc phục. Các kim loại độc hại như chì (Pb), cadimi (Cd), thủy ngân (Hg), đồng (Cu), kẽm (Zn), crom (Cr) và urani nghèo (DU -

depleted uranium) có trong vũ khí, đạn dược, xe quân sự, nhiên liệu và chất nổ không chỉ tích tụ trong đất mà còn có khả năng thấm sâu vào nguồn nước ngầm, làm thay đổi cân bằng sinh thái và đe dọa trực tiếp đến sức khỏe con người. Theo nghiên cứu của Broomandi và cộng sự, các hoạt động quân sự có thể dẫn đến sự tích tụ của các nguyên tố độc hại tiềm tàng (PTEs) như Pb, Cd và U trong đất, với nồng độ vượt xa mức nền tự nhiên, gây biến đổi tính chất vật lý và hóa học của đất, từ đó tác động nghiêm trọng đến hệ sinh thái địa phương. Ngoài ra, các chất độc quân sự (CWAs) cũng được xác định là những chất gây ô nhiễm đáng lo ngại trong các khu vực bị ảnh hưởng bởi hoạt động quân sự [12].

Đất của các trường bắn trên khắp Châu Âu và Bắc Mỹ bị ô nhiễm nhiều nguyên tố vi lượng, đặc biệt là Pb và Sb, vì các viên đạn thường có lõi làm bằng hợp kim Pb-Sb với hàm lượng Sb từ 2 đến 5%. Các thành phần khác của viên đạn là Cd, Cu, Ni, Fe và Zn. Tại Hoa Kỳ, 74.500 tấn chì đã được lắng đọng trong các trường bắn từ việc sử dụng đạn chì vào năm 2008. Tương tự ở Thụy Sĩ, hoạt động bắn súng thường xuyên của dân quân và các hoạt động thể thao trên 2000 trường bắn đã làm lắng đọng hàng năm hơn 400 tấn chì và hơn 10 tấn Sb vào đất. Các trường bắn đã được công nhận là nguồn gây ô nhiễm nước. Ngoài ra, rủi ro về sức khỏe do việc di chuyển của các nguyên tố vi lượng vào chuỗi thức ăn cũng là một vấn đề, vì nhiều khu vực trong số này được sử dụng làm đồng cỏ [13].

Ngày càng có nhiều dữ liệu chứng minh rằng các cuộc xung đột vũ trang và hoạt động quân sự góp phần đáng kể vào ô nhiễm môi trường. Cùng với việc phát thải các chất ô nhiễm hữu cơ bao gồm hydrocacbon đa thơm (PAHs), biphenyl polychlorinated (PCB), cũng như hexachlorocyclohexane (HCH), dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) và hexachlorobenzene (HCB), hoạt động quân sự có liên quan đến ô nhiễm môi trường với crom, đồng, kẽm, chì và cadimi. Cụ thể, sự tích tụ đáng kể kim loại đã được quan sát thấy trong các khu vực chiến trường, trường bắn vũ khí nhỏ, pháo binh, súng cối và tên lửa và sân lựu đạn. Do đó, các phát thải kim loại liên quan đến quân sự với khả năng tiếp xúc trực tiếp quá mức có thể là một trong các mối nguy hiểm sức khỏe đối với quân nhân. Tiếp xúc với kim loại độc hại đã được chứng minh là gây ra các tác động xấu đến sức khỏe liên quan đến bệnh tim mạch, chuyển hóa, thần kinh và thận, cũng như ung thư [14].

Một khi kim loại nặng tích lũy trong đất, chúng có thể làm suy giảm độ phì nhiêu, thay đổi pH đất và tiêu diệt vi sinh vật có lợi, làm gián đoạn các chu trình sinh học quan trọng như chu trình nitơ và cacbon, từ đó làm giảm khả năng tái tạo đất và ảnh hưởng đến năng suất nông nghiệp. Đặc biệt, các hợp chất thuốc nổ như TNT, RDX và HMX có thể tồn dư trong đất hàng chục năm, tích lũy trong thực vật, xâm nhập vào chuỗi thức ăn, dẫn đến nguy cơ ô nhiễm sinh học và ảnh hưởng đến động vật hoang dã cũng như con người [15].

Các trường bắn dân sự và các khu vực quân sự, bao gồm cả các khu vực bị ảnh hưởng bởi chiến tranh, là điểm nóng về sự tích tụ các chất gây ô nhiễm vô cơ các nguyên tố độc hại tiềm ẩn (PTE) như As, Cd, Cu, Hg, Mn, Pb, Sb và Zn) do phong hóa. Tác động môi trường của vũ khí, đạn dược đối với đất và hệ sinh vật đã bị bỏ qua trong nhiều thập kỷ, giả định rằng Pb từ đạn vẫn trơ ở dạng kim loại như Pb^0. Khi Pb xâm nhập đất, nó có thể từ từ bị phong hóa thành các dạng di động hơn (ví dụ: Pb^{2+} hoặc Pb^{4+}), có thể nhanh chóng xâm nhập vào mạng lưới thức ăn thông qua thực vật hoặc sinh vật trong đất. Vấn đề này không chỉ liên quan đến Pb vì vũ khí, đạn dùng trong dân sự và quân sự có chứa các nguyên tố khác (ví dụ: Bi, Cd, Cu, Sb, W hoặc Zn) có thể được thải vào môi trường xung quanh và đi vào chuỗi thức ăn sau quá trình phong hóa [16].

Ngoài ô nhiễm hóa chất và kim loại nặng, hoạt động quân sự còn tác động tiêu cực đến kết cấu đất. Xe tăng, máy bay quân sự, công trình quân sự tạm thời có thể gây ra xói mòn đất, làm mất thảm thực vật tự nhiên, dẫn đến nguy cơ sa mạc hóa và suy thoái đất nghiêm trọng. Điều này không chỉ ảnh hưởng đến hệ sinh thái địa phương mà còn đe dọa sức khỏe con người thông qua việc tiêu thụ thực phẩm và nguồn nước bị nhiễm độc, làm gia tăng nguy cơ mắc các bệnh rối loạn thần kinh, suy giảm miễn dịch và tổn thương nội tạng.

1.1.2.3. Tính độc của các kim loại nặng trong đất (Cd, Pb, Zn)

a. Cơ chế gây độc của Cadimi (Cd)

Cadimi (Cd) là một trong những kim loại nặng có độc tính cao nhất, không có vai trò sinh học nhưng lại dễ dàng tích lũy trong đất, gây ra những hậu quả nghiêm trọng đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người. Do đặc tính khó phân hủy, dễ di động và khả năng tích lũy sinh học cao, Cd nhanh chóng xâm nhập vào chuỗi thức ăn thông qua cây trồng, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Theo nghiên cứu của Alloway (2013), nồng độ Cd trong đất nông nghiệp đã tăng đáng kể do các hoạt động công nghiệp, quân sự và việc sử dụng

phân bón phốt phát, nước thải ô nhiễm, làm gia tăng nguy cơ hấp thụ Cd vào cây trồng và thực phẩm. [5]

Cd có độc tính cao do khả năng thay thế các ion kim loại thiết yếu như Zn^{2+} trong enzyme và protein, làm rối loạn chức năng sinh học của tế bào. Khi Cd xâm nhập vào cây trồng và động vật, nó kích hoạt stress oxy hóa, dẫn đến sự sản sinh các gốc tự do (ROS) gây tổn thương màng tế bào, biến tính protein và làm gián đoạn quá trình chuyển hóa năng lượng [6]. Ngoài ra, Cd có thể ức chế hoạt động của ATPase màng tế bào, làm mất cân bằng ion, ảnh hưởng đến quá trình hấp thụ dinh dưỡng của thực vật và động vật. Nghiên cứu của Zhang và các cộng sự (2020) cho thấy Cd có thể ức chế tổng hợp chlorophyll, làm giảm khả năng quang hợp của thực vật, từ đó làm suy giảm năng suất cây trồng và gây thoái hóa đất nông nghiệp [17].

Tác động của Cd đối với cây trồng

Cd gây ra những tác động tiêu cực đến nhiều hoạt động sinh hóa và sinh lý của thực vật, chẳng hạn như ức chế sinh trưởng, căng thẳng oxy hóa, bất hoạt protein và làm gián đoạn quá trình hấp thụ chất dinh dưỡng. Sự tích tụ Cd trong chồi cây có liên quan chặt chẽ đến vô số quá trình sinh lý, bao gồm hấp thụ rễ, cô lập không bào và chuyển dịch mạch gỗ và mạch rây. Nhìn chung, Cd có thể xâm nhập vào thực vật từ đất thông qua con đường apoplasmic hoặc con đường symplasmic. Cây chủ động hấp thụ Cd chủ yếu thông qua các hệ thống hấp thụ các nguyên tố thiết yếu, bao gồm Fe^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+} và Mn^{2+} [18]. Theo nghiên cứu của Hui Yu và cộng sự, cây lúa trồng trên đất ô nhiễm Cd có hàm lượng Cd trong hạt cao gấp 5-10 lần mức cho phép, gây nguy cơ nghiêm trọng đối với an toàn thực phẩm [19].

Ảnh hưởng của Cd đến sức khỏe con người

Các bệnh do cadmium gây ra bao gồm tổn thương thận, loãng xương và ung thư, do tiếp xúc với cadmium trong môi trường, đang nhanh chóng trở thành vấn đề sức khỏe toàn cầu. Không giống như các chất gây ô nhiễm hữu cơ, cadmium khó bị phân hủy bởi các vi sinh vật và cơ thể không thể loại bỏ hoàn toàn. Tuy nhiên, việc tiếp xúc mãn tính này đe dọa nghiêm trọng đến sức khỏe con người và động vật. Gan và thận được biết đến là cực kỳ nhạy cảm với việc tiếp xúc với cadmium cấp tính và mãn tính [20]. Ngoài ra, đã có một đợt bùng phát bệnh Itai-itai, gây ra chứng loãng xương đáng kể ở những bệnh nhân, do tiếp xúc với cadmium trong thời gian dài ở vùng ngoại ô của Thành phố

Toyama, thủ phủ của tỉnh Toyama, Nhật Bản [21]. Dữ liệu dịch tễ học và lâm sàng cho thấy cadmium có thể thấm vào hệ thần kinh qua hàng rào máu não và gây ra các triệu chứng thần kinh nghiêm trọng, chẳng hạn như đau đầu, chóng mặt, rối loạn khứu giác, suy giảm trí nhớ, bệnh đa dây thần kinh, khả năng tập trung kém hơn và các triệu chứng của bệnh Parkinson. Nhìn chung, thận, gan, bộ xương và hệ thần kinh là các cơ quan mục tiêu nghiêm trọng sau khi tiếp xúc với cadmium mãn tính, gây ra một loạt các tổn thương cơ quan [20].

b. Cơ chế gây độc của chì (Pb)

Chì (Pb) là một kim loại nặng có độc tính cao, không có vai trò sinh học trong cơ thể. Khi xâm nhập vào môi trường, Pb có thể tồn tại hàng trăm năm mà không bị phân hủy.

Chì tích lũy trong đất, nước và sinh vật, dẫn đến tích lũy sinh học (bioaccumulation) và phóng đại sinh học (biomagnification) qua chuỗi thức ăn. Trong môi trường đất, chì liên kết với chất hữu cơ hoặc khoáng sét, làm giảm tính di động nhưng vẫn gây độc cho vi sinh vật và thực vật. Trong môi trường nước, chì hòa tan hoặc ở dạng hạt tích lũy trong tảo, động vật phù du, sau đó chuyển lên các loài cá và động vật ăn cá, bao gồm con người. [21]. Chì có ái lực cao với các nhóm sulfhydryl (-SH) trên protein và enzym, dẫn đến ức chế hoạt động của chúng. Đặc biệt, chì ảnh hưởng đến các enzym quan trọng trong con đường tổng hợp heme, như δ-aminolevulinic acid dehydratase (ALAD) và ferrochelatase. Sự ức chế này gây tích lũy δ-aminolevulinic acid (δ-ALA) trong huyết tương và nước tiểu, dẫn đến thiếu máu và tổn thương thần kinh [22].

Tác động đối với cây trồng: Chì (Pb) không có vai trò thiết yếu trong sinh trưởng của thực vật và khi tích lũy ở nồng độ cao, nó có thể gây độc cho cây. Pb có khả năng cản trở quá trình quang hợp, làm giảm hàm lượng diệp lục và ức chế sự phát triển của rễ. Sự tích lũy Pb trong đất cũng có thể làm giảm hoạt động của vi sinh vật, ảnh hưởng đến khả năng cố định đạm và chu trình dinh dưỡng trong đất. Pb cũng ức chế hoạt động của enzyme RuBisCO và làm giảm lượng chlorophyll, từ đó làm suy giảm tốc độ quang hợp và khả năng sinh trưởng**.** Theo nghiên cứu, cây lúa trồng trên đất ô nhiễm Pb có tỷ lệ nảy mầm thấp hơn 30% và năng suất giảm hơn 50% so với đối chứng**,** cho thấy tác động tiêu cực mạnh mẽ của Pb đối với hệ sinh thái nông nghiệp [23].

Tác động đối với con người:

Pb là kim loại có độc tính cao đối với con người, đặc biệt là trẻ em. Khi Pb xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp, tiêu hóa hoặc qua da, nó có thể tích lũy trong xương, thận và hệ thần kinh trung ương. Pb gây rối loạn dẫn truyền thần kinh, làm giảm khả năng phát triển trí tuệ, gây thiếu máu và tổn thương thận. Sự hấp thụ chì bị ảnh hưởng bởi các yếu tố như tuổi tác và tình trạng sinh lý. Trong cơ thể con người, tỷ lệ chì lớn nhất được đưa vào thận, tiếp theo là gan và các mô mềm khác như tim và não; tuy nhiên, chì trong bộ xương chiếm phần lớn trong cơ thể. Hệ thần kinh là mục tiêu dễ bị ngộ độc chì nhất. Đau đầu, kém tập trung, cáu kỉnh, mất trí nhớ và buồn tẻ là những triệu chứng ban đầu của tác động của việc tiếp xúc với chì lên hệ thần kinh trung ương [21].

c. Cơ chế gây độc của Zn trong đất

Zn là một nguyên tố vi lượng thiết yếu, đóng vai trò quan trọng trong quá trình trao đổi chất của sinh vật, nhưng khi tích lũy quá mức trong môi trường đất, nó có thể trở thành một tác nhân gây độc nghiêm trọng. Ô nhiễm Zn trong đất chủ yếu bắt nguồn từ các hoạt động công nghiệp như luyện kim, khai thác mỏ, sản xuất pin, sơn và phân bón hóa học, dẫn đến hiện tượng tích lũy kim loại nặng trong đất và chuỗi thức ăn [5]. Mặc dù Zn ít độc hơn Pb và Cd, nhưng khi vượt quá ngưỡng sinh học cho phép, nó có thể gây rối loạn cân bằng dinh dưỡng, ảnh hưởng đến hệ sinh thái và sức khỏe con người.

Kẽm tích lũy trong đất làm thay đổi độ pH và khả năng trao đổi cation (CEC), ảnh hưởng đến cấu trúc đất và khả năng giữ dinh dưỡng. Ở nồng độ cao, kẽm làm giảm khả năng giữ nước và khoáng chất của đất, gây bất lợi cho sự phát triển của thực vật và vi sinh vật. Ngoài ra, kẽm có thể tạo phức với chất hữu cơ, làm giảm tính khả dụng của các chất dinh dưỡng [24].

Tác động của Zn đối với cây trồng

Khi nồng độ Zn trong đất vượt quá mức tối ưu, nó có thể gây ức chế sinh trưởng thực vật do cạnh tranh hấp thu với các nguyên tố vi lượng khác. Kẽm dư thừa làm giảm khả năng tổng hợp diệp lục và phá hủy cấu trúc lục lạp, dẫn đến giảm hiệu suất quang hợp. Nó cũng ức chế hoạt động của các enzym như rubisco, gây rối loạn chuyển hóa carbon. Kết quả là cây bị còi cọc, giảm sinh khối và năng suất [25]. Kẽm dư thừa cạnh tranh với các khoáng chất như sắt (Fe), mangan (Mn) và phốt pho (P) tại màng tế bào rễ, làm giảm hấp thụ các

chất này. Điều này gây thiếu hụt dinh dưỡng, dẫn đến vàng lá, còi cọc và suy giảm quang hợp [26].

Tác động của Zn đến sức khỏe con người

Mặc dù Zn là một nguyên tố cần thiết cho cơ thể, nhưng khi tiếp xúc với nồng độ cao thông qua nước uống, thực phẩm nhiễm Zn hoặc hít phải bụi kim loại, nó có thể tích lũy trong gan, thận và hệ thần kinh, gây ra các bệnh lý nguy hiểm. Ngộ độc kẽm cấp tính gây kích ứng đường tiêu hóa, dẫn đến buồn nôn, nôn mửa, đau bụng và tiêu chảy. Ở liều cực cao, kẽm tích lũy trong gan, gây tổn thương tế bào gan và suy giảm chức năng gan. [27].

1.2. TÌNH HÌNH Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT TRÊN THẾ GIỚI VÀ VIỆT NAM

1.2.1 Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất trên Thế giới

Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất trên toàn cầu hiện nay là một khủng hoảng môi trường nghiêm trọng không thể chối cãi, khi mà các kim loại như chì, cadimi, kẽm, asen và thủy ngân - những tác nhân đã được chứng minh qua nhiều nghiên cứu khoa học của WHO và các viện nghiên cứu độc lập - liên tục vượt qua mức an toàn, từ đó đe dọa trực tiếp đến sức khỏe con người và sự bền vững của hệ sinh thái.

Hiện nay, nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng nồng độ kim loại nặng trong đất tại các khu vực công nghiệp, làng nghề, quân sự, đô thị lớn có xu hướng gia tăng đáng kể. Sự ô nhiễm này không chỉ tác động đến chất lượng đất mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người thông qua chuỗi thức ăn, nguồn nước và tiếp xúc trực tiếp.

Ô nhiễm kim loại nặng trong đất là một vấn đề môi trường nghiêm trọng, ảnh hưởng đến đất canh tác, hệ sinh thái, và sức khỏe con người trên toàn cầu. Theo nghiên cứu của Hou và cộng sự, khoảng 14–17% diện tích đất canh tác toàn cầu (tương đương 242 triệu ha) bị ô nhiễm bởi ít nhất một kim loại nặng độc hại như cadmium (Cd), chì (Pb), asen (As), crom (Cr), đồng (Cu), niken (Ni), hoặc thủy ngân (Hg). Nghiên cứu này sử dụng dữ liệu từ 796.084 mẫu đất tại 91 quốc gia, kết hợp với thuật toán học máy "Extremely Randomised Trees" để lập bản đồ ô nhiễm. Kết quả cho thấy 900 triệu đến 1,4 tỷ người sống tại các khu vực có nguy cơ cao, đặc biệt ở các vùng sản xuất nông nghiệp lớn. Cadimi được xác định là mối đe dọa chính, đặc biệt ở các khu vực trồng lúa châu Á, do tính di động cao và khả năng tích lũy trong cây trồng. Nghiên cứu cũng chỉ ra

rằng nồng độ kim loại nặng vượt ngưỡng an toàn (dựa trên 25% tiêu chuẩn nghiêm ngặt nhất) ở nhiều khu vực, nhưng dạng hóa học của kim loại (bioavailable forms) mới quyết định mức độ độc hại thực tế [28]. Ngoài ra, theo nghiên cứu của Wang và cộng sự [29], tại Trung Quốc, khoảng 20% diện tích đất nông nghiệp bị ô nhiễm kim loại nặng, đặc biệt là cadimi từ hoạt động luyện kim và sản xuất phân bón phốt phát. Việc ô nhiễm này không chỉ ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng đất mà còn gây tác động tiêu cực đến chuỗi thực phẩm, làm gia tăng nguy cơ mắc các bệnh mãn tính như ung thư và suy giảm chức năng thần kinh ở con người.

Đáng lo ngại hơn, các khu vực quân sự trên thế giới cũng là điểm nóng của ô nhiễm kim loại nặng, do tác động của các hoạt động thử nghiệm vũ khí, huấn luyện quân sự và xung đột vũ trang. Tại Iraq, các cuộc xung đột kéo dài, đặc biệt trong các cuộc chiến tranh vùng Vịnh và chiến tranh chống khủng bố, đã dẫn đến ô nhiễm kim loại nặng nghiêm trọng trong đất. Nghiên cứu tại thành phố Mosul cho thấy hàm lượng Pb và Ni trong đất đô thị vượt ngưỡng trung bình của vỏ Trái Đất, với Pb đạt mức 1067 mg/kg ở một số khu vực. Các nguồn ô nhiễm bao gồm đạn dược, bom, tên lửa, và chất thải từ các hoạt động quân sự. Ô nhiễm này không chỉ ảnh hưởng đến đất mà còn lan sang nước ngầm (1495 µg/L) và nước mặt (349 µg/L), gây nguy cơ sức khỏe cho dân chúng [30]. Ở Ukraine, các cuộc xung đột gần đây, đặc biệt từ năm 2014, đã làm gia tăng ô nhiễm kim loại nặng trong đất. Các hoạt động quân sự như bắn phá và sử dụng vũ khí nặng đã thải ra Pb, Cd, và Zn vào đất. Nghiên cứu cho thấy ô nhiễm kim loại nặng do quân sự là một chủ đề nghiên cứu ngày càng được quan tâm ở khu vực này. Tại Đông Đức, sau khi quân đội Liên Xô rút đi vào năm 1992, các khu vực căn cứ quân sự bị ô nhiễm nghiêm trọng bởi Pb, Hg, và các kim loại khác do đạn dược bị đốt cháy hoặc chôn lấp không đúng cách. Ước tính, 4% lãnh thổ Đông Đức bị ô nhiễm nặng, với chi phí khắc phục lên đến hơn 10 tỷ DM ở Brandenburg [14,31]. Theo nghiên cứu của Broomandi và cộng sự, các khu vực quân sự tại Mỹ và châu Âu ghi nhận hàm lượng Zn trong đất dao động từ 400-800 mg/kg, gấp nhiều lần so với mức giới hạn an toàn. Khu vực huấn luyện quân sự ở Florida, Mỹ có nồng độ Pb lên tới 10.068 đến 70.350 mg/kg. Một số thao trường của quân đội Hàn Quốc, có nồng độ Pb vượt 25 lần mức cảnh báo, Cu và Sb vượt tiêu chuẩn nông nghiệp [12]. Kim loại này chủ yếu xuất phát từ đạn dược, sơn chống ăn mòn trên các thiết bị quân sự, và chất thải từ các nhà

máy sản xuất vũ khí. Điều này cho thấy rằng, ngoài những tác động tức thời từ xung đột vũ trang, hậu quả ô nhiễm môi trường do kim loại nặng tại các khu vực quân sự có thể kéo dài hàng thập kỷ nếu không có biện pháp xử lý kịp thời.

1.2.2 Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất ở Việt Nam

Tại Việt Nam, ô nhiễm kim loại nặng trong đất đang trở thành một vấn đề môi trường nghiêm trọng, đặc biệt tại các khu vực công nghiệp, khai khoáng, nông nghiệp sử dụng nhiều phân bón hóa học và các khu vực quân sự cũ. Theo báo cáo của Bộ Tài nguyên và Môi trường, đất nông nghiệp xung quanh khu vực hoạt động sản xuất công nghiệp, làng nghề ở hầu hết các điểm quan trắc chjo tháy có nguy cơ cao bị ô nhiễm kim loại nặng (Cu, Pb, Zn, Cd) với mức độ dao động có sự khác nhau giữa các khu vực, song nhìn chung đều có xu hướng gia tăng, thậm chí một số khu vực đã bị ô nhiễm kim loại. Các kim loại nặng phổ biến trong đất ô nhiễm tại Việt Nam bao gồm chì (Pb), cadimi(Cd), kẽm (Zn), asen (As) và thủy ngân (Hg), chủ yếu phát sinh từ các nguồn công nghiệp, giao thông, chất thải điện tử, làng nghề và khai thác khoáng sản [32].

Việt Nam có nhiều khu công nghiệp và cụm công nghiệp, làng nghề tập trung ở miền Bắc và miền Nam, trong đó có nhiều ngành công nghiệp nặng như luyện kim, sản xuất hóa chất, điện tử và da giày. Báo cáo của Bộ tài nguyên và Môi trường năm 2021 cho thấy tại làng nghề Đa Hội (Bắc Ninh), từng được biết đến là một trong những làng nghề sản xuất thép lớn nhất miền Bắc, hàm lượng Kẽm trong đất tầng 0-30 cm rất cao 478,374 – 749,545 mg/kg, vượt mức cho phép của QCVN 03-MT:2015 [32].

Một số vùng đất nông nghiệp tại các tỉnh đồng bằng sông Hồng và đồng bằng sông Cửu Long bị ô nhiễm kim loại nặng do sử dụng phân bón và thuốc trừ sâu chứa kim loại. Ở một số khu vực trồng lúa tại Nam Định, Hà Nam và Hưng Yên, hàm lượng cadimi trong đất đã vượt 2-3 lần so với tiêu chuẩn quốc tế, ảnh hưởng trực tiếp đến năng suất cây trồng và an toàn thực phẩm. Ngoài ra, việc sử dụng nước thải công nghiệp để tưới tiêu cũng làm tăng nguy cơ ô nhiễm chì và kẽm trong đất nông nghiệp tại khu vực ngoại thành TP. Hồ Chí Minh và Bình Dương.

Một vấn đề đáng quan tâm là tình trạng ô nhiễm kim loại nặng tại các khu vực quân sự cũ, đặc biệt là những nơi từng bị ảnh hưởng bởi chiến tranh, đặc biệt tại các sân bay quân sự như sân bay Đà Nẵng, Biên Hòa và Aso, hàm lượng dioxin cùng với các kim loại nặng như chì và thủy ngân vẫn còn tồn dư trong

đất, ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe cộng đồng. Trong các nghiên cứu trước đây về kim loại nặng trong đất nhiễm dioxin tại sân bay quân sự Biên Hòa đã cho thấy hàm lượng Asen tại khu vực ô nhiễm dioxin cao hơn đáng kể so với tiêu chuẩn quốc gia. Hàm lượng đồng và chì cao cũng được ghi nhận trong một vài mẫu. Việt Nam được nhận định rằng sự ô nhiễm môi trường và rủi ro quản lý liên quan đến kim loại nặng, asen, dioxin… nguyên nhân gây ra không chỉ do sự phát triển của kinh tế, công nghiệp, làng nghề mà còn do cả chiến tranh. [33].

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ ĐẤT Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG

Việc xử lý đất bị ô nhiễm kim loại nặng là một thách thức lớn trong lĩnh vực môi trường do tính bền vững và độc tính cao của các kim loại này. Hiện nay, có ba nhóm phương pháp chính được sử dụng để xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng, bao gồm phương pháp xử lý vật lý, hóa học và sinh học. Mỗi phương pháp có những ưu nhược điểm riêng và phù hợp với các điều kiện môi trường khác nhau.

1.3.1. Phương pháp xử lý vật lý

Phương pháp xử lý vật lý là một trong những giải pháp hiệu quả để loại bỏ kim loại nặng ra khỏi đất, đặc biệt là trong các khu vực bị ô nhiễm nghiêm trọng do hoạt động công nghiệp và quân sự.

Các phương pháp như rửa đất (soil washing), phong tỏa đất (soil capping) và tách hạt kích thước (particle size separation) đã được áp dụng rộng rãi nhằm giảm thiểu mức độ ô nhiễm kim loại nặng. Trong đó, phương pháp rửa đất được coi là một kỹ thuật tiên tiến, có khả năng loại bỏ đến 80% cadimi (Cd), chì (Pb) và asen (As) khỏi đất thông qua việc sử dụng dung dịch rửa thích hợp, như axit loãng hoặc chất tạo phức [34]. Các nghiên cứu thực nghiệm đã chỉ ra rằng, việc áp dụng công nghệ rửa đất có thể giảm đáng kể hàm lượng kim loại nặng trong đất, đặc biệt là cadimi (Cd). Theo nghiên cứu của Li và cộng sự, phương pháp rửa đất với tác nhân tạo phức EDTA đã giúp giảm nồng độ cadimi trong đất ô nhiễm từ mức 4,8 mg/kg xuống dưới 1 mg/kg chỉ sau ba tháng xử lý, đáp ứng tiêu chuẩn an toàn môi trường [35]. Tương tự, nghiên cứu của Qi và cộng sự sử dụng hydrochar biến tính bằng CaO để xử lý đất nhiễm cadimi, đạt hiệu suất loại bỏ cadimi lên tới 85%, cho thấy tiềm năng lớn của vật liệu này trong việc phục hồi đất bị ô nhiễm kim loại nặng [36]. Những kết quả này không chỉ chứng minh tính hiệu quả của công nghệ rửa đất mà còn nhấn mạnh tầm quan trọng

của việc lựa chọn dung dịch rửa phù hợp để tối ưu hóa quá trình xử lý và giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường. Không chỉ có hiệu quả cao trong việc loại bỏ kim loại nặng, phương pháp này còn có thể tái chế đất để tiếp tục sử dụng, góp phần giảm thiểu áp lực lên tài nguyên đất nông nghiệp và đô thị.

Tuy nhiên, phương pháp rửa đất cũng đặt ra những thách thức lớn, đặc biệt là chi phí vận hành cao, khả năng phá vỡ cấu trúc đất và nguy cơ phát sinh chất thải thứ cấp từ dung dịch rửa. Để khắc phục hạn chế của việc sử dụng dung dịch axit mạnh trong xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng, các nghiên cứu gần đây đã tập trung vào việc ứng dụng chất rửa sinh học thân thiện với môi trường. Phương pháp này không chỉ giúp loại bỏ hiệu quả các kim loại nặng mà còn duy trì chất lượng và cấu trúc của đất sau xử lý. Theo nghiên cứu của Li và cộng sự, việc sử dụng chất hoạt động bề mặt sinh học trong quá trình rửa đất đã cho thấy hiệu quả cao trong việc tách kim loại nặng, đồng thời giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường. Ngoài ra, Romantschuk và cộng sự cũng nhấn mạnh rằng việc kích thích sinh học tại chỗ (in situ biostimulation) thông qua việc bổ sung các chất dinh dưỡng và điều kiện tối ưu có thể tăng cường hoạt động của vi sinh vật bản địa, từ đó cải thiện hiệu quả phân hủy và cố định kim loại nặng trong đất [37]. Những phương pháp tiếp cận này không chỉ thân thiện với môi trường mà còn bền vững, mở ra hướng đi mới trong công nghệ xử lý đất ô nhiễm.

Bên cạnh đó, phương pháp cô lập cũng được áp dụng nhằm cô lập khu vực ô nhiễm, ngăn chặn sự phát tán của kim loại nặng vào nước ngầm và không khí. Dù không loại bỏ trực tiếp các chất ô nhiễm, nhưng phong tỏa đất được xem là một giải pháp khả thi trong những trường hợp mà việc xử lý triệt để là không thể thực hiện ngay lập tức. Như vậy, phương pháp xử lý vật lý, đặc biệt là rửa đất và phong tỏa đất, đóng vai trò quan trọng trong chiến lược quản lý ô nhiễm đất, cung cấp các giải pháp thực tế để cải thiện chất lượng đất bị ô nhiễm kim loại nặng. Việc tiếp tục nghiên cứu và tối ưu hóa các phương pháp này sẽ góp phần nâng cao hiệu quả xử lý, đảm bảo tính bền vững và an toàn môi trường trong dài hạn.

1.3.2. Phương pháp xử lý hóa học

Phương pháp xử lý hóa học đóng vai trò quan trọng trong việc giảm thiểu ô nhiễm kim loại nặng trong đất thông qua các phản ứng hóa học nhằm chuyển hóa kim loại nặng thành dạng ít độc hơn hoặc cố định chúng trong đất để ngăn

chặn sự lan truyền vào môi trường. Một trong những phương pháp phổ biến là cố định và ổn định (Stabilization/Solidification - S/S), trong đó các tác nhân như vôi (CaO), silicat hoặc phốt phát được sử dụng để liên kết kim loại nặng, tạo thành hợp chất ít hòa tan, giúp giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm thứ cấp [35]. Nghiên cứu thực nghiệm của Melamed đã chứng minh rằng việc sử dụng phosphate để xử lý đất ô nhiễm chì (Pb) giúp giảm hơn 90% khả năng di động của kim loại này, từ đó giảm nguy cơ hấp thụ vào cây trồng và nước ngầm [38]. Bên cạnh đó, phương pháp oxy hóa khử cũng được áp dụng rộng rãi để biến đổi các kim loại độc hại thành dạng ít nguy hiểm hơn. Asen (As) có thể được oxy hóa từ dạng As(III) có độc tính cao thành dạng As(V) ít hòa tan bằng cách sử dụng chất oxy hóa như hydrogen peroxide (H_2O_2), giúp hạn chế sự phát tán của asen trong đất [39]. Ngoài ra, các tác nhân tạo phức (chelating agents) như EDTA cũng được sử dụng để rửa kim loại nặng khỏi đất, đặc biệt trong các khu vực ô nhiễm nặng do hoạt động công nghiệp hoặc quân sự [35]. Tuy nhiên, phương pháp xử lý hóa học cũng có những thách thức đáng kể, bao gồm nguy cơ làm thay đổi tính chất hóa lý của đất, tạo ra chất thải thứ cấp cần được xử lý tiếp theo, và chi phí vận hành cao. Chính vì vậy, việc lựa chọn hóa chất phù hợp, kết hợp với các công nghệ xử lý khác như sinh học hoặc vật lý, sẽ giúp tối ưu hóa hiệu quả xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng theo hướng bền vững hơn. Những tiến bộ trong nghiên cứu về vật liệu hấp phụ thế hệ mới, chẳng hạn như nano oxit sắt hoặc hydrochar biến tính, đang mở ra triển vọng cải thiện hiệu suất xử lý hóa học trong thực tế [40].

Điều này cho thấy rằng, dù có những hạn chế nhất định, xử lý hóa học vẫn là một phương pháp quan trọng trong chiến lược kiểm soát ô nhiễm đất, đặc biệt khi được tích hợp với các giải pháp công nghệ tiên tiến nhằm giảm thiểu tác động môi trường và tối ưu hóa hiệu suất xử lý.

1.3.3. Phương pháp xử lý sinh học

Phương pháp xử lý sinh học (bioremediation) là một trong những chiến lược bền vững và thân thiện với môi trường để cải tạo đất ô nhiễm kim loại nặng, dựa trên khả năng hấp thụ, cố định hoặc biến đổi kim loại của vi sinh vật và thực vật. So với các phương pháp xử lý vật lý và hóa học, xử lý sinh học không chỉ có chi phí thấp hơn mà còn duy trì được tính chất lý hóa của đất, giúp bảo vệ hệ vi sinh vật đất và giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm thứ cấp. Một trong những kỹ thuật quan trọng trong xử lý sinh học là công nghệ thực vật hấp thụ

kim loại (phytoremediation), trong đó các loài thực vật siêu tích lũy như hướng dương (Helianthus annuus), cỏ vetiver (Chrysopogon zizanioides) và dương xỉ (Pteris vittata) được sử dụng để hấp thụ và cô lập kim loại nặng trong mô thực vật [41]. Ưu điểm của phương pháp này là thân thiện với môi trường, ít gây ô nhiễm thứ cấp, chi phí thấp hơn so với các phương pháp vật lý hoặc hóa học, có thể áp dụng trên quy mô lớn [7]. Nghiên cứu thực nghiệm đã chứng minh rằng, sau 8 tuần trồng dương xỉ trên đất ô nhiễm asen (As), nồng độ As trong đất giảm đến 70%, cho thấy khả năng loại bỏ kim loại nặng hiệu quả của phương pháp này [42].

Bên cạnh đó, công nghệ vi sinh xử lý kim loại nặng (microbial bioremediation) cũng được áp dụng rộng rãi. Kiên và cộng sự đã nghiên cứu và cho thấy sau 30 ngày, v khuẩn Bacillus subtilis đã chuyển hóa nồng độ Cr(VI) trong đất giảm từ 1.200 mg/kg xuống 350 mg/kg (giảm 70,8%). Vi khuẩn cũng hấp thụ Ni, giảm nồng độ Ni trong đất từ 5.590 mg/kg xuống 4.800 mg/kg (giảm 14,1%) [43]. Phương pháp xử lý sinh học không chỉ giúp giảm độc tính kim loại nặng trong đất mà còn có khả năng tái tạo lại chất lượng đất, thúc đẩy hệ vi sinh vật bản địa hoạt động hiệu quả hơn.

Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là thời gian xử lý kéo dài và bị ảnh hưởng bởi điều kiện môi trường như pH, độ ẩm, và hàm lượng dinh dưỡng trong đất. Để khắc phục hạn chế này, các nghiên cứu hiện đại đang tập trung vào việc kết hợp xử lý sinh học với các kỹ thuật tăng cường như sử dụng than sinh học để cải thiện khả năng hấp thụ kim loại của thực vật và vi sinh vật [44]. Điều này cho thấy rằng, dù vẫn còn một số thách thức, phương pháp xử lý sinh học vẫn là một giải pháp tiềm năng, đặc biệt khi được tích hợp với các công nghệ tiên tiến để tối ưu hóa hiệu quả xử lý và đảm bảo tính bền vững trong quản lý ô nhiễm đất.

1.3.4. Đánh giá chung

Nhìn chung, mỗi phương pháp xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng đều có những ưu và nhược điểm riêng. Trong bối cảnh yêu cầu về xử lý ô nhiễm ngày càng khắt khe, rửa đất đang trở thành lựa chọn ưu tiên trong các khu vực ô nhiễm nặng nhờ khả năng xử lý nhanh, hiệu quả cao và loại bỏ hoàn toàn kim loại nặng. Công nghệ rửa đất (Soil Washing) nổi bật nhờ khả năng loại bỏ trực tiếp kim loại nặng ra khỏi môi trường đất, mang lại hiệu quả nhanh chóng và triệt để hơn so với các phương pháp vật lý, hóa học hay sinh học. So với phương

pháp ổn định và cố định (Stabilization/Solidification - S/S) trong xử lý hóa học, rửa đất có lợi thế vượt trội khi không chỉ làm giảm độc tính kim loại mà còn loại bỏ chúng hoàn toàn khỏi đất, ngăn ngừa nguy cơ tái ô. Trong khi đó, phương pháp xử lý sinh học (bioremediation) dựa vào thực vật hoặc vi sinh vật để hấp thụ hoặc biến đổi kim loại nặng, tuy có tính bền vững cao nhưng lại mất nhiều thời gian và bị hạn chế về loại kim loại có thể xử lý.

Mặc dù còn tồn tại những thách thức về chi phí và khả năng duy trì chất lượng đất, nhưng với các tiến bộ trong nghiên cứu, công nghệ rửa đất có tiềm năng trở thành một giải pháp bền vững và tối ưu hơn so với các phương pháp truyền thống trong xử lý ô nhiễm đất trên quy mô lớn.

1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐẤT BẰNG CÔNG NGHỆ RỬA ĐẤT

Rửa đất là phương pháp sử dụng nước hoặc một dung môi thích hợp để chiết xuất, rửa trôi chất ô nhiễm khỏi đất. Phương pháp này áp dụng với đất được đào lên, sử dụng quy trình vật lý hoặc hóa học, hoặc kết hợp của hai quy trình này để tăng hiệu quả xử lý.

- Rửa đất theo quy trình vật lý là công nghệ tách các hạt có kích thước thích ứng để cô đặc chất gây ô nhiễm ở một phần kích thước cụ thể. Các hạt mịn (<0,063 mm) thường tập trung phần lớn chất bị ô nhiễm trong đất so với các hạt có kích thước lớn (đá, sỏi) vì chúng kết dính các chất gây ô nhiễm mạnh mẽ do có diện tích bề mặt lớn. Kỹ thuật này giúp tách phần hạt mịn để giảm lượng đất nhiễm thực tế cần xử lý bằn các quy trình xử lý tiếp theo hoặc phần đất nhiễm thu được có thể được đưa về bãi chôn lấp chất thải. Kỹ thuật tách cỡ hạt có thể không mang nhiều ý nghĩa nếu các hạt mịn chiếm tỷ lệ lớn.

Hình 1.1. Một hệ thống rửa đất vật lý

- Rửa đất theo quy trình hóa học là phương pháp rửa đất sử dụng nước

hoặc nước pha thêm hóa chất để hòa tan các chất ô nhiễm. Phương pháp này được chia thành hai kỹ thuật là: rửa trôi đất thành đống và rửa đất trong bể khuấy trộn.

Kỹ thuật rửa trôi đất thành đống là giải pháp thay thế cho phương pháp xối đất tại chỗ, cho phép đất tiếp xúc liên tục với dung dịch rửa đất mới để tối đa hóa việc loại bỏ các chất bẩn gây ô nhiễm đất. Trong phương pháp này, đất được đào lên và đặt trên khu vực xử lý cố định, thường được trang bị lớp lót không thấm nước thích hợp và hệ thống thu gom nước rỉ rác. Trong quá trình rửa trôi, dung dịch rửa đất được phun lên đầu đống và thu hồi từ phía dưới, thông qua hệ thống thu gom nước rỉ rác.

Kỹ thuật rửa đất trong bể khuấy trộn là kỹ thuật rửa đất theo mẻ, thực hiện trong bể có thiết bị khuấy trộn để tăng cường sự tiếp xúc giữa đất nhiễm và dung dịch rửa giải.

Dung dịch để rửa đất thường là dung môi hóa chất, đôi khi chỉ là nước. Một số loại hóa chất thường được sử dụng để rửa đất như: các muối vô cơ, bazơ, axit vô cơ (NaOH, HCl, H_2SO_4, $CaCl_2$, K_2HPO_4…)[45], các axit hữu cơ, đặc biệt là các axit hữu cơ tự nhiên (axit axetic, axit xitric, axit oxalic, axit formic,…), chất oxy hóa và chất khử (H_2O_2, $NaBH_4$…) [46] chất hoạt động bề mặt (NP9, Tween 80, SDS, Texapon N-40,…), chất hoạt động bề mặt sinh học (Rhamnolipid, Trehalose lipids, Phospholipids,...) [47], các hợp chất tạo phức chelate với kim loại (EDTA, NTA, EDDHA, DTPA,…) [48], các hợp chất tạo phức chelate có khả năng phân hủy sinh học (EDDS, GLDA, IDS…) [49].

Juwarkar và cộng sự đã sử dụng công nghệ rửa đất, kết hợp với chất hoạt động bề mặt sinh học (Rhamnolipid) có khả năng tạo phức với kim loại, kết quả cho thấy khả năng loại bỏ Cd từ 65-80% và Pb từ 50-70% sau 2 đến 3 lần rửa đất. Rhamnolipid hiệu quả hơn rửa bằng nước và thân thiện môi trường do khả năng phân hủy sinh học [47].

Kim và cộng sự đã sử dụng EDTA là dung môi rửa đất cho thấy khả năng loại bỏ Pb từ 80-90% sau 1-2 chu kỳ rửa. Việc tái sử dụng EDTA cho thấy hiệu quả xử lý giảm 5-10% mỗi chu kỳ, vì vậy, cần bổ sung thêm khi tuần hoàn [48].

Finzgar và cộng sự đã tiến hành rửa đất để loại bỏ Pb bằng hợp chất tạo phức chelate có khả năng phân hủy sinh học (EDDS). Kết quả cho thấy khả năng xử lý Pb chỉ nằm trong khoảng 60-75%, thấp hơn nhiều so với sử dụng

EDTA nhưng an toàn với môi trường hơn do có khả năng phân hủy sinh học. Hiệu quả rửa đất cũng tăng lên khi tăng số chu kỳ rửa [49].

1.5. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XỬ LÝ ĐẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG TRONG LĨNH VỰC QUỐC PHÒNG

Khảo sát, điều tra hiện trạng và xây dựng hệ thống xử lý đất nhiễm, đặc biệt là với đối tượng kim loại nặng cho các cơ sở sản xuất quốc phòng, là một lĩnh vực được quan tâm không chỉ tại Việt Nam mà còn trên thế giới. Trong lĩnh vực quốc phòng, việc xử lý ô nhiễm đất nói chung, đối với kim loại nặng nói riêng không chỉ nhằm bảo vệ môi trường mà còn đảm bảo khả năng sử dụng đất cho các mục đích chiến lược. Các khu vực quốc phòng thường có diện tích rộng, đất không đồng nhất, có thể chứa bom mìn tồn lưu chưa nổ, gây khó khăn cho việc tiếp cận. Các khu vực nhà máy, xí nghiệp sản xuất quốc phòng cũng như các cơ sở công nghiệp phục vụ dân sinh đều có những nguy cơ xảy ra sự cố.

Nurzhanova và cộng sự đã trình bày nghiên cứu các phương pháp sinh học sử dụng thực vật (Miscanthus × giganteus) để xử lý đất bị nhiễm kim loại nặng tại các khu vực quân sự. Công nghệ này dựa vào hệ rễ của cây để tích lũy kim loại, đóng vai trò là chất ổn định sinh học. Phương pháp này thân thiện với môi trường, chi phí thấp và phù hợp cho các khu vực ô nhiễm rộng lớn. [50].

Lafond và cộng sự đã nghiên cứu xử lý đất nhiễm kim loại nặng tại một trường bắn bằng công nghệ rửa đất, trong đó sử dụng quy trình thẩm thấu axit ngược dòng để loại bỏ các kim loại. Kết quả cho thấy khả năng loại bỏ kim loại nặng tốt như Cu (93,2 ± 3,5%), Pb (91,5 ± 5,7%), Sb (82,2 ± 10,9%) và Zn (30,0 ± 11,4%) [51].

Siebielec và cộng sự đã tiến hành khảo sát và thử nghiệm phân hữu cơ và khoáng chất để làm giảm hàm lượng kim loại nặng nhằm khắc phục và tái sinh những đồng cỏ tại một khu vực quân sự ở Aberdeen, Maryland. Sự kết hợp giữa hợp chất sinh học (Orgro) và vôi ($CaCO_3$) là một phương pháp hiệu quả để khắc phục đất bị ô nhiễm Zn và Pb. Phương pháp này không chỉ giảm độc tính Zn, cho phép tái sinh thực vật, mà còn giảm khả năng sinh học của Pb, giảm rủi ro cho sinh vật đất, động vật hoang dã và con người [52].

Borglin và cộng sự đã phân tích và đánh giá rủi ro liên quan đến việc xử lý và quản lý chất thải từ hoạt động quốc phòng, đồng thời xây dựng và phát triển các chính sách, quy trình quản lý chất thải quốc phòng an toàn và hiệu quả [53].

Tại Việt Nam, trong lĩnh vực quốc phòng, những năm qua, đã có nhiều

cơ sở nghiên cứu trong và ngoài quân đội chủ trì và tham gia các chương trình nghiên cứu, chuyển giao công nghệ xử lý chất thải đặc thù quốc phòng. Đây là hướng ưu tiên của quân đội và ngày càng được đầu tư nhằm đáp ứng yêu cầu thực tiễn đặt ra.

GS.TS. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự đã thực hiện đề tài cấp Bộ Quốc phòng năm 2004: Công nghệ xử lý các chất thải nguy hại phát sinh từ hoạt động quân sự [54].

Nhóm tác giả từ Viện Hóa học Môi trường quân sự đã khảo sát lựa chọn dung môi rửa đất nhiễm các kim loại nặng (As, Cu, Pb, Cd, Cr, Zn) với đối tượng là đất tại khu vực quốc phòng. Nhóm tác giả đã khảo sát trên các dung môi nước, HCl 10%, hỗn hợp HCl-$CaCl_2$ và EDTA.2Na 0,2%. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý của dung môi HCl 10% và EDTA.2Na 0,2% tốt hơn các dung môi còn lại. Trong đó, hiệu suất xử lý kim loại nặng Pb, Cd, Cu, Zn, Cr và As bằng dung môi EDTA.2Na đạt trên 90% (Pb, Cd, Cu, Zn), trên 70% đối với Cr và trên 60% đối với As. Dựa trên các tiêu chí phù hợp về chi phí sử dụng và điều kiện tiến hành, nhóm tác giả đã lựa chọn EDTA.2Na là dung môi để tiến hành rửa đất [55].

Các hệ thống dây chuyền công nghệ xử lý chất thải công nghiệp đã được lắp đặt ở Nhà máy Z115, Z121, Z131, Z127; xử lý nước thải nhiễm thuốc nổ TNT và nước thải mạ ở nhà máy Z115. Trên cơ sở dây chuyền xử lý chất thải nhiễm thuốc nổ, các nhà khoa học mở rộng nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải sinh ra do quá trình nhuộm đen vũ khí, sản xuất, phục hồi nhiên liệu tên lửa ở các nhà máy, xí nghiệp. Các hệ thống dây chuyền thiết bị xử lý nước thải nhuộm đen vũ khí đã áp dụng tại các kho vũ khí, đạn dược của Cục Quân khí (Tổng cục Kỹ thuật), Xưởng X78 (Quân khu 2), Xưởng X80 (Bộ tư lệnh Thủ đô Hà Nội). Nhiều công nghệ xử lý chất thải nhiễm thuốc nổ và xyanua đã được nghiên cứu áp dụng như công nghệ điện hóa, công nghệ hấp phụ dùng than hoạt tính để loại bỏ TNT... Các dây chuyền công nghệ xử lý chất thải nhiễm chất nổ, xyanua ngày càng được nghiên cứu hoàn thiện hơn, từng bước tự động hóa dây chuyền xử lý để tăng năng suất, tiết kiệm nhân lực và chi phí.

Tuy nhiên, do quốc phòng là lĩnh vực chuyên biệt, các nhà máy quốc phòng thường có hoạt động sản xuất và nguy cơ xảy ra sự cố hóa chất khác nhau. Vì vậy, việc nghiên cứu, tối ưu quy trình xử lý đất nhiễm hóa chất thải mang tính đặc thù cao đối với từng cơ sở áp dụng.

1.6. MỘT SỐ THÔNG TIN VỀ HOẠT ĐỘNG CỦA NHÀ MÁY Z113

Nhà máy Z113, có tên giao dịch Công ty TNHH MTV Cơ khí hóa chất X, đóng quân trên diện tích 753,57 ha thuộc địa bàn phường Đội Cấn, thành phố Tuyên Quang, tỉnh Tuyên Quang. Nhà máy Z113 sử dụng nhiều loại hóa chất trong sản xuất các sản phẩm cơ khí, hóa nổ, đạn dược (nhiệt luyện, tẩy rửa bề mặt kim loại, mạ...). Ngoài ra, còn sử dụng nhiều loại hóa chất nguy hiểm khác nhau trong sản xuất thuốc nổ.

Hình 1.2. Xưởng sản xuất đạn

Hình 1.3. Xưởng đúc

Nhà máy Z113 sử dụng các loại hóa chất chính như sau:

- Nhóm hóa chất phục vụ sản xuất thuốc nổ nhũ tương, thuốc nổ anfo, thuốc nổ TNT: Natri nitrat, Amoni nitrat, Natri nitrit, Sáp phức hợp, Dầu LPE, Dầu Span-80, Dầu nhất thể hóa, Vi cầu thủy tinh, Bột nhôm…

- Nhóm hóa chất sử dụng trong sản xuất các sản phẩm cơ khí, sửa chữa đạn dược: Sơn các loại, Natri carbonat, Axit sunfuric, Axit clohydric, Axit photphoric, Crom trioxit, Natri hydroxit, Kali bicromat, Canxi clorua, Cồn 90^0, Cadimi oxit, Chì nitrat, Kẽm hydro photphat, Natri photphat, Kẽm oxit, Kẽm nitrat…

Để phục vụ sản xuất công nghiệp quốc phòng, Nhà máy Z113 sử dụng nhiều loại hóa chất nguy hiểm, trong đó, một số hóa chất có khối lượng tiêu thụ rất lớn. Đặc biệt, nhiều nguyên liệu hóa chất, bán thành phẩm có khả năng cháy nổ rất cao nên tiềm ẩn những rủi ro, sự cố môi trường như: axit, bazơ, NH_4NO_3, tiền chất thuốc nổ và thuốc nổ. Do đó, việc nghiên cứu tối ưu quy trình xử lý đất nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) trên cơ sở đánh giá hiện trạng và điều kiện tại nhà máy Z113 nhằm xây dựng năng lực ứng phó khi có sự cố hóa chất xảy ra là rất cần thiết và cấp bách để đảm bảo an toàn trong công tác quản lý cũng như hoạt động sản xuất kinh doanh có liên quan đến hóa chất theo đúng các quy định của pháp luật.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

- Đối tượng:

+ Đất tại khu vực tại nhà máy Z113 và mẫu giả ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) trên cơ sở mẫu đất tại nhà máy Z113.

Vị trí lấy mẫu: Luận văn đã tiến hành lấy 10 mẫu đất tại 10 vị trí khác nhau trong phạm vi nhà máy như trong bảng sau.

Bảng 2.1. Vị trí lấy mẫu tại Nhà máy Z113

TT	Ký hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu
1	Z113-Đ1	Cách tường phân xưởng mạ kim loại 1m về phía Đông
2	Z113-Đ2	Cách tường kho chứa hóa chất mạ 1m về phía Tây
3	Z113-Đ3	Cách tường phân xưởng sản xuất ngòi 1m về phía Bắc
4	Z113-Đ4	Cách tường phân xưởng sản xuất ngòi 1m về phía Đông
5	Z113-Đ5	Cách tường kho chứa hóa chất của dây chuyền sản xuất ngòi 1,0m về phía Nam
6	Z113-Đ6	Cách tường phân xưởng sản xuất TNT 1m về phía Đông
7	Z113-Đ7	Cách tường nhà xưởng sản xuất TNT 1m về phía Bắc
8	Z113-Đ8	Cách rãnh thoát nước bên ngoài nhà xưởng sản xuất TNT 0,5m
9	Z113-Đ9	Cách tường kho chứa TNT thành phẩm 1m về phía Bắc
10	Z113-Đ10	Tiếp giáp bể chứa nước thải trước xử lý

Một số hình ảnh công tác lấy mẫu:

Hình 2.1. Lấy mẫu đất tại nhà máy

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp tổng hợp, thu thập thông tin

Tổng hợp tài liệu, thu thập thông tin liên quan đến hiện trạng môi trường, điều kiện địa lý, kinh tế - xã hội tại nhà máy; các sự cố hóa chất có thể xảy ra, các biện pháp phòng chống, ứng phó, khắc phục sự cố hóa chất, các sản phẩm và dây chuyền sản xuất.

2.2.2. Phương pháp đánh giá thực tế, thực nghiệm:

- Xác định chủng loại, số lượng hóa chất, tình trạng bao gói, bảo quản, vận chuyển và sử dụng hóa chất tại các nhà máy.

- Đánh giá nguy cơ xảy ra sự cố hóa chất trong quá trình sử dụng, lưu trữ, vận chuyển các loại hóa chất.

- Lấy mẫu đất tại nhà máy Z113, xác định đặc tính cơ lý đất, phân tích hàm lượng kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) trong đất.

- Tạo mẫu ô nhiễm kim loại nặng trên nền đất tại nhà máy Z113, đánh giá lựa chọn công nghệ, điều kiện phù hợp.

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng, gồm:

+ Khảo sát lựa chọn dung môi rửa đất (nước, HCl 10%, hỗn hợp HCl-$CaCl_2$ (HCl 1M - $CaCl_2$ 10g/l) và một dung môi là muối của một axit hữu cơ có khả năng tạo phức chelate với kim loại là EDTA.2Na 0,1%);

+ Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất tới hiệu quả xử lý;

+ Khảo sát ảnh hưởng của thời gian rửa đất tới hiệu quả xử lý;

+ Đánh giá lựa chọn đối tượng trong một số giai đoạn của quá trình xử lý.

2.2.3. Phương pháp lấy mẫu

Quy trình lấy mẫu và bảo quản mẫu tại các nhà máy theo:

+ TCVN 5297:1995 - Chất lượng đất - Lấy mẫu - Yêu cầu chung

+ TCVN 7538-2:2005 - Chất lượng đất - Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

+ TCVN 7538-3:2005 - Hướng dẫn an toàn.

+ Thông tư số 24/2017/TT - BTNMT quy định kỹ thuật quan trắc môi trường.

Mẫu được lấy ở những vị trí xác định, bằng phương pháp thủ công. Tiến hành lấy mẫu đất bề mặt, ở độ sâu 0 - 30cm. Tại mỗi vị trí lấy 01 mẫu xáo trộn và 01 mẫu nguyên dạng, khối lượng mỗi mẫu khoảng 2kg. Mẫu sau khi lấy được đóng gói, bảo quản và vận chuyển về phòng thí nghiệm để xử lý và phân tích.

2.2.4. Hóa chất, vật tư và thiết bị

2.2.4.1. Hóa chất

- Hóa chất xử lý gồm: HCl, $CaCl_2$, EDTA.2Na, NaOH, $Ca(OH)_2$, PAC và các hóa chất tạo mẫu giả định bao gồm muối của kim loại Pb, Zn, Cd như $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(CH_3COO)_2.2H_2O$,;, axit HCl, NaOH để điều chỉnh pH của đất. Các hoá chất được cung cấp bởi hãng Macklin (Trung Quốc) và Merck (Đức).

- Pha hóa chất

Thùng chứa hóa chất xử lý bao gồm các loại hóa chất $Ca(OH)_2$ (1 thùng), HCl (1 thùng), EDTA.2Na(1 thùng), PAC (1 thùng) có thể tích 90 lít. Pha theo tỉ lệ sau :

$Ca(OH)_2$ 5%

Cân 5 g $Ca(OH)_2$ rồi hòa tan với 80ml nước cất. Khuấy đều cho đến khi tan hết, chuyển vào bình định mức 100ml rồi thêm nước tới vạch.

HCl 10%

Chuẩn bị bình định mức có vạch chia 100ml, Sử dụng ống đong lấy 22,7 ml HCl đặc. Cho từ từ Hcl đặc vào 50 ml nước cất trong bình định mức, khuấy đều rồi thêm tiếp nước cất cho đến khi đủ 100ml.

Pha dung dịch PAC 10%

Sử dụng PAC (Poly Aluminium Chloride 30%), để pha dung dịch PAC 10% trong nước, tỉ trọng của PAC 10% là 1,2. Thể tích cần pha là 100 ml.

Cân 33,33g PAC 30%, sau đó hòa tan trong 80ml nước sạch và tiến hành khuấy đều dung dịch cho tan hết PAC. Tiếp tục thêm nước định mức đến vạch 100ml, lắc đều.

Pha EDTA.2Na 0,2%

Cân 2g EDTA.2Na rồi hòa tan trong 1 lít nước bằng bình định mức.

2.2.4.2. Vật tư, thiết bị

- 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 AA, bộ hóa hơi VGA77 (Agilent).
- Các thiết bị phụ trợ: máy khuấy, bộ lọc hút chân không, cân phân tích, lò nung, tủ sấy, bếp điện có khuấy từ, dụng cụ thủy tinh...
- Nước dùng cho pha chế sử dụng nước khử ion có độ dẫn không quá 1 µS/cm.

2.2.5. Phương pháp tạo mẫu giả định

Mẫu đất lấy tại nhà máy Z113 sau khi được loại đá sỏi, rễ cây,… được sử

dụng làm mẫu đất nền. Tính toán khối lượng mỗi hóa chất sử dụng, cân và 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 [55].

Các mẫu đất nghiên cứu là mẫu giả định có các chỉ tiêu kỹ thuật chính trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Chỉ tiêu kỹ thuật của mẫu giả định

TT	Chỉ tiêu	ĐVT	Kết quả	QCVN 03-MT:2015/BTNMT
1	pH	-	5,86	
2	Chì (Pb)	mg/kg đất khô	526,02	< 300
3	Cadimi (Cd)	mg/kg đất khô	30,07	< 10
4	Kẽm (Zn)	mg/kg đất khô	551,96	< 300

2.2.6. Phương pháp thực nghiệm quá trình rửa đất.

Các thí nghiệm rửa đất được thực hiện trong điều kiện: khối lượng đất nhiễm giả định (20g), thời gian (60 phút) và tốc độ khuấy trộn (150 vòng/phút), tỷ lệ giữa khối lượng đất nhiễm và thể tích dung môi là 200 ml (tỷ lệ 1g/10ml). Lọc mẫu bằng bộ lọc hút chân không, thu phần đất sạch phía trên giấy lọc để phân tích các chỉ tiêu hàm lượng kim loại nặng (Pb, Zn, Cd). Phân tích đất trước và sau xử lý để đánh giá hiệu suất xử lý của từng loại dung môi [55].

2.2.7. Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất tới hiệu quả xử lý

Tạo dãy nồng độ dung môi rửa đất khác nhau, thực hiện các thí nghiệm rửa đất theo phương pháp tại mục 2.2.6.

Phân tích đất sau xử lý để đánh giá hiệu suất xử lý tại từng nồng độ của dung môi được lựa chọn.

2.2.8. Phương pháp khảo sát lựa chọn khoảng pH phù hợp

Thực hiện đánh giá hiệu suất xử lý kim loại nặng bằng phương pháp rửa đất với quy trình như tại mục 2.2.6, bằng dung môi đã lựa chọn tại mục 2.2.7 trong

các khoảng pH từ 2-8. Điều chỉnh pH của hệ dung dịch rửa đất bằng dung môi HCl 10% và NaOH 10%.

2.2.9. Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất tới hiệu quả xử lý

Trên cơ sở dung môi rửa đất và nồng độ tối ưu, tiến hành thực hiện các thí nghiệm rửa đất theo phương pháp tại mục 2.2.6, trong các khoảng thời gian khác nhau, với số lần từ 1-2 lần. Phân tích đất sau xử lý để đánh giá hiệu suất xử lý.

2.2.10. Đánh giá lựa chọn đối tượng trong một số giai đoạn của quá trình xử lý sau rửa đất

Sau khi được tách khỏi đất, kim loại nặng thường tồn tại với nồng độ cao trong nước thải sau công đoạn rửa đất. Vì vậy cần thiết phải tiếp tục tách các kim loại nặng khỏi nước thải trước khi xả thải ra môi trường. Một số phương pháp có thể được áp dụng như trao đổi ion, hấp phụ, xử lý sinh học hay kết tủa.

Nước thải sau quá trình rửa đất thường có hàm lượng kim loại nặng và chất rắn lơ lửng cao nên phương pháp trao đổi ion sẽ không phù hợp. Phương pháp sinh học yêu cầu hệ thống xử lý nhiều giai đoạn, thời gian xử lý kéo dài, vì vậy sẽ không phù hợp với yêu cầu ứng phó sự cố. Do vậy, luận văn lựa chọn giải pháp xử lý nước thải sau rửa đất bằng phương pháp kết tủa – keo tụ kết hợp với lọc hấp phụ.

- Phương pháp đánh giá hiệu quả xử lý nước thải của quá trình kết tủa-keo tụ và lọc hấp phụ.

Tiến hành: Lấy phần nước thải sau quá trình rửa đất vào cốc thủy tinh 500ml. Quá trình thí nghiệm kết tủa - keo tụ, duy trì tốc độ khuấy 150 v/p bằng viên khuấy từ.

Tiến hành bổ sung dung môi HCl 10% để điều chỉnh pH của nước thải xuống pH = 1÷2 để phân ly các phức kim loại. Thời gian thực hiện quá trình này trong 15 phút. Sau đó, tiếp tục bổ sung dung dịch nước vôi trong $Ca(OH)_2$ 5% để nâng pH của nước trong khoảng 9-11 để kết tủa các kim loại ở dạng hydroxit không tan. Đồng thời, thêm 0,05g PAC (chất keo tụ) vào giúp tập hợp các hạt kết tủa nhỏ lại, tăng cường khả năng lắng toàn bộ các kết tủa, cặn lơ lửng và nhiều thành phần tạp chất ô nhiễm có trong nước thải. Thời gian tiến hành quá trình kết tủa – keo tụ trong 15 phút. Đợi lắng toàn bộ bông cặn (khoảng 15 phút) trước khi lọc hấp phụ nhằm xử lý triệt để các thành phần ô nhiễm còn sót lại.

Chuyển toàn bộ phần dung dịch sau lắng sang cốc thủy tinh khác. Sử dụng 0,4g than hoạt tính và 0,9g vật liệu ODM để hấp phụ các kim loại còn sót lại trong dung dịch. Thời gian tiến hành của công đoạn này là 30 phút.

Tiến hành lọc phần dung dịch sau quá trình kết tủa-keo tụ bằng giấy lọc và bình nón rồi thực hiện phân tích xác định hàm lượng kim loại nặng còn lại.

Hình 2.2. Lọc đánh giá chất lượng nước thải sau xử lý

2.2.11. Xây dựng quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) áp dụng cho ứng phó sự cố môi trường

Trên cơ sở các lựa chọn về dung môi rửa đất và các công đoạn xử lý nước thải thu được sau quá trình rửa đất như trên, luận văn đã tiến hành xây dựng quy trình công nghệ xử lý.

2.2.12. Phương pháp phân tích các thông số môi trường:

Phân tích các chỉ tiêu hóa học trong đất, bao gồm: pH, kim loại nặng,… Các chỉ tiêu phân tích tính chất cơ lý của đất: độ ẩm, thành phần hạt, khối lượng riêng, giới hạn chảy, tính nén lún được phân tích theo các tiêu chuẩn TCVN.
Một số chỉ tiêu cơ bản :

Bảng 2.3. Phương pháp phân tích một số chỉ tiêu

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp phân tích
1	pH	TCVN 5979:2007
2	Chì (Pb)	TCVN 6649:2000+ TCVN 6496:2009
3	Cadimi (Cd)	TCVN 6649:2000+ TCVN 6496:2009
4	Kẽm (Zn)	TCVN 6649:2000+ TCVN 6496:2009
5	Độ ẩm	TCVN 6648:2000
6	Thành phần cấp hạt	TCVN 8567:2010
7	Khối lượng riêng	TCVN 4195:1995

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp phân tích
8	Giới hạn chảy	TCVN 4197:2012
9	Tính nén lún	TCVN 4200:2012

- Phương pháp xử lý mẫu (TCVN 6649:2000):

+ Cân khoảng 3 g mẫu con chính xác đến 0,001 g cho vào bình phản ứng dung tích 250 ml. Làm ướt với khoảng từ 0,5 ml đến 1,0 ml nước và vừa trộn vừa cho thêm 21 ml axit clohidric, sau đó cho thêm 7 ml axit nitric, nếu cần cho từng giọt một để hạn chế tạo bọt. Cho 15ml axit nitric vào bình hấp thụ. Nối bình hấp thụ và bộ sinh hàn với bình phản ứng và để yên 16 giờ ở nhiệt độ phòng để quá trình oxi hoá các chất hữu cơ trong đất xẩy ra từ từ.

+ Tăng nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng từ từ cho đến khi đạt được các điều kiện hồi lưu và duy trì trong 2 giờ, đảm bảo rằng vùng ngưng tụ thấp hơn 1/3 chiều cao của bộ sinh hàn, sau đó để nguội. Cho lượng trong bình hấp thụ vào bình phản ứng qua bộ sinh hàn, tráng tiếp bình hấp thụ và bộ sinh hàn bằng 10 ml axit nitric.

+ Để yên bình phản ứng sao cho phần lớn các cặn không tan của huyền phù lắng xuống. Cẩn thận gạn một cách tương đối chất nổi phía trên không chứa cặn sang giấy lọc, thu lấy dịch lọc vào bình định mức 100 ml. Lọc tất cả dịch lọc ban đầu qua giấy lọc, sau đó rửa cặn không tan trên giấy lọc với một lượng axit nitric tối thiểu. Thu lấy dịch lọc này với dịch lọc thứ nhất.

Dịch chiết thu được dùng để xác định các hàm lượng các nguyên tố.

- Phương pháp phân tích: Áp dụng TCVN 6496:2009

+ Hút dung dịch thứ mẫu trắng và mẫu dịch chiết riêng biệt vào máy quang phổ hấp thụ nguyên tử sử dụng ngọn lửa và đo độ hấp thụ đối với nguyên tố đó. Sau mỗi phép đo, hút nước và điều chỉnh lại điểm "không" nếu cần thiết.

+ Tính toán kết quả đo:

Bằng cách so sánh với đồ thị hiệu chuẩn thu được, xác định nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của mẫu dịch chiết và của dung dịch mẫu trắng . Tính toán hàm lượng của nguyên tố trong mẫu theo công thức sau:

$$w_{(M)} = \frac{(p_1 - p_2)}{m} \times f \times v$$

Trong đó:

$W_{(M)}$ là phần khối lượng của nguyên tố M trong mẫu (mg/kg);

P_1 là nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của phần mẫu thử (mg/l);

P_0 là nồng độ của nguyên tố tương ứng với độ hấp thụ của dung dịch thử trắng (mg/l);

f là hệ số pha loãng của lượng mẫu đo đã được pha loãng nếu có sử dụng;

V là thể tích, của phần thử được lấy để phân tích 0,1 lít (lít);

m là khối lượng của mẫu đã hiệu chỉnh hàm lượng nước và xử lý (kg).

c) Các quy chuẩn, tiêu chuẩn áp dụng

- TCVN 7377: 2004- Chất lượng đất - Giá trị chỉ thị pH trong đất Việt Nam
- QCVN 03-MT:2015/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về giới hạn cho phép của một số kim loại nặng trong đất.

2.2.13. Phương pháp đánh giá hiệu xuất xử lý của dung môi chiết

Hiệu xuất xử lý của dung môi rửa đất được đánh giá theo công thức (3):

$$H\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

Trong đó:

C_0: Hàm lượng của từng chỉ tiêu có trong mẫu đất trước xử lý (mg/kg).

C_t: Hàm lượng của từng chỉ tiêu có trong mẫu đất sau xử lý (mg/kg).

H: Hiệu xuất xử lý (%).

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. ĐÁNH GIÁ NGUY CƠ XẢY RA SỰ CỐ HOÁ CHẤT NHÀ MÁY

Để đánh giá nguy cơ xảy ra sự cố hóa chất nói chung và khả năng xảy ra ô nhiễm kim loại nặng, cần tiến hành từ việc đánh giá đặc tính hóa, lý, độc tính của các hóa chất cùng nhu cầu sử dụng tại nhà máy. Bảng 3.1 trình bày một số hóa chất chính và đặc tính trong các công đoạn sản xuất của nhà máy.

Bảng 3.1. Khối lượng, đặc tính lý hóa các loại hóa chất sử dụng tại Nhà máy

TT	Hóa chất	Công thức	Nhu cầu sử dụng (tấn/năm)	Đặc tính	
				Đặc tính lý, hoá học	***Độc tính***
I	***Dây chuyền sản xuất thuốc nổ***				
1	Amoni nitrat	NH_4NO_3	4.922	+ Là nguyên liệu để sản xuất thuốc nổ ANFO, nhũ tương + Tinh thể màu trắng, độ tinh khiết ≥ 99 % + Là chất oxi hóa mạnh, không bền với nhiệt.	AN là chất oxi hóa mạnh, tiền chất nổ, được quản lý như vật liệu nổ công nghiệp (phân loại mức nguy hiểm của UN là 5.1).
2	Natri nitrat	$NaNO_3$	685	- Là chất ôxi hóa dạng tinh thể không màu - Điểm nóng chảy: 308^0 C, điểm sôi: 380^0 C - Điểm bắt lửa: không cháy	Gây kích thích, gây ung thư
3	Sáp phức hợp		250	Là hỗn hợp của pha dầu và chất nhũ hóa. SPH được tạo ra bằng cách gia nhiệt ở 90oC và khuấy các thành phần theo đơn pha chế để thu được hệ đồng nhất.	Dễ cháy do có thành phần dầu Diezel

TT	Hóa chất	Công thức	Nhu cầu sử dụng (tấn/năm)	Đặc tính	
				Đặc tính lý, hoá học	***Độc tính***
4	Bột nhôm hoạt tính	Al	250	Nhôm hoạt tính được sản xuất từ hydroxit nhôm bằng cách khử hydroxyl hoá. Vật liệu này có diện tích bề mặt lớn trên 200 m^2/g.	- Rất dễ cháy -Ảnh hưởng đến đường hô hấp do bui
II	***Dây chuyền sửa chữa đạn pháo***				
1	Sơn các loại		7.500	Chứa dung môi hữu cơ dễ bay hơi, chất phụ gia	Dễ cháy
2	Axit sunfuric	H_2SO_4	5.000	- Chất lỏng không màu, không mùi - Có tính ăn mòn - Không cháy	Ăn mòn mô, gây tổn thương cơ quan hô hấp, mắt, da, ruột.
3	Axit clohydric	HCl	4.350	- Chất lỏng trong suốt - Có tính ăn mòn - Không cháy	Ăn mòn mô, gây tổn thương cơ quan hô hấp, mắt, da, ruột.
4	Crom trioxit	CrO_3	583	- Chất rắn lục - Không bắt lửa	Ăn mòn mạnh, gây tổn thương da, hệ hô hấp, tổn thường nội tạng
5	Natri hydroxit	NaOH	5.750	- Là một bazơ mạnh, có tính ăn mòn mạnh. - Hút ẩm mạnh, tan nhiều trong nước, tỏa nhiệt nhiều.	Rất dễ gây bỏng da, nguy hiểm cho người sử dụng

TT	Hóa chất	Công thức	Nhu cầu sử dụng (tấn/năm)	Đặc tính	
				Đặc tính lý, hoá học	***Độc tính***
6	Cadimi oxit	CdO	24	- Dạng tinh thể, màu nâu đỏ - Không tan trong nước, tan tốt trong axit	+ Gây tổn thương phôi nghiêm trọng nếu hít phải + Gây tổn thương thận, xương hoặc dẫn đến ung thư nếu tích lũy vào cơ thể.
7	Cồn 90^0	C_2H_5OH	3.163	Là một hợp chất hữu cơ nằm trong dãy đồng đẳng của alcohol, dễ cháy, không màu.	Etanol là các chất dễ cháy và dễ dàng bắt lửa.
8	Kẽm hydro photphat	$Zn(H_2PO_4)_2$	1.144	Được sử dụng làm lớp phủ chống ăn mòn trên bề mặt kim loại. Sử dụng trong quá trình mạ điện hoặc sơn lót.	Không có độc tính cao như nhiều kim loại nặng khác, song có thể gây thiếu máu, gây hại cho tế bào
9	Kẽm nitrat	$Zn(NO_3)_2$	1.310	- Tinh thể không màu, chảy nước - Chất oxi hóa, nổ khi đun nóng - Điểm bắt lửa: không bắt lửa	Không có độc tính cao như nhiều kim loại nặng khác, song có thể gây thiếu máu, gây hại cho tế bào
10	Kẽm oxit	ZnO	600	Chất bột màu trắng	Bụi gây ảnh hưởng đường hô hấp.

TT	Hóa chất	Công thức	Nhu cầu sử dụng (tấn/năm)	Đặc tính	
				Đặc tính lý, hoá học	***Độc tính***
11	Chì nitrat	$Pb(NO_3)_2$	13,9	- Hợp chất này thường tồn tại dưới dạng tinh thể không màu hoặc bột màu trắng. Tan trong nước.	- Có tính độc, hít phải gây kích thích đường hộ hấp, nếu nuốt phải có thể dẫn đến ngộ độc chì. Khi tiếp xúc với da trong thời gian dài sẽ gây bỏng và viêm loét da. - Là chất độc, có thể gây ung thư (nhóm 2A).
III	***Các sản phẩm thuốc nổ***				
1	Thuốc nổ nhũ tương năng lượng cao		18.000 tấn gồm cả thuốc nổ ANFO	Có thành phần cơ bản gồm các muối gốc nitrat và hỗn hợp dầu nhất thể hóa.	Không chứa NG, TNT và không gây đau đầu. Thuốc nổ có độ nhạy nổ thấp, an toàn khi bảo quản, vận chuyển và sử dụng
2	Thuốc nổ TNT	2,4,6 trinitrotoluen	3.000 tấn	Là một chất nổ mạnh	Sản phẩm độc hại với con người và khi tiếp xúc với da có thể làm da bị kích thích làm, chuyển sang màu vàng

TT	Hóa chất	Công thức	Nhu cầu sử dụng (tấn/năm)	Đặc tính	
				Đặc tính lý, hoá học	***Độc tính***
3	Thuốc nổ ANFO		18.000 tấn gồm TNNT	Có thành phần cơ bản là amonnitrat dạng hạt xốp và dầu diezen. Dùng trong khai thác lộ thiên và khai thác đá	Có độ nhạy thấp, phải dùng chất nổ mồi, ví dụ TNT hoặc thuốc nổ nhũ tương… để kích hoạt nổ

Dựa trên tính chất vật lý, đặc tính nguy hại của các nguyên liệu hóa chất cùng với mặt bằng bố trí các hạng mục công trình, kết quả đánh giá nguy cơ xảy ra sự cố hóa chất tại các công đoạn sản xuất chính tại Nhà máy như sau:

Bảng 3.2. Nguy cơ xảy ra sự cố hóa chất tại các vị trí

TT	***Vị trí***	***Hoạt động***	***Nguy cơ sự cố***	***Nguyên nhân sự cố***	***Hậu quả sự cố***
1	***Dây chuyền sản xuất thuốc nổ nhũ tương***	Công đoạn hòa tan nguyên liệu	Tràn đổ NH_4NO_3, $NaNO_3$	- Bể chứa, van, đường ống bị hỏng, thủng mối hàn hoặc gioăng bích bị hở, hỏng thiết bị báo mức, định kỳ không kiểm tra bảo dưỡng thiết bị... - Bị tác động từ các sự cố ở nơi khác.	- Ảnh hưởng đến sức khỏe công nhân - Hư hỏng thiết bị - Gây ô nhiễm môi trường - Ảnh hưởng đến hoạt động của các xưởng
		Phối trộn dung dịch nitrat với hỗn hợp dầu parafin, sáp , chất nhũ hóa	Nổ, nứt, vỡ thiết bị phối trộn, tràn đổ, rò rỉ hóa chất	- Các mối nối, mối hàn, mặt bích lâu ngày bị xì, hở, các bơm, roăng đệm, ống lót thủy tinh bị lão hóa, xuống cấp gây bục, hở van, đường ống - Cháy nổ do các phản ứng sinh nhiệt	- Gây thiệt hại về tài sản; - Gây thương vong - Ảnh hưởng đến hoạt động của nhà máy và khu vực dân cư xung quanh

TT	Vị trí	Hoạt động	Nguy cơ sự cố	Nguyên nhân sự cố	Hậu quả sự cố
		Chuyển nhũ tương không nhạy nổ thành thuốc nổ	-Tràn đổ, rò rỉ hóa chất -Nổ hỗn hợp trong thiết bị phối trộn	- Thiết bị, mối nối, van, đường ống bị ăn mòn do tiếp xúc với hóa chất trong thời gian dài - Lỗi kỹ thuật thiết bị - Bị tác động từ các sự cố ở nơi khác.	- Gây thiệt hại về tài sản; - Gây thương vong - Ảnh hưởng đến hoạt động của nhà máy và khu vực dân cư xung quanh
2.	***Dây chuyền sản xuất thuốc nổ TNT***	Nitro hóa và tinh chế thuốc nổ TNT	- Tràn đổ, rò rỉ TNT - Cháy nổ	- Lỗi vận hành - Chập cháy điện - Lỗi kỹ thuật của thiết bị: Thiết bị bị ăn mòn, không kiểm tra, bảo dưỡng thường xuyên - Nổ TNT do các nguồn nhiệt phát sinh khác, do ma sát… - Lỗi vận hành	- Gây thiệt hại về tài sản; - Gây thương vong - Ảnh hưởng đến hoạt động của nhà máy và khu vực dân cư xung quanh - Gây ô nhiễm môi trường - Ảnh hưởng an ninh địa bàn
		Tràn đổ hóa chất nguyên liệu	- Tràn đổ, rò rỉ hỗn hợp nguyên liệu, bán thành phẩm - Cháy nổ	- Các mối nối, mối hàn, mặt bích lâu ngày bị xì, hở - Thiết bị bị ăn mòn do tiếp xúc với hóa chất trong thời gian dài - Lỗi vận hành - Các nguyên nhân gây kích nổ hỗn hợp	- Gây thiệt hại về tài sản; - Gây thương vong - Ảnh hưởng đến hoạt động của nhà máy và khu vực xung quanh - Ảnh hưởng an ninh địa bàn

TT	Vị trí	Hoạt động	Nguy cơ sự cố	Nguyên nhân sự cố	Hậu quả sự cố
				- Gặp nguồn nhiệt khác hoặc vượt ngưỡng giới hạn cháy	
3.	***Dây chuyền sản xuất mồi nổ***	Hong sấy Pentrit, Hexogen, TNT, thuốc nổ thu hồi	- Tràn đổ nguyên liệu - Cháy nổ	- Lỗi vận hành - Lỗi kỹ thuật của thiết bị - Các nguyên nhân gây kích nổ nguyên liệu thuốc nổ - Gặp nguồn nhiệt khác hoặc vượt ngưỡng giới hạn cháy	- Gây thiệt hại về tài sản; - Gây thương vong - Ảnh hưởng đến hoạt động của nhà máy và khu vực xung quanh - Ảnh hưởng an ninh địa bàn
		Nấu, đúc thuốc nổ vào vỏ, bao gói	- Nổ thiết bị phản ứng - Tràn đổ, nguyên liệu, hỗn hợp thuốc nổ	- Lỗi vận hành - Lỗi kỹ thuật của thiết bị - Các nguyên nhân gây kích nổ nguyên liệu thuốc nổ - Gặp nguồn nhiệt khác hoặc vượt ngưỡng giới hạn cháy	- Gây thiệt hại về tài sản; - Gây thương vong - Ảnh hưởng đến hoạt động của nhà máy và khu vực xung quanh - Ảnh hưởng an ninh địa bàn

Dựa trên cơ sở phân tích về tính chất vật lý, đặc tính nguy hại của các nguyên liệu hóa chất được sử dụng tại bảng 3.1 và 3.2, cùng với cách bố trí mặt bằng của các hạng mục công trình trong nhà máy, luận văn đã chỉ ra những nguy cơ tiềm ẩn dẫn đến sự cố hóa chất tại các công đoạn sản xuất. Từ đây, có thể thấy rằng khi sự cố xảy ra, một trong những mối đe dọa lớn đối với môi trường là nguy cơ ô nhiễm kim loại nặng vào đất, khi sự cố hóa chất không được kiểm soát kịp thời. Ô nhiễm này không chỉ đe dọa nghiêm trọng đến chất lượng đất, mà còn có thể gây ra những hậu quả lâu dài đối với hệ sinh thái xung quanh, nguồn nước ngầm và sức khỏe cộng đồng. Chính vì vậy, việc nghiên cứu quy trình xử lý kim loại nặng là một yêu cầu cấp thiết nhằm ứng phó hiệu quả với các tình huống sự cố hóa chất độc hại. Trong đó, ba kim loại được lựa chọn để tập trung nghiên cứu là chì (Pb), cadimi (Cd) và kẽm (Zn), bởi đây là những nguyên tố điển hình xuất hiện trong các quá trình sản xuất, có độc tính cao, khả năng tích lũy sinh học lớn và khả năng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nếu không được kiểm soát chặt chẽ. Những đặc tính này khiến chúng trở thành ưu tiên hàng đầu trong việc nghiên cứu các biện pháp ứng phó và xử lý khi xảy ra sự cố.

3.2. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ HIỆN TRẠNG Ô NHIỄM ĐẤT TẠI NHÀ MÁY

3.2.1. Tính chất cơ lý của đất Nhà máy

Kết quả phân tích (Bảng 3.3) cho thấy: không có sự biến động lớn về tính chất cơ lý của các mẫu đất được lấy trong phạm vi nhà máy. Khối lượng riêng dao động trong khoảng 2,19 - 2,93 g/ cm^3, giới hạn chảy trong khoảng 27,1- 27,7 Wc%; hệ số nén lún dao động trong khoảng 0,029-0,035 (10^{-5} Pa^{-1}). Đất thuộc loại đất cát pha lẫn sạn sỏi, tỷ lệ bụi và sét ở mức thấp, với tỷ lệ sét từ 10,7 - 13,7%. Đất có độ chua trung bình (pH = 5,71 - 5,96).

Kết quả xác định tính chất cơ lý của đất Nhà máy Z113 được trình bày trong Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Kết quả xác định thành phần cấp hạt của đất Nhà máy

STT	Ký hiệu mẫu	Thành phần cấp hạt (%)												Phân loại đất
		Cuội		Sạn sỏi		Cát					Bụi		Sét	
		>20	20	10	5	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,01	< 0,005	
			10	5	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,01	0,005		
1	Z113- Đ1			8,6	14,0	7,3	12,0	11,0	11,5	5,5	12,9	5,0	12,1	Cát pha lẫn sạn sỏi
2	Z113- Đ2			9,0	14,1	8,0	12,1	11,7	11,7	5,5	11,2	5,4	11,3	Cát pha lẫn sạn sỏi
3	Z113- Đ3			8,1	13,5	7,7	12,3	11,6	11,1	5,3	11,8	4,9	13,7	Cát pha lẫn sạn sỏi
4	Z113- Đ4			8,1	14,0	7,5	12,6	11,6	11,6	6,0	12,4	4,5	11,7	Cát pha lẫn sạn sỏi
5	Z113- Đ5			8,1	13,8	7,7	12,8	11,2	11,0	5,9	11,8	5,0	12,8	Cát pha lẫn sạn sỏi
6	Z113- Đ6			9,0	14,0	7,9	12,7	11,3	11,8	5,7	11,8	5,2	10,7	Cát pha lẫn sạn sỏi
7	Z113- Đ7			8,7	14,0	7,2	12,3	11,6	11,5	6,0	11,9	5,1	11,7	Cát pha lẫn sạn sỏi

STT	Ký hiệu mẫu	Thành phần cấp hạt (%)												Phân loại đất
		Cuội		Sạn sỏi		Cát					Bụi		Sét	
		>20	20	10	5	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,01	< 0,005	
			10	5	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,01	0,005		
8	Z113- Đ8			8,5	14,0	7,5	12,5	11,5	11,5	5,5	12,0	5,0	12,0	Cát pha lẫn sạn sỏi
9	Z113- Đ9			8,7	14,0	7,1	12,1	11,0	11,3	6,0	12,9	4,9	11,9	Cát pha lẫn sạn sỏi
10	Z113- Đ10			8,0	13,5	7,6	12,4	11,1	11,7	5,8	11,9	5,4	12,5	Cát pha lẫn sạn sỏi

Bảng 3.4. Kết quả xác định các thông số cơ lý của đất Nhà máy

STT	Ký hiệu mẫu	pH	Độ ẩm	Khối lượng riêng	Giới hạn chảy	Giới hạn dẻo	Chỉ số dẻo	Độ sệt	Hệ số nén lún a_{1-2} (10^{-5} Pa^{-1})
			(%)	g/ cm^3	Wc%	Wd%	Ip%	B	
1	Z113- Đ1	5,92	18,0	2,76	27,5	20,9	6,2	0,09	0,032
2	Z113- Đ2	5,84	15,2	2,73	27,7	20,6	7,3	0,09	0,031
3	Z113- Đ3	5,89	20,2	2,75	27,7	20,1	7,1	0,09	0,033
4	Z113- Đ4	5,71	18,4	2,73	27,1	20,9	7,2	0,10	0,034
5	Z113- Đ5	5,96	17,3	2,76	27,3	20,5	7,1	0,07	0,030

STT	Ký hiệu mẫu	pH	Độ ẩm	Khối lượng riêng	Giới hạn chảy	Giới hạn dẻo	Chỉ số dẻo	Độ sệt	Hệ số nén lún a_{1-2} (10^{-5} Pa^{-1})
			(%)	g/ cm^3	Wc%	Wd%	Ip%	B	
6	Z113- Đ6	5,83	19,7	2,69	27,1	20,4	6,2	0,09	0,029
7	Z113- Đ7	5,78	18,4	2,68	27,2	20,0	6,3	0,08	0,032
8	Z113- Đ8	5,91	21,4	2,70	27,2	20,4	6,8	0,09	0,035
9	Z113- Đ9	5,93	18,8	2,68	27,2	20,4	6,6	0,09	0,031
10	Z113- Đ10	5,85	20,2	2,67	27,3	20,1	6,0	0,08	0,033
Trung bình		**5,862**	**18,76**	**2,715**	**27,33**	**20,43**	**6,68**	**0,087**	**0,032**

3.2.2. Tình hình ô nhiễm kim loại nặng trong đất tại Nhà máy

Kết quả nghiên cứu ô nhiễm kim loại nặng trong đất tại Nhà máy được trình bày trên Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Kết quả phân tích kim loại nặng trong đất tại khu vực Nhà máy

Ký hiệu mẫu	***Kết quả (mg/kg đất khô)***		
	Cd	Pb	Zn
Z113-Đ1	0,68	33,25	68,30
Z113-Đ2	0,75	34,81	65,18
Z113-Đ3	0,83	32,72	73,46
Z113-Đ4	0,69	32,56	73,92
Z113-Đ5	0,74	30,22	64,27
Z113-Đ6	0,72	34,81	62,19
Z113-Đ7	0,71	34,10	63,27
Z113-Đ8	0,63	33,65	77,22
Z113-Đ9	0,60	30,26	63,11
Z113-Đ10	0,75	32,74	77,83
Trung bình	0,71	32,91	68,88
QCVN 03-MT:2015/BTNMT (Đất công nghiệp)	***10***	***300***	***300***

Kết quả phân tích cho thấy: hàm lượng các kim loại nặng Cd, Pb, Zn, đều thấp hơn giá trị cho phép theo QCVN 03 - MT: 2015/BTNMT đối với đất công nghiệp. Hàm lượng Cd dao động trong khoảng 0,60 - 0,83 mg/kg đất khô (nhỏ hơn 10 mg/kg). Hàm lượng Pb dao động trong khoảng 30,22 - 34,81 mg/kg đất khô (nhỏ hơn 300 mg/kg). Hàm lượng Zn dao động trong khoảng 62,19 - 77,83 mg/kg đất khô (nhỏ hơn 300 mg/kg). Như vậy đất tại nhà máy Z113 có giá trị các chỉ tiêu kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) nằm trong giới hạn cho phép. 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, sơn, mạ chi tiết. Tuy nhiên, hiện tại, các nguồn thải từ các công đoạn sản xuất này đang được kiểm soát tốt: nước thải mạ và xử lý bề mặt được thu gom, xử lý triệt để, điều kiện môi trường làm việc đảm bảo để không phát tán ra xung quanh.

3.3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU CÁC ĐIỀU KIỆN CÔNG NGHỆ XỬ LÝ ĐẤT NHIỄM KIM LOẠI NẶNG

3.3.1. Lựa chọn giải pháp xử lý đất nhiễm

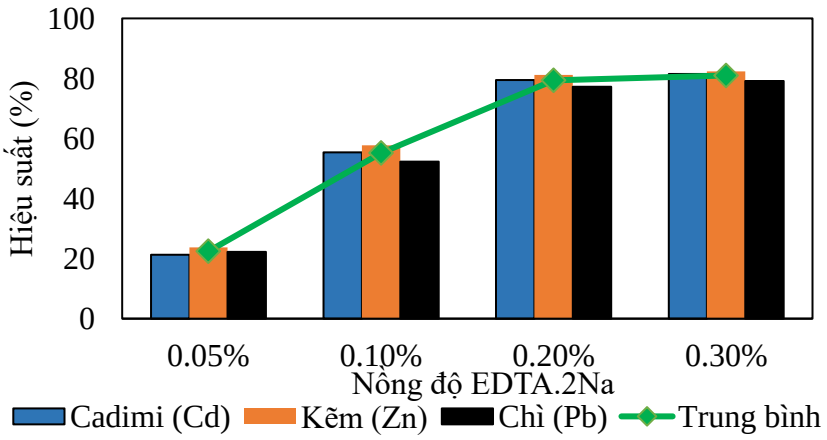
Để ứng phó các sự cố hóa chất, cần thực hiện các giải pháp xử lý nhanh chóng và triệt để. Do vậy, một hệ thống xử lý có tính cơ động cao, vận hành đơn giản, thuận tiện, tiết kiệm chi phí là rất phù hợp và cần thiết nhằm dự phòng cho các tình huống sự cố hóa chất có thể xảy ra ở các nhà máy quốc phòng.

Từ kết quả nghiên cứu tổng quan, công trình nghiên cứu trước đó của tác giả [55], qua quá trình tìm hiểu, phân tích, đánh giá các công nghệ xử lý đã được áp dụng tại các khu vực đất nhiễm trong nước và trên thế giới đem lại hiệu quả xử lý cao. Luận văn lựa chọn giải pháp rửa đất sử dụng dung môi EDTA.2Na để phục hồi đất nhiễm các kim loại nặng (đánh giá trên ba kim loại Pb, Cd, Zn).

3.3.2.Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất

Bảng 3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ EDTA.2Na đến hiệu suất xử lý

STT	Thông số	Hàm lượng ban đầu (mg/kg)	Hiệu suất xử lý (%)			
			1 lần 0,05%	1 lần 0,1%	1 lần 0,2%	1 lần 0,3%
1	Cadimi (Cd)	30,07	21,24	55,38	79,52	81,45
2	Kẽm (Zn)	551,96	23,78	57,74	81,19	82,37
3	Chì (Pb)	526,02	22,26	52,24	77,24	79,14
Trung bình			**22,43**	**55,12**	**79,32**	**80,99**



Hình 3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung môi rửa đất

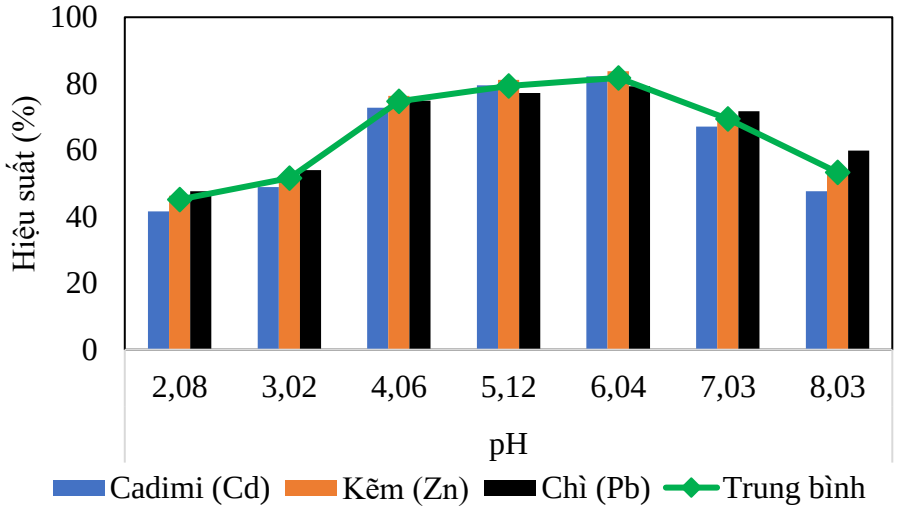
Theo Bảng 3.6 và Hình 3.1, khi nồng độ EDTA.2Na tăng thì hiệu suất rửa đất hay hiệu suất xử lý kim loại cũng tăng theo. Hiệu suất xử lý tăng mạnh khi tăng nồng độ EDTA.2Na từ 0,05% đến 0,2%. Từ 0,2% đến 0,3%, hiệu suất xử lý trung bình chênh lệch không đáng kể (1,78%). Như vậy, để hạn chế việc tiêu tốn hóa chất, dung môi EDTA.2Na 0,2% là lựa chọn phù hợp với công nghệ rửa đất nhằm xử lý kim loại nặng (Pb, Cd, Zn). Tuy nhiên, do hiệu suất xử lý tại điều kiện khuấy trộn 1 lần 60 phút chưa cho hiệu suất xử lý cao nên cần tiến hành khảo sát đánh giá hiệu suất xử lý với thời gian và số lần khuấy trộn để lựa chọn được điều kiện phù hợp với công nghệ.

3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Bảng 3.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý

STT	Thông số	Hàm lượng ban đầu (mg/kg)	Hiệu suất xử lý tại các giá trị pH						
			2,08	**3,02**	**4,06**	**5,12**	**6,04**	**7,03**	**8,03**
1	Cadimi	30,07	41,64	48,95	72,78	79,52	82,26	67,12	47,64
2	Kẽm	551,96	46,27	51,87	76,37	81,19	83,79	69,46	52,57
3	Chì	526,02	47,64	53,97	74,86	77,24	79,24	71,76	59,89
Trung bình			**45,18**	**51,60**	**74,67**	**79,32**	**81,76**	**69,45**	**53,37**

Ghi chú: Tại pH = 5,12 là pH của hệ dung dịch sau khi thêm dung môi xử lý EDTA.2Na 0,2%, không cho thêm hóa chất điều chỉnh pH.



Hình 3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Từ bảng 3.7 và hình 3.2 cho thấy, khoảng pH từ 4-6 cho hiệu suất xử lý tốt hơn các khoảng pH khác, với hiệu suất trung bình là trên 74%. Hiệu suất đạt cao nhất tại pH = 6,04. Hiệu suất tại pH = 5,12 là pH của hệ dung dịch rửa đất không thêm các hóa chất điều chỉnh pH, ít hơn 2,42% so với pH = 6. Khoảng pH 2-3, hiệu suất xử lý thấp, do ở khoảng pH này, các muối kim loại nặng hòa tan tốt, giải phóng nhiều ion kim loại, nhưng EDTA tồn tại ở dạng H_4EDTA và H_3EDTA^-, khả năng kết hợp với các ion kim loại để tạo ra phản ứng chelate tương đối hạn chế. tại pH 4-6, khả năng hòa tan của các muối kim loại vẫn tốt, tạo ra nhiều ion kim loại, EDTA tồn tại ở dạng H_2EDTA^{2-}, đây là điều kiện rất thích hợp để tạo ra phức chelate. Điều đó được thể hiện ở hiệu suất xử lý tại khoảng pH này là tốt hơn cả. Từ pH 7-8, hiệu suất xử lý giảm nhanh do các kim loại bị kết tủa hydroxit ở môi trường kiềm. Lúc này, các ion kim loại xảy ra sự cạnh tranh giữa tạo phức chelate và kết tủa và dẫn đến hiệu suất xử lý giảm dần khi tăng dần pH ở môi trường kiềm.

Ngoài ra, 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 thường có sẵn trong thành phần của nền đất như Ca, Mg... Các cation của kim loại Pb, Zn, Cd tạo phức với EDTA tốt ở điều kiện pH axit nhẹ (4-6). Trong khi ở điều kiện pH này, EDTA hầu như không tạo phức với các cation của Ca, Mg…Vì vậy, khoảng pH = 4 ÷ 6 là phù hợp để tiến hành xử lý đất nhiễm các kim loại Pb, Zn, Cd. Trong khuôn khổ nghiên cứu này, luận văn lựa chọn sử dụng pH sẵn có của hệ dung dịch rửa đất bởi hiệu suất xử lý tốt, không cần sử dụng thêm các hóa chất để điều chỉnh pH giúp cho quá trình áp dụng trong thực tế đơn giản hơn và giảm chi phí xử lý.

3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất tới hiệu quả xử lý

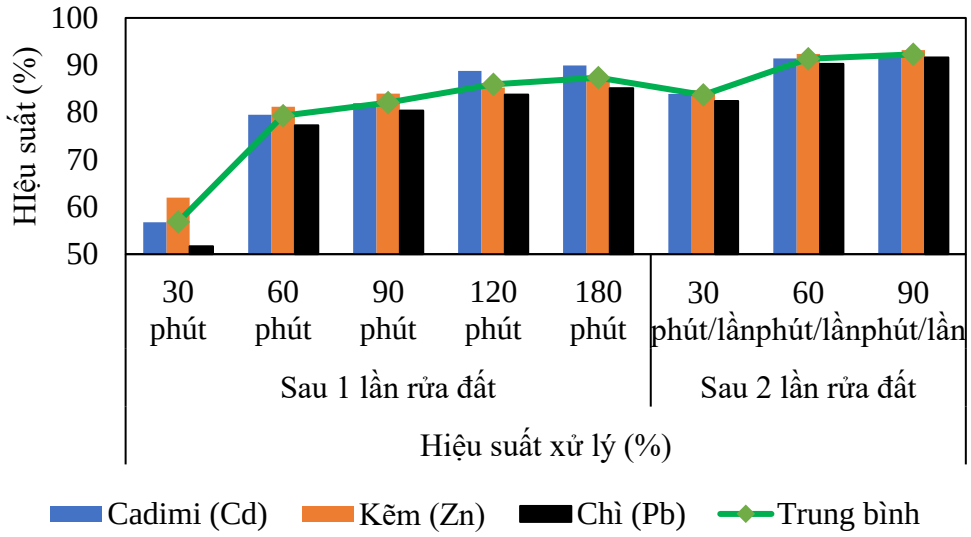
Luận văn đã tiến hành các khảo sát để đánh giá hiệu suất xử lý đất bằng dung dịch rửa đất EDTA.2Na theo thời gian khuấy trộn và số lần rửa đất. Với đặc thù nghiên cứu công nghệ rửa đất xử lý đất nhiễm kim loại nặng, phục vụ ứng phó sự cố hóa chất độc, vì vậy, thời gian công đoạn rửa đất nói riêng hay thời gian của toàn độ

quy trình không được kéo dài. Luận văn tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian rửa đất tới hiệu quả xử lý, khảo sát trên các mốc thời gian từ 30 phút đến 180 phút, trong một đến hai lần tiến hành.

Kết quả được kế thừa và so sánh từ nghiên cứu rửa đất tại mốc 60 phút, 90 phút và 120 phút sau 1 lần rửa đất và sau 2 lần rửa đất tại 60 phút/lần và tiến hành nghiên cứu thêm ở các mốc thời gian 30 phút, 180 phút sau 1 lần rửa đất và 30 phút/lần; 90 phút/lần sau 2 lần rửa đất thể hiện ở Bảng 3.8 sau:

Bảng 3.8. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất

TT	Thông số	Hàm lượng ban đầu (mg/kg)	Hiệu suất xử lý (%)							
			Sau 1 lần rửa đất					Sau 2 lần rửa đất		
			30 phút	60 phút	90 phút	120 phút	180 phút	30 phút/lần	60 phút/lần	90 phút/lần
1	Cadimi (Cd)	30,07	56,78	79,52*	81,93*	88,75*	89,91	83,93	91,40*	92,03
2	Kẽm (Zn)	551,96	61,98	81,19*	83,95*	85,27*	87,06	84,73	92,34*	93,16
3	Chì (Pb)	526,02	51,65	77,24*	80,37*	83,79*	85,15	82,41	90,24*	91,65
Trung bình			**56,80**	**79,32**	**82,08**	**85,94**	**87,37**	**83,69**	**91,33**	**92,28**



Hình 3.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất

** Kết quả được trích dẫn từ nghiên cứu của học viên [55]*

Từ biểu đồ hình 3.3, khi tăng thời gian và số lần rửa đất, hiệu suất xử lý cũng tăng dần theo. Nếu rửa đất một lần, hiệu suất tăng nhanh trong thời gian từ 30-120 phút. Từ 120-180 phút, hiệu suất xử lý tăng nhẹ không đáng kể, cho thấy khả năng hệ đã gần đạt mức bão hòa. Nếu rửa đất hai lần, hiệu suất tăng nhanh trong thời gian từ 60-120 phút. Từ 120-180 phút, hiệu suất xử lý tăng nhẹ không đáng kể, cho thấy khả năng hệ đã gần đạt mức bão hòa. Trên biểu đồ và số liệu thực tế đã thể hiện trực quan, ở cùng một thời gian rửa đất, việc rửa đất hai lần cho hiệu suất xử lý tốt hơn so với rửa đất một lần.

Điều này có thể lý giải như sau: thời gian khuấy trộn tăng sẽ giúp tăng thời gian tiếp xúc giữa dung môi rửa đất và các thành phần ô nhiễm, tăng cường phản ứng chelate hóa, tạo phức kim loại-EDTA lôi kéo các kim loại nặng ra khỏi kết cấu đất, tăng khả năng hòa tan chúng vào dung dịch rửa giải.

Việc rửa đất hai lần trong thời gian 180 phút (90 phút/lần) có hiệu suất cao hơn không đáng kể so 120 phút (60 phút/lần) nhưng sẽ tiêu tốn nhiều thời gian vận hành hơn. Với mục tiêu ứng phó sự cố môi trường, trên cơ sở nền đất và nồng độ ô nhiễm giả định trên mẫu giả, luận văn quyết định lựa chọn thời gian và số lần của công đoạn rửa đất như sau: Rửa đất hai lần trong thời gian 120 phút (60 phút/1 lần).

3.3.5. Đánh giá quá trình xử lý sau rửa đất

3.3.5.1. Lựa chọn các điều kiện phù hợp với xử lý nước thải sau rửa đất

a. Công đoạn kết tủa- các phức kim loại:

Nước thải sau công đoạn rửa đất bằng EDTA.2Na 0,2% sẽ tồn tại các kim loại ở dạng phức chelate. Để kết tủa các kim loại này, cần giải phóng chúng ra khỏi phức chất. Mỗi phức kim loại đều có hằng số bền khác nhau, tuy nhiên hằng số bền của của phức Pb-EDTA, Cd-EDTA hay Zn-EDTA đều khá cao. (Pb^{2+} là $1,1.10^{18}$, Cd^{2+} là $2,9.10^{16}$, Zn^{2+} là $3,2.10^{16}$). Tại pH =1-2, các phức sẽ bị phân ly giải phóng các ion kim loại.

Tiếp theo các ion kim loại sẽ được kết tủa ở dạng hydroxit bằng cách sử dụng các dung dịch kiềm mạnh. Luận văn lựa chọn dung dịch nước vôi trong $Ca(OH)_2$ 5% là hóa chất dùng cho công đoạn này.

Để tăng hiệu suất tách các kết tủa, cần kết hợp quá trình kết tủa với keo tụ, tạo bông. Trong đó, PAC có nhiều ưu điểm như hiệu quả lắng cao, thời gian keo tụ nhanh, và quan trọng là ít làm biến động pH của nước.

b. Công đoạn lọc hấp phụ

Giải pháp lọc hấp phụ nhằm tăng hiệu quả tách các kim loại ra khỏi nước thải sau rửa đất. Vật liệu hấp phụ được lựa chọn là than hoạt tính và vật liệu lọc đa năng ODM.

3.3.5.2. Xác định hàm lượng kim loại nặng sau quá trình xử lý nước thải

Trên cơ sở, các điều kiện đã lựa chọn cho công đoạn xử lý sau rửa đất, luận văn tiến hành xác định hàm lượng kim loại nặng trong nước thải đầu ra. Kết quả được trình bày như sau:

Bảng 3.9. Xác định hiệu suất xử lý nước thải sau rửa đất

	Hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải (mg/l)		
	Cadimi (Cd)	**Kẽm (Zn)**	**Chì (Pb)**
Hàm lượng sau quá trình xử lý nước thải	0,08	2,18	0,31
QCVN 40:2025/BTNMT	≤ 0,1	≤ 5,0	≤ 0,5

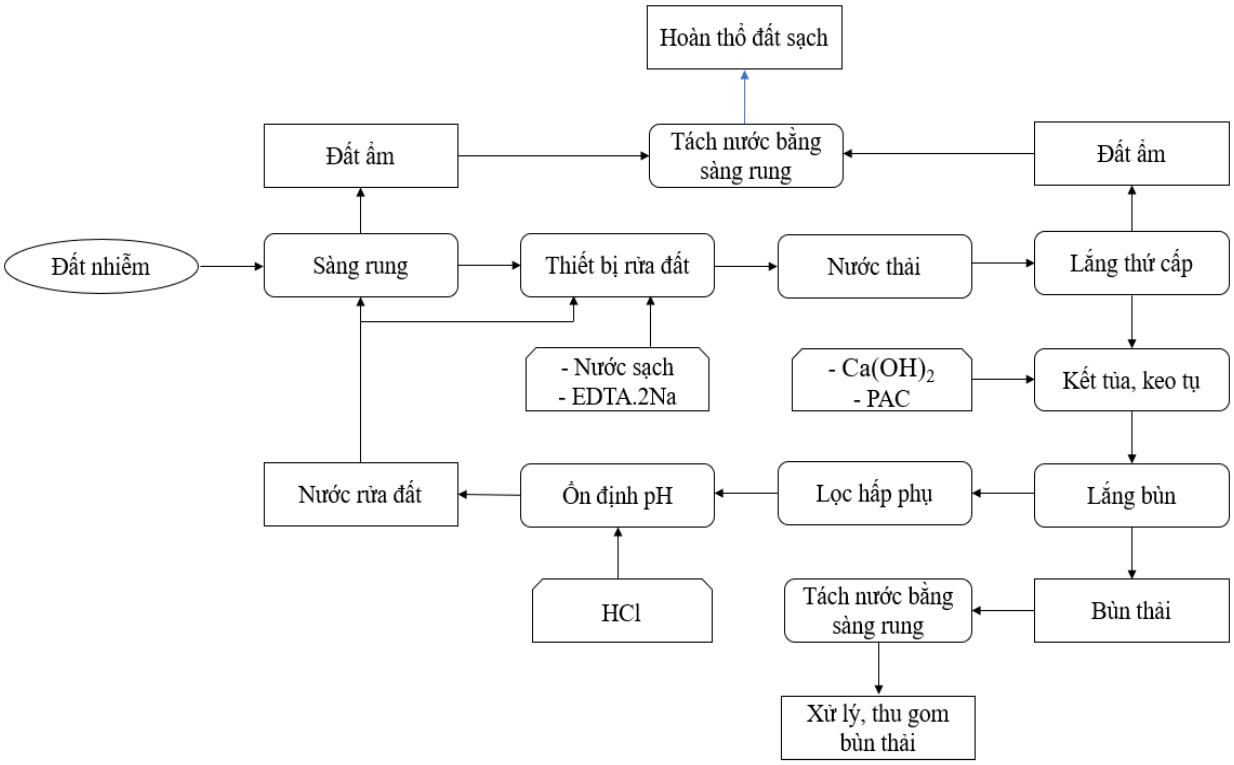
Bảng 3.9 đã trình bày kết quả xác định hiệu quả xử lý nước thải sau quá trình rửa đất bằng phương pháp kết tủa-keo tụ kết hợp lọc hấp phụ theo các điều kiện luận văn đã lựa chọn. Kết quả cho thấy, hàm lượng các kim loại nặng sau qúa trình xử lý nước thải đạt yêu cầu theo QCVN 40:2025/BTNMT.

3.4. XÂY DỰNG QUY TRÌNH XỬ LÝ ĐẤT Ô NHIỄM KIM LOẠI NẶNG (Cd, Pb, Zn) ÁP DỤNG CHO ỨNG PHÓ SỰ CỐ MÔI TRƯỜNG

3.4.1. Quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn)

Với giải pháp cùng với các điều kiện đã nghiên cứu, luận văn tiến hành đề xuất quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) và tính toán thông số của hệ thống xử lý đất nhiễm trước khi tiến hành thiết kế chi tiết, chế tạo. Với quy mô giả định là 50kg đất/mẻ, thời gian mỗi mẻ không quá 5 giờ. Cần phải lưu ý rằng, luận văn trình bày những nghiên cứu trên mẫu đất ô nhiễm giả định, tùy thuộc vào các tình huống cụ thể như nồng độ ô nhiễm khi xảy ra sự cố ở mức rất cao (so với mẫu

giả định) của luận văn hay yêu cầu về thời gian ứng phó sự cố cấp bách hơn, có thể thay đổi một số điều kiện trong công nghệ để phù hợp.



Hình 3.4. Sơ đồ quy trình xử lý đất nhiễm kim loại nặng (Pb, Cd, Zn) áp dụng cho ứng phó sự cố môi trường

Mô tả quy trình:

- Bước 1: Đất nhiễm hóa chất độc hại được cô lập, xúc lên và đưa vào thiết bị sàng rung để loại bỏ đá sỏi to. Tiến hành sàng khô để tách đá sỏi to ra khỏi đất, sau đó sàng ướt bằng dung môi rửa đất để làm sạch đá sỏi.

- Bước 2: Nạp thể tích nước máy bằng 1/2 thể tích bể, bật cánh khuấy quay với tốc độ phù hợp với đặc điểm đất đưa vào. Chuyển toàn bộ đất nhiễm sang thiết bị rửa đất. Tiến hành xác định pH của hệ dung dịch (sử dụng giấy đo pH hoặc thiết bị đo pH tự động).

Nếu đất nhiễm axit, (pH < 5) thì chưa cần cho hóa chất rửa đất (EDTA.2Na) vào mà tiếp tục khuấy trộn hỗn hợp đất và nước. Các axit trong đất sẽ đóng vai trò như dung môi hòa tan các kim loại, lôi kéo chúng ra khỏi đất. Sau đó, thêm NaOH vào thiết bị rửa đất để đưa pH hệ dung dịch lên pH = 5÷6,5.

Nếu đất bị nhiễm bazo, (pH > 6,5) thì sử dụng axit HCl để đưa pH về khoảng pH = 5÷6,5.

- Bước 3: Nạp hóa chất rửa đất EDTA.2Na vào thiết bị, tính toán để hàm lượng dung môi rửa đất là 0,2%. Lúc này pH của hệ đất-nước sẽ giảm xuống trong khoảng pH = 4÷6.

Thời gian công đoạn rửa đất là 60 phút/mẻ. Tùy thuộc vào nồng độ ô nhiễm kim loại nặng ban đầu, có thể quyết định rửa bao nhiêu lần. Với nồng độ ô nhiễm tương ứng với mẫu giả định của luận văn thì sử dụng hai lần rửa đất.

Sau khi rửa đất xong, tắt máy khuấy và để yên 15 phút đợi cho đất sạch lắng xuống đáy thiết bị

- Bước 4: Bơm nước thải sang bể lắng thứ cấp. Quá trình lắng trong khỏang 15-20 phút, đến khi quan sát thấy phần nước đã tương đối trong. Các thành phần đất sạch sẽ lắng xuống đáy bể, phần nước trong phía trên tiếp tục được bơm sang bể xử lý nước thải sau rửa đất. Tại đây sẽ tiến hành công đoạn kết tủa-keo tụ.

+ Đưa HCl 10% vào nước thải sau rửa đất để hạ pH của dung dịch về pH =1÷2 để phân ly các phức kim loại. Thời gian thực hiện quá trình này trong 15 phút. Sau đó, tiếp tục bổ sung dung dịch nước vôi trong $Ca(OH)_2$ 5% để nâng pH của nước trong khoảng 9-11 để kết tủa các kim loại ở dạng hydroxit không tan.

+ Sau đó, đưa hóa chất keo tụ PAC vào hệ dung dịch để giúp keo tụ, lắng toàn bộ các kết tủa, cặn lơ lửng và nhiều thành phần tạp chất ô nhiễm có trong nước thải. Hàm lượng PAC đưa vào khoảng 100g/m^3. Thời gian thực hiện kết tủa – keo tụ khoảng 15 phút.

- Bước 5: Nước thải sau đó được đưa vào bể lắng bùn để đợi lắng toàn bộ bông cặn trong 15 phút, rồi được bơm qua bể lọc hấp phụ nhằm xử lý triệt để các ion kim loại còn lại.

- Bước 6: Tiếp theo, nước sẽ được đưa vào bể điều hòa để ổn định pH, và tuần hoàn trở lại thiết bị rửa đất để sử dụng cho lần mẻ xử lý tiếp theo.

- Phần đất, bùn sau mỗi lần xử lý ở thiết bị rửa đất và bể lắng thứ cấp sẽ được xả đáy rồi bơm đến thiết bị sàng rung nhằm loại bỏ phần nước còn sót lại trước khi

tập kết và hoàn nguyên. Phần bùn thải ở bể xử lý cũng được bơm đến thiết bị sàng rung để cô đặc bùn thải. Nước tách ra được đưa về bể lắng thứ cấp để xử lý.

Sau quá trình xử lý, bùn thải, các vật liệu hấp phụ có hàm lượng kim loại nặng cao cần được thu gom, cô lập và bàn giao cho các đơn vị chuyên môn để xử lý nhằm tránh gây ô nhiễm thứ cấp, đảm bảo môi trường. Nước thải sẽ được tuần hoàn qua các công đoạn và phải đạt tiêu chuẩn hiện hành trước khi xả ra môi trường.

3.4.2. Đề xuất hệ thống xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn)

Dựa trên giải pháp và quy trình trên, hệ thống xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) với quy mô giả định là 50kg đất/mẻ, thời gian mỗi mẻ không quá 5 giờ được đề xuất với các thông số công nghệ chính như sau:

Đề xuất các thông số công nghệ chính:

3.4.2.1. Thiết bị rửa đất

Thiết bị rửa đất được thiết kế dựa trên nguyên lý khuấy trộn đất nhiễm với dung dịch rửa đất (nước pha thêm hóa chất xử lý) nhằm ổn định môi trường (ổn định pH), hòa tan các các chất ô nhiễm từ đất vào dung dịch rửa. Thiết bị có 2 cánh khuấy được thiết kế quay ngược chiều. Một cánh khuấy trung tâm và 1 cánh khuấy lệch. Hai cánh khuấy sẽ cùng hoạt động, sau đó cánh khấy lệch tâm sẽ được tắt trước khi kết thúc thời gian của một lần rửa, chỉ để lại cánh khấy trung tâm hoạt động thêm khoảng 5-10 phút nhằm mục đích tạo vòng xoáy li tâm đưa đất sạch dồn về đáy thiết bị.

- Mỗi mẻ xử lý 50 kg đất với tỷ lệ giữa khối lượng đất (kg) và thể tích dung môi rửa đất (lít) là 1:10.

- Như vậy, thể tích dung môi là V_{dm} = 50 x 10 = 500 lít.

- Khối lượng riêng trung bình của đất tại nhà máy là 2,715 g/cm^3

$V_{đất} = \frac{m}{d} = \frac{50}{2,715}$ = 18,42 lít

- Tổng thể tích cần thiết:

$V_t = V_{đất} + V_{dm}$ = 18,42 + 500 = 518,42 lít

- Để đảm bảo đủ không gian cho quá trình vận hành, khuấy trộn và phản ứng xảy ra trong bể rửa đất, luận văn lựa chọn hệ số an toàn là 1,2 để tính toán thể tích cần thiết của bể:

$V_{bể} = V_t$ x 1,2 = 518,42 x 1,2 = 622,1 lít

3.4.2.2. Bể lắng thứ cấp

Bể lắng thứ cấp có vai trò tiếp nhận phần nước thải được chuyển từ thiết bị rửa đất sang, thực hiện quá trình lắng trọng lực để thu phần đất sạch. Nước thải được bơm sang bể này theo 2 đợt. Do vậy yêu cầu về thể tích hiệu dụng của bể này nhỏ hơn thể tích thiết bị rửa đất. Các thông số công nghệ được tính toán, lựa chọn như sau:

- Số lượng: 01

- Lượng nước thải từ bể rửa đất khoảng 500 lít trong 2 đợt, như vậy mỗi đợt khoảng 250 lít. Thể tích hiệu dụng cần thiết của bể lắng thứ cấp (với hệ số an toàn thiết kế là 1,2) là: V_{bl} = 250 x 1,2 = 300 lít.

3.4.2.3. Bể kết tủa kim loại và keo tụ

Bể này tiếp nhận toàn bộ nước từ bể lắng đứng theo mỗi đợt bơm nên cần thiết kế thể tích hai bể này tương đương nhau. Các thông số công nghệ được tính toán, lựa chọn như sau:

- Số lượng: 01

- Thể tích nhận nước theo mỗi đợt khoảng 250 lít.

3.4.2.4. Bể lắng bùn

Bể này tiếp nhận toàn bộ nước từ bể kết tủa kim loại và keo tụ theo mỗi đợt bơm nên cần thiết kế thể tích hai bể này tương đương nhau. Các thông số công nghệ được tính toán, lựa chọn như sau:

- Số lượng: 01

- Thể tích nhận nước theo mỗi đợt khoảng 250 lít.

3.4.2.5. Bể lọc hấp phụ

Bể được tính toán thiết kế nhằm đáp ứng công suất lọc nước (Q_5) 2m^3/giờ. Các thông số công nghệ được tính toán, lựa chọn như sau:

- Số lượng: 01

- Sử dụng các lớp lọc như sau:

+ Chiều cao lớp vật liệu lọc: 0,6 m bao gồm các lớp lọc với độ dày 0,08m/1 lớp (xiphong, cát vàng, cát thạch anh) và 0,16 m/lớp (Lớp than hoạt tính và lớp ODM), mỗi lớp được phân cách bằng lưới lọc HD-PE có kích thước lỗ lưới 150 lỗ/cm^2.

+ Lựa chọn than hoạt tính có kích thước hạt 2,38-4,75mm, diện tích bề mặt 1.800-2.000 m^2/g. Lựa chọn vật liệu ODM có kích thước hạt 0,8-2mm, diện tích bề mặt 120-180 m^2/g.

Các lớp lọc trong bể lọc hấp phụ được đề xuất như sau:

Cát thạch anh → Than hoạt tính → Hạt ODM → Cát vàng → Xi phong → Lưới lọc

3.4.2.6. Bể điều hòa pH

Bể này tiếp nhận toàn bộ nước của bể lắng bùn theo mỗi đợt bơm nên cần thiết kế thể tích hai bể này tương đương nhau. Thể tích nhận nước theo mỗi đợt khoảng 250 lít.

3.4.2.7. Thiết bị sàng rung

Thiết bị được thiết kế nhằm hai mục đích. Một là sàng đất bằng hai phương pháp là sàng khô và sàng ướt để tách loại và làm sạch các hạt đá sỏi có kích thước lớn hơn 5mm ra khỏi đất nhiễm nhằm giảm tối đa khối lượng đất nhiễm cần xử lý ở các công đoạn tiếp theo. Hai là lọc rắn – lỏng nhằm loại bỏ nước còn sót lại trong đất sạch và bùn thải.

3.4.2.8. Bể pha hóa chất

- Số lượng: 04, Thể tích 90 lít/ 1 bể.

3.4.3. Tính toán chi phí và hiệu quả kinh tế.

Bảng 3.10. Ước tính chi phí xử lý đối với 1 mẻ đất nhiễm (50kg)

TT	Tên vật tư	ĐVT	Số lượng	Đơn giá	Thành tiền
1	Điện năng tiêu thụ	kW	6,1	2.200	13.420
2	EDTA.2Na	Kg	0,8	80.000	64.000
3	$Ca(OH)_2$	Kg	0,05	6.000	300
4	PAC	Kg	0,1	10.000	1.000
5	HCl	Lít	0,5	4.000	2.000
6	Than hoạt tính	Kg	0,1	35.000	3.500
7	Hạt ODM	Kg	0,1	22.000	2.200
Tổng cộng (vnđ)					**86.420**

Giá thành xử lý 50 kg đất nhiễm vào khoảng 86.420 đồng, tương đương chi phí xử lý 1 tấn đất khoảng 1.700.000 đồng (Chưa tính chi phí nhân công và khấu hao

thiết bị). Đây có thể coi là chi phí rất hợp lý nếu xét đến hiệu quả xử lý và khả năng ứng phó với các tình huống xảy ra sự cố, cần đảm bảo tính khẩn cấp, nhanh chóng.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Trong khuôn khổ nội dung nghiên cứu, luận văn đã thực hiện những nội dung sau:

- Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ EDTA.2Na đến hiệu suất xử lý. Kết quả cho thấy nồng độ 0,2% là lựa chọn phù hợp với công nghệ rửa đất nhằm xử lý kim loại nặng (Pb, Cd, Zn).

- Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý. Kết quả cho thấy khoảng pH = 4 ÷ 6 là phù hợp để tiến hành xử lý đất nhiễm các kim loại Pb, Zn, Cd. Nghiên cứu lựa chọn đã sử dụng pH sẵn có của hệ dung dịch rửa đất bởi hiệu suất xử lý tốt, không cần sử dụng thêm các hóa chất để điều chỉnh pH giúp cho quá trình áp dụng trong thực tế đơn giản hơn và giảm chi phí xử lý.

- Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian và số lần rửa đất tới hiệu quả xử lý. Kết quả cho thấy, đối với mẫu giả định của luận văn, rửa đất hai lần trong thời gian 120 phút (60 phút/1 lần) cho hiệu suất rửa đất tốt nhất. Hiệu suất rửa đất ô nhiễm kim loại nặng lần lượt đối với Cd là 91,4%, Zn là 92,34% và Pb là 90,24%.

- Lựa chọn phương pháp kết tủa – keo tụ kết hợp với lọc hấp phụ được sử dụngđể xử lý nước thải sau quá trình rửa đất. Tiến hành đánh giá hiệu suất xử lý của quá trình đã lựa chọn cho thấy, Hàm lượng các kim loại nặng sau qúa trình xử lý nước thải đạt yêu cầu theo QCVN 40:2025/BTNMT.

- Quy trình xử lý đất ô nhiễm kim loại nặng (Cd, Pb, Zn) đã được đề xuất và tính toán thông số cơ bản của hệ thống xử lý đất nhiễm trước khi tiến hành thiết kế chi tiết, chế tạo. Với quy mô giả định là 50kg đất/mẻ, thời gian mỗi mẻ không quá 5 giờ. Chi phí ước tính để xử lý là: 72.268 đồng/ 50kg đất nhiễm.

KIẾN NGHỊ

- Tiếp tục hoàn thiện thiết kế, chế tạo hệ thống xử lý quy mô dạng pilot đánh giá hiệu quả trong thực tế.

- Nghiên cứu áp dụng quy trình cho một số dạng đất có tính chất cơ lý khác, một số đối tượng ô nhiễm kim loại nặng và các chỉ tiêu vô cơ, hữu cơ khác nhằm áp dụng cho ứng phó sự môi trường tại các cơ sở sản xuất quốc phòng khác gắn liền với hiệu quả kinh tế mang lại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hawkes, S. J., 1997, What is a 'heavy metal'?, *Journal of Chemical Education*, 74(11), 1374.

2. Liu, L., Li, W., Song, W., & Guo, M., 2020, Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability, *Science of the Total Environment*, 701, pp. 134-141.

3. Nguyen, H.L., Leermakers, M., Elskens, M., De Ridder, F., Doan, T.H., & Baeyens, W., 2005, Heavy metals in Lake Balaton: water column, suspended matter, sediment and biota. *Science of the Total Environment*, 340(1-3), pp. 213-230.

4. Liu L., Li W., Song W., Guo M, 2018, Remediation techniques for heavy metalcontaminated soils: principles and applicability, *Science of the Total Environment*, 633, pp. 206–219.

5. Alloway, B. J., 2013, *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*, *Third edition*, Springer, 22.

6. Gill, S. S., Hasanuzzaman, M., Nahar, K., Macovei, A., & Tuteja, N., 2015, Cadmium stress tolerance in crop plants: Probing the role of sulfur, *Frontiers in Plant Science*, 6, pp.2.

7. Dixit R., Wasiullah M.D., Pandiyan K., Singh U.B., Sahu A., Shukla R., Singh B.P., Rai J.P., Sharma P.K., Lake H., Paul D., 2015 , Bioremediation of heavy metals from soil and aquatic environment: an overview of principles and criteria of fundamental processes. *Sustainability*, 7, pp. 2189–2212.

8. Muradoglu F., Gundogdu M., Ercisli S., Encu T., Balta F., Jaafar H.Z.E., Zia–Ul–Haq M., 2015, Cadmium toxicity affects chlorophyll a and b content, antioxidant enzyme activities and mineral nutrient accumulation in strawberry. *Biol. Res.*, 48, pp.1–7.

9. Sarwar N., Imran M., Shaheen MR, Ishaque W., Kamran MA, Matloob A., Rehim A., Hussain S., 2016, Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives, *Chemosphere*, 171, pp.710–721.

10 Xiao R., Wang S., Li R., Wang J.J., Zhang Z., 2017, Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 141, pp.17–24.

11 Liu Y., Li S., Ni Z., Qu M., Zhong D., Ye C., Tang F., 2016, Pesticides in persimmons, jujubes and soil from China: residue levels, risk assessment and relationship between fruits and soils. *Science of the Total Environment*, 542, pp.620–628.

12. Parya Broomandi ,Mert Guney ,Jong Ryeol Kim, Ferhat Karaca, 2020**,** Soil contamination from military activities: A Critical Review., *Sustainability*, 12(21), 9002.

13. Michael W.H. Evangelou, Kerstin Hockmann, Rasesh Pokharel, Alfred Jakob, Rainer Schulin, 2012, Accumulation of Sb, Pb, Cu, Zn and Cd by various plants species on two different relocated military shooting range soils, *Journal of Environmental Management*, 108, pp. 102-107.

14. Anatoly V. Skalny, Michael Aschner, Igor P. Bobrovnitsky, Pan Chen,Aristidis Tsatsakis, Monica M.B. Paoliello, Aleksandra Buha Djordevic,Alexey A. Tinkov, 2011, Environmental and health hazards of military metal pollution, *Environmental Research*, 201 (111568).

15. Lawrence, M. J., Stemberger, H. L. J., Zolderdo, A. J., Struthers, D. P., & Cooke, S. J., 2015, The effects of modern war and military activities on biodiversity and the environment. *Environmental Reviews*, 23(4), pp. 443–460.

16. Andrés Rodríguez-Seijo, David Fernández-Calviño, Manuel Arias-Estévez, Daniel Arenas-Lago, 2024, Effects of military training, warfare and civilian ammunition debris on the soil organisms: an ecotoxicological review, *Biology and Fertility of Soils*, 60, pp. 813–844.

17. Zhang, H., Jiang, Y., He, Z., Ma, M., & Wu, Z., 2020, Toxic effects of heavy metal Cd and Zn on chlorophyll, carotenoid metabolism and photosynthetic function in tobacco leaves revealed by physiological and proteomics analysis, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 202, 110856.

18. Xiaoqing Liu, Hongmei Zhang, Wei Zhang, Qianru Jia, Xin Chen & Huatao Chen, 2024, Comparative transcriptome analysis between two different cadmium-accumulating genotypes of soybean (Glycine max) in response to cadmium stress, BMC Genomic Data, 25(43).

19 Hui Yu, Junli Wang, Wei Fang, Jiangang Yuan, Zhongyi Yang, 2006, Cadmium accumulation in different rice cultivars and screening for pollution-safe cultivars of rice, Science of The Total Environment, 370 (2-3), pp. 302-309.

20 Yonggang Ma, Qunchao Su, Chengguang Yue, Hui Zou, Jiaqiao Zhu, Hongyan Zhao, Ruilong Song, Zongping Liu, 2022, The Effect of Oxidative Stress-Induced Autophagy by Cadmium Exposure in Kidney, Liver, and Bone Damage, and Neurotoxicity. International Journal of Molecular Sciences, 23, 13491.

21 Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012, Heavy Metal Toxicity and the Environment. Experientia Supplementum, 101, pp 133-164.

22 Flora, G., Gupta, D., & Tiwari, A., 2012, Toxicity of lead: A review with recent updates, *Interdisciplinary Toxicology*, 5(2), pp. 47-58.

23 Guo, G., Zhou, Q., & Ma, L. Q., 2006, Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: a review, Environmental Monitoring and Assessment, 116(1-3), pp.513–528.

24. Kabata-Pendias, A., 2010, Trace elements in soils and plants, *CRC Press*, 4th Edition, pp.1-548.

25 Rout, G.R., Das, P., 2009, *Effect of Metal Toxicity on Plant Growth and Metabolism: I. Zinc*. Sustainable Agriculture, pp. 873–884.

26. Broadley, M. R., White, P. J., Hammond, J. P., Zelko, I., & Lux, A., 2007, *Zinc in plants*, New Phytologist, 173(4),pp. 677-702.

27. Nriagu, J., 2007, Zinc toxicity in humans, *Encyclopedia of Environmental Health*, 5, pp.614-621.

[28] Hou, D., Li, X., O'Connor, D., Varjani, S., & Xu, Y., 2025, Global soil pollution by toxic metals threatens agriculture and human health, *Science*, 388(6744), pp. 316-321.

[29] Peng Wang, Hongping Chen, Peter M. Kopittke, Fang-Jie Zhao, 2019, Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety. *Environmental Pollution*, 249, pp. 1038-1048.

[30] Shukla, S.; Mbingwa, G.; Khanna, S.; Dalal, J.; Sankhyan, D.; Malik, A.; Badhwar, N., 2023, Environment and health hazards due to military metal pollution: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 20, 100857.

[31] Giacomo Certini, Riccardo Scalenghe, William I. Woods, 2013, The impact of warfare on the soil environment, *Earth-Science Reviews*, 127,pp.1-15.

[32] Bộ Tài nguyên và Môi trường, 2021, *Báo cáo hiện trạng môi trường quốc gia giai đoạn 2016-2020*, Nhà xuất bản Dân Trí, Hà Nội.

[33] Nguyễn Thị Thanh Thảo, 2024, *Nghiên cứu đặc điểm môi trường đất bị ô nhiễm dioxin tại sân bay Biên Hòa, Đồng Nai và tác động của cỏ vetiver đến các đặc điểm đó*, Luận văn Tiến sĩ Địa chất, Viện Khoa học Địa chất Và Khoáng sản, Hà Nội.

[34] Zhang, H., Xu, Y., Kanyerere, T., Wang, Y., & Sun, M., 2022, Washing Reagents for Remediating Heavy-Metal-Contaminated Soil: A Review. *Frontiers in Earth Science*, 10, 901570.

[35] Li, Y., Li, X., & Li, J., 2022, Remediation of Heavy Metal-Contaminated Soils with Soil Washing. *Sustainability*, 14(20), 13058.

[36] Qinping Sun, Qianqian Lang, Yu Xia, yanmei li, Chao Wang, Zhengang Liu, Guoyuan Zou, 2024, Remediation of cadmium-contaminated soil by CaO-modified hydrochars: Performance and Microbial Response. *SSRN*.

[37] Romantschuk, M., Lahti-Leikas, K., Kontro, M., Galitskaya, P., Talvenmäki, H., Simpanen, S., Allen, J. A., & Sinkkonen, A., 2023, Bioremediation of contaminated soil and groundwater by in situ biostimulation. *Frontiers in Microbiology*, 14, 1258148.

[38] R. Melamed, L. Q. Ma, 2007, *Phosphate-Induced Lead Immobilization in Contaminated Soils: Mechanisms, Assessment, and Field Applications. In Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments* (eds A. Violante, P.M. Huang and G.M. Gadd).

[39] Jing Su, Tao Lyu, Mick Cooper, Robert J.G. Mortimer, Gang Pan, 2021, Efficient arsenic removal by a bifunctional heterogeneous catalyst through simultaneous hydrogen peroxide (H_2O_2) catalytic oxidation and adsorption, *Journal of Cleaner Production*, 325, 129329.

[40] Ali. Q, Zia. A, Kamran. M, Shabaan. M, Zulfiqar. U, Ahmad. M, Iqbal. R, Maqsood. M, 2023, Nanoremediation for heavy metal contamination: A review. *Hybrid Advances*, 4, 100091.

[41] Ali, H., Khan, E., & Sajad, M. A., 2021, Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications. Chemosphere, 283, 131046.

[42] Zhao, F., Ma, J., & Wang, X. (2022). Hyperaccumulator plants for arsenic remediation: Mechanisms and field applications. Environmental Science & Technology, 56(9), 5348-5360.

[43] Kien, C. N., Noi, N. V., Son, L. T., Ngoc, H. M., Tanaka, S., Nishina, T., & Iwasaki, K, 2010, Heavy metal contamination of agricultural soils around a chromite mine in Vietnam, *Soil Science and Plant Nutrition*, *56*(2), pp.344–356.

[44] Manikandan, S.K.; Pallavi, P.; Shetty, K.; Bhattacharjee, D.; Giannakoudakis, D.A.; Katsoyiannis, I.A.; Nair, V., 2023, Effective Usage of Biochar and Microorganisms for the Removal of Heavy Metal Ions and Pesticides. *Molecules*, 28, 719.

[45] Raymond A. Wuana, 2011, Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation, *International Scholarly Research Notices*, 402647.

[46] Todd A. Martin, Michael V. Ruby, 2004, Review of In Situ Remediation Technologies for Lead, Zinc, and Cadmium in Soil, *Remediation*, 14, pp. 35-53.

[47] Asha A. Juwarkar, Anupa Nair, Kirti V. Dubey, S.K. Singh, Sukumar Devotta, 2007, Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils", *Chemosphere*, 68 (10), pp. 1996–2002.

[48] Chulsung Kim, 1996, Extraction of lead using EDTA: factors affecting extraction, effects of amorphous iron and recycling of used EDTA, *Retrospective Theses and Dissertations*, 11541.

[49] N. Finzˇgar, B. Kos, D. Lesˇtan, 2004, Washing of Pb contaminated soil using [S,S] ethylenediamine disuccinate and horizontal permeable barriers, *Chemosphere*, 57(7), pp. 655-661.

[50] Nurzhanova A, Pidlisnyuk V, Abit K, Nurzhanov C, Kenessov B, Stefanovska T, Erickson L, 2019, Comparative assessment of using Miscanthus × giganteus for remediation of soils contaminated by heavy metals: a case of military and mining sites. *Environ Sci Pollut Res Int*, 26(13), pp.13320-13333.

[51] Lafond, S., Blais, J. F., Mercier, G., & Martel, R., 2013, A Counter-Current Acid Leaching Process for the Remediation of Contaminated Soils from a Small-Arms Shooting Range. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, *23*(2), pp. 194–210.

[52] Siebielec G, Chaney RL. Testing amendments for remediation of military range contaminated soil. Journal of Environmental Management. (108), pp.8-13.

[53] Sharon Borglin, Jennifer Shore, Heather Worden, Ravi Jain, 2010, An overview of the sustainability of solid waste management at military installations, *International Journal of Environmental Technology and Management*, 13(1).

[54] Đỗ Ngọc Khuê, 2004, *Công nghệ xử lý các chất thải nguy hại phát sinh từ hoạt động quân sự*, báo cáo đề tài cấp Bộ Quốc phòng.

[55] Đặng Thị Uyên, Nguyễn Thị Hương, Đậu Xuân Hoài, Nguyễn Hoàng Dũng, 2022, 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, *Tạp chí Nghiên cứu KH-CN quân sự*, 77, tr. 67–72.