

NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC KỶ KHÍ UASB ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA KIM LOẠI NẶNG Pb, Cd, Hg VÀ Cr TRONG NƯỚC RỈ RÁC

Trần Minh Chí⁽¹⁾, Trần Hiếu Nhuệ⁽²⁾, Lâm Minh Triết⁽³⁾

⁽¹⁾ Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Bảo vệ Môi trường; ⁽²⁾ Trung tâm môi trường Đô thị và Khu công nghiệp, Trường ĐH Xây Dựng Hà Nội; ⁽³⁾ Viện môi trường và Tài nguyên, ĐHQG-HCM
(Bài nhận ngày 18 tháng 3 năm 2004)

TÓM TẮT: Mặc dù thông thường quá trình khử sulphat sinh học gây ra nhiều vấn đề cho các hệ thống kỹ khí do độc tính H_2S , gây ăn mòn cao, gây mùi hôi v.v..., nhưng những kết quả thí nghiệm cả dạng mẻ và trong thiết bị kỹ khí cao tải liên tục dạng UASB đều cho thấy có thể sử dụng quá trình này, với sản phẩm tạo ra là S^2 , để loại các kim loại nặng như Hg, Cd, Pb, trong nước rỉ rác một cách nhanh chóng và triệt để, có thể đạt tiêu chuẩn thải TCVN 5945 1995, dưới dạng các muối sulphur MeS có tích tan thấp hơn và bền vững trong khoảng pH rộng hơn nhiều so với các muối $MeCO_3$ hay $Me(OH)_2$

1. Đặt vấn đề

Cho đến nay chất thải rắn sinh hoạt ở các đô thị trong cả nước đều chưa được phân loại, thu gom và xử lý riêng biệt. Bên cạnh chất thải hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên, các loại chất thải khác trong đó có các vật dụng phế thải chứa kim loại ...trong rác sinh hoạt TP Hồ Chí Minh cũng chiếm một thành phần đáng kể (NTViệt, 1997). Ngay cả ở các nước phát triển, những vật dụng phế thải như các loại pin, acquy, bảng mạch điện tử... cũng lẫn vào trong rác thải, làm cho hàm lượng các kim loại nặng như Hg, Cd, Pb, Cr ... trong rác thải sinh hoạt trở thành một vấn đề nghiêm trọng (USEPA, 1999). Trong quá trình phân hủy kỹ khí các chất hữu cơ, các axit béo bay hơi sinh ra trong giai đoạn axit hoá thường có khả năng hoà tan các kim loại và muối của chúng, gây nên một hàm lượng các kim loại nặng trong nước rỉ rác đôi khi khá cao và ở dạng không bền vững (Whittle, 2002). Đưa các ion kim loại nặng về dạng muối bền vững nhất và loại chúng khỏi nước rỉ bãi rác nói riêng và nước thải nói chung nhằm đạt được tiêu chuẩn nước thải sau khi xử lý TCVN 5945,1995 là một vấn đề thực sự cần thiết.

Các công nghệ xử lý nước thải chứa kim loại nặng truyền bao gồm tạo phức với các ion kim loại nặng rồi tách; tạo các muối kim loại kết tủa dưới dạng hydroxyde, carbonate, hay sulphide rồi lắng; hấp phụ hoặc trao đổi ion. Mặc dù chúng cho phép đạt được tiêu chuẩn môi trường, nhược điểm của các phương pháp hoá học và hoá lý là phải sử dụng hoá chất, vật liệu khá đắt tiền, ngoài ra chỉ có thể áp dụng như một công đoạn biệt lập, thường là hậu xử lý. Một số kim loại nặng như Cr^{6+} , đòi hỏi phải xử lý bằng nhiều công đoạn: khử thành Cr^{3+} ở pH thấp, kết tủa dưới dạng hydroxyt ở pH cao, lắng, lọc v.v... hết sức phức tạp và tốn kém.

Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu sử dụng quá trình khử sulphat sinh học, luôn đi kèm với quá trình phân hủy kỹ khí các chất hữu cơ khi có mặt các ion SO_4^{2-} , với các chất hữu cơ làm chất cho điện tử, để loại các kim loại nặng như Hg, Cd, Pb, và khử Cr trong nước rỉ bãi rác cùng lúc với loại COD, trong các thiết bị cao tốc dạng UASB.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thí nghiệm mẻ

Các thí nghiệm mẻ được thực hiện song song trong 2 chai serum 250ml, trong điều kiện nhiệt độ phòng, được lắc liên tục bằng máy lắc. Sinh khối sinh sulfide (sulfidogenic) được lấy từ thiết bị UASB đã vận hành với hàm lượng sulphat cao (1000 – 2000 mg/l) suốt 200 ngày. Hỗn hợp chất lỏng gồm nước rỉ rác, lấy từ bồn ủ rác sinh hoạt đã loại bỏ tất cả các thành phần khác trừ rác hữu cơ (TMChí,

2001), dung dịch NaHCO_3 1M, dung dịch Na_2SO_4 , các thành phần dinh dưỡng vi lượng như được cấp cho thiết bị UASB, bổ sung bằng nước khử khoáng để đạt thể tích 200 ml. Chai thí nghiệm được sục khí N_2 trong vòng 15 phút, trước khi châm bùn, cấp dung dịch muối kim loại và đưa lên máy lắc. pH được duy trì ở mức 7.5. Các kim loại nặng được thí nghiệm bao gồm Hg^{2+} với hàm lượng 5 và 10 mg/l và Cd^{2+} , với hàm lượng 25 mg/l. Các chai đối chứng không cho thêm SO_4^{2-} . Mẫu được lấy hàng ngày và phân tích các chỉ tiêu COD, SO_4^{2-} , Hg^{2+} hoặc Cd^{2+} .

2.2. Thí nghiệm liên tục

Các thí nghiệm liên tục được thực hiện với thiết bị UASB có cấu tạo, phụ kiện và chế độ vận hành như đã mô tả trước đây (TMChí, 2002a), với hàm lượng sulphat cao (1000 – 2000 mg/l) suốt hơn 220 ngày, chia làm hai đợt. Đợt thí nghiệm thứ nhất tiến hành từ ngày 227 đến ngày 264 chỉ với Hg^{2+} , với tải trọng hữu cơ thể tích (VOL) và hàm lượng SO_4^{2-} cao. Đợt thứ hai tiến hành từ ngày 315 đến 356, với tải trọng hữu cơ thể tích (VOL) và hàm lượng SO_4^{2-} trung bình, gần với mức hoạt động thông thường của các thiết bị UASB quy mô công nghiệp (xem bảng 1,2), chia làm hai giai đoạn. Ở giai đoạn đầu, kéo dài từ ngày 315 đến ngày 334, thiết bị UASB xử lý nước rỉ rác chỉ bổ sung thêm Cr^{6+} . Ở giai đoạn cuối, từ ngày 336 đến ngày 356, thiết bị này được bổ sung cùng lúc cả bốn loại ion kim loại nặng: Cr^{6+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} và Pb^{2+} . Các chi tiết về hàm lượng, chế độ vận hành và hiệu quả loại kim loại nặng được trình bày trong các Bảng 2 và Bảng 3. Mẫu được lấy 3 lần một tuần, và phân tích các chỉ tiêu COD, SO_4^{2-} , S^{2-} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} hoặc Cr^{6+} tùy theo thí nghiệm.

2.3. Phân tích và xử lý số liệu

COD được phân tích bằng phương pháp bicromat, SO_4^{2-} được phân tích bằng phương pháp đo độ đục, S^{2-} được phân tích bằng phương pháp xanh methylen (Standard Methods, 1995).

Mẫu nước phân tích kim loại được ly tâm, loại bỏ phần cặn, phần nước trong được axit hoá đến pH = 2 bằng H_2SO_4 đối với Hg, Cr, Cd và bằng HNO_3 đối với Pb.

Hg phân tích bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử với kỹ thuật bay hơi lạnh, bằng máy phân tích thủy ngân chuyên dụng Quecksilber Analysator 254 (Đức), ở bước sóng $\lambda = 253,7$ nm. Cr, Cd, Pb phân tích bằng phương pháp Hấp thụ nguyên tử trên máy AAS – 6650 (Shimadzu – Nhật Bản).

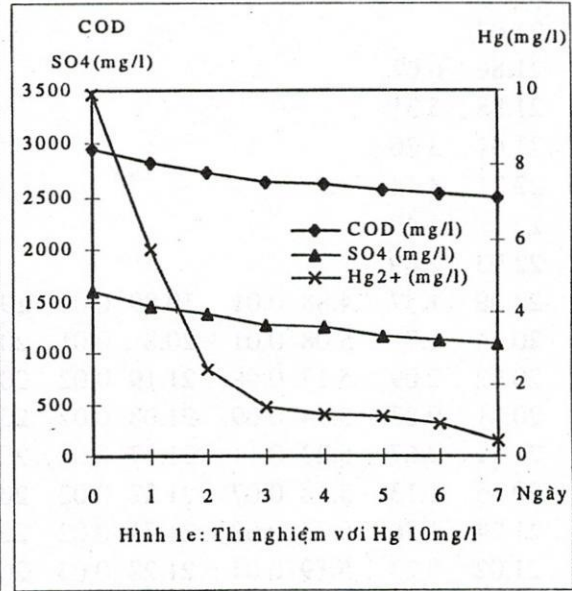
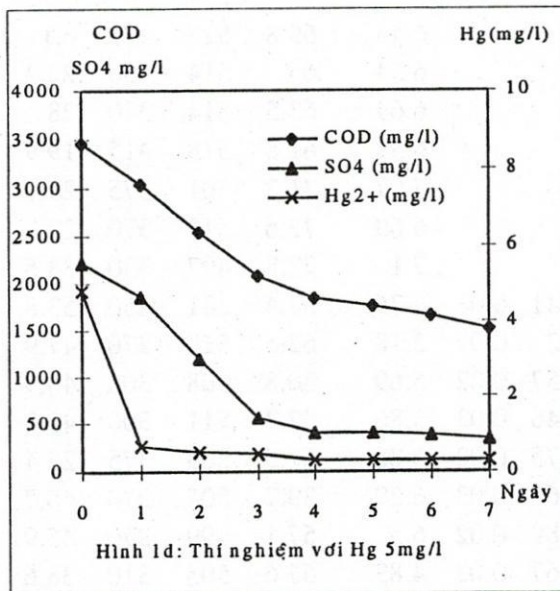
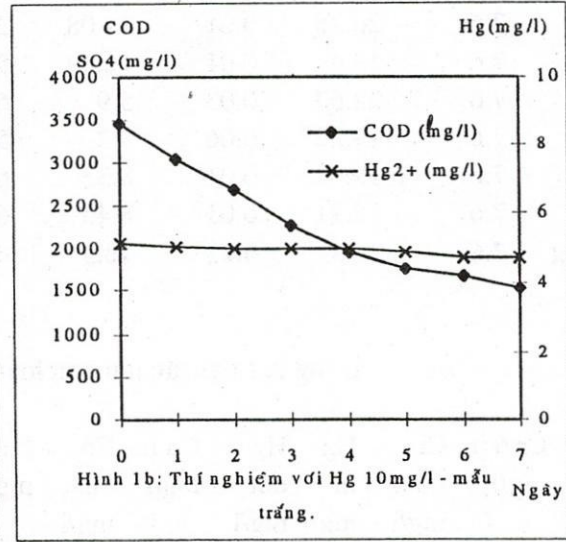
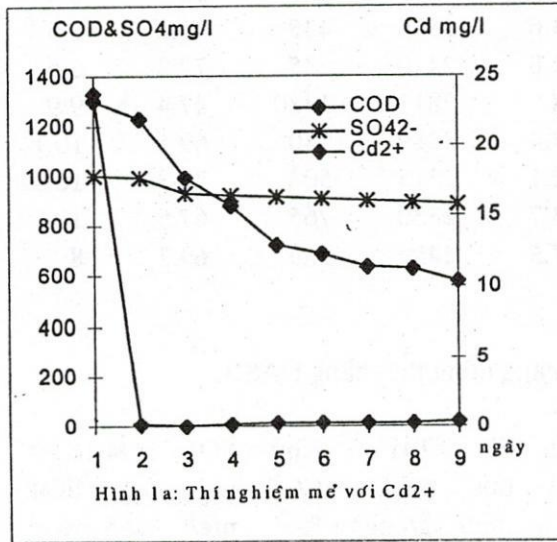
Các số liệu phân tích được xử lý theo phương pháp như đã trình bày trước đây (TMChí, 2000a)

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Loại kim loại nặng trong các thí nghiệm mẻ

Kết quả thí nghiệm mẻ đối với Cd^{2+} và Hg^{2+} được trình bày trên Hình 1. dưới đây.

Các thí nghiệm mẻ cho thấy SO_4^{2-} bị khử song song với việc COD giảm, đồng thời hàm lượng các ion kim loại nặng Cd^{2+} và Hg^{2+} cũng giảm rất mạnh và giảm ngay trong ngày đầu tiên. Khi không có mặt SO_4^{2-} , hàm lượng Cd^{2+} và Hg^{2+} trong các chai thí nghiệm so sánh hầu như không thay đổi trong suốt 7 ngày.



Hình 1a: Kết quả thí nghiệm mẻ đối với Cd²⁺

Hình 1b: Kết quả thí nghiệm mẻ đối với Hg²⁺ (mẫu trắng - không có SO₄²⁻)

Hình 1d: Kết quả thí nghiệm mẻ đối với Hg²⁺ hàm lượng 5mg/l

Hình 1c: Kết quả thí nghiệm mẻ đối với Hg²⁺ hàm lượng 10 mg/l

3.2. Loại kim loại nặng trong thiết bị UASB

Các kết quả thí nghiệm loại các kim loại nặng Cr, Pb, Cd, Hg được biểu diễn trên Bảng 1, 2 và 3 dưới đây:

Bảng 1: Loại Hg²⁺ bằng UASB

Ngày	pH	Hg in mg/l	Hg out mg/l	Tải COD Khử g/l.ngày	Khử COD %	SO ₄ in mg/l	SO ₄ out mg/l	Khử SO ₄ %	HRT h
227	7.6	18.44	0	11.24	51.3	2289	280	87.8	7.9
230	7.6	18.74	0.01	11.21	55.8	2325	445	80.9	7.7
232	7.6	20.42	0.01	11.79	25.4	2532	270	89.4	6.3

236	7.6	20.58	0.02	11.23	39	2552	1810	29.1	6.5
238	7.6	20.03	0.01	12.48	29.5	2488	1095	56	6.2
240	7.6	20.75	0.01	11.08	24.6	2576	435	83.2	6.5
247	7.6	19.4	0.01	12.59	52.8	2410	535	77.8	6.5
250	7.6	22.67	0.03	5.9	58	2813	1480	47.4	9.9
259	7.6	19.22	0.06	8.2	53.4	2389	740	69.1	10.1
262	7.6	18.62	0.01	8.33	68.1	2315	503	78.3	10.4
264	7.6	18.91	0.01	8.45	63.7	2350	765	67.5	10
Trung bình	7.6	19.8	0.02	10.3	47.5	2459	760	69.7	8

Bảng 2: Loại các ion kim loại nặng đồng thời bằng UASB

Ngày	Cr 6 in mg/l	Cr 6out mg/l	Hg in mg/l	Hg out mg/l	Cd in mg/l	Cd out mg/l	Pb in mg/l	Pb out mg/l	Tải COD g/l.ngày	Khử COD %	SO4i n mg/l	SO4 out mg/l	Khử SO4 %	HRT h
315	21.07								6.43	65.8	527	495	6.1	11.1
317	21.86	6.62							6.54	65	514	400	22.2	11.3
320	21.88	5.31							6.64	63.5	514	370	28	11.2
323	21.61	3.26							6.54	61.8	518	415	19.9	11.2
328	22.71	3.74							7.07	71.3	501	375	25.1	10.9
330	22	1.49							6.69	72.6	512	370	27.7	11.1
334	22.93	2.49							7.1	72.8	497	330	33.6	10.9
336	27.09	1.57	4.88	0.01	19.99	0.02	19.41	0.03	4.76	57.4	541	250	53.8	14.8
341	20.54	1.7	5.08	0.01	20.8	0.01	20.2	0.02	5.18	62.5	519	270	47.9	14.1
343	20.92	2.09	5.17	0.08	21.19	0.02	20.57	0.02	5.69	30.8	508	300	40.9	13.1
345	20.81	0.83	5.14	0.09	21.08	0.02	20.46	0.03	5.86	47.7	511	300	41.3	12.7
348	21.11	2.67	5.22	0.11	21.37	0.02	20.75	0.02	6.28	61.5	503	375	25.4	12
350	20.95	1.13	5.18	0.07	21.22	0.02	20.6	0.03	6.29	39.7	507	270	46.7	11.9
352	21.24	1.56	5.25	0.08	21.51	0.02	20.89	0.02	6.5	57.1	499	270	45.9	11.7
356	21.02	0.23	5.19	0.04	21.28	0.03	20.67	0.02	4.83	57.6	505	310	38.6	15.5
TB	21.85	2.48	5.14	0.07	21.06	0.02	20.45	0.024	6.16	59.2	512	340	33.6	12.3

Chú thích: pH được duy trì ổn định ở mức 7.6

3.3. Thảo luận

Trong điều kiện kỵ khí, các vi khuẩn khử sulphat (SRB – Sulphate Reducing Bacteria) sẽ khử SO_4^{2-} thành S^{2-} (quá trình khử sulfate sinh học). Sự có mặt của S^{2-} đã loại một số kim loại nặng như Hg, Cd ở hàm lượng từ 5mg/l- 25mg/l trong các thí nghiệm mở ngay trong ngày đầu tiên với hiệu quả cao: $\geq 90\%$. Kết quả thí nghiệm đối chiếu cho thấy khi SO_4^{2-} vắng mặt, các hợp chất dạng $MeCO_3$ và $Me(OH)_2$ cũng không được tạo ra ở pH 7,5.

Trong thiết bị kỵ khí cao tốc dạng UASB, pH được duy trì ở mức 7.6, là mức pH nằm trong khoảng tối ưu cho hoạt động của phần lớn các vi khuẩn sinh metan, đồng thời cũng thích hợp cho các vi khuẩn khử sulphat. Trong vòng 37 ngày hoạt động từ ngày 227 đến ngày 264 với sự có mặt của Hg ở mức ~5mg/l, và hàm lượng sulphat ở mức cao (trung bình 2459 mg/l), hiệu quả khử sulphat sinh học khá cao (trung bình 69,7%), nhưng hiệu quả khử COD toàn thể lại khá thấp (trung bình 47,5%), việc loại Hg không ảnh hưởng đến hoạt động của thiết bị. Tuy nhiên, trong giai đoạn tiếp theo, từ ngày

315 đến 356, cả tải trọng hữu cơ thể tích và hàm lượng sulphat được giảm xuống mức trung bình (6,16 gCOD/l.ngày và ~512mg/l SO_4^{2-}). Điều này làm cho hiệu quả khử COD toàn thể được cải thiện (trung bình 59,2% so với chỉ 47,5% của giai đoạn trước đó). Tuy nhiên, khi các ion Cr^{6+} được bổ sung vào thiết bị ngày 315 với hàm lượng ~20mg/l, hiệu quả khử sulphat sinh học của thiết bị suy giảm đột ngột và quá trình hồi phục hoạt tính khử sulphat diễn ra trong suốt khoảng thời gian 21 ngày tiếp theo (ngày 315 – 336). Song song với quá trình này, hàm lượng Cr^{6+} giảm nhanh, đạt tới hiệu suất khử > 90% và cao hơn, tuy nhiên luôn còn ở mức 1-2 mg/l, cao hơn nhiều so với các ion Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} . Khó khăn trong việc loại Cr liên quan đến pH, vì Cr_2S_3 không kết tủa, và để loại các ion Cr trước hết cần khử Cr^{6+} về Cr^{3+} trong điều kiện pH thấp, rồi mới tạo kết tủa $\text{Cr}(\text{OH})_3$ theo các phương trình sau:



Trong thiết bị kỵ khí cao tốc hàm lượng S^{2-} luôn ổn định và sự tiếp xúc được cải thiện hơn nhiều so với thí nghiệm dạng mẻ. Điều đó dẫn đến hiệu quả và sự ổn định cao hơn trong việc loại các ion kim loại nặng. Các kim loại nặng Hg, Cd và Pb chỉ còn ở mức tương đối thấp, đạt tiêu chuẩn thải từ loại B đến tương đương loại C, TCVN 5945 (xem Bảng 3)

Bảng 3: Kết quả loại các kim loại nặng so với TCVN

Ion	Đơn vị	Hàm lượng sau UASB		Giá trị giới hạn TCVN 5945,1995			Ghi chú
		Trung bình	Lớn nhất	A	B	C	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Cd	mg/l	0.2	0.3	0.01	0.02	0.5	
Pb	mg/l	0.024	0.3	0.1	0.5	1	
Cr	mg/l	2.48	6.62	0.05	0.1	0.5	Suốt thí nghiệm
Cr	mg/l	1.47	2.67				Giai đoạn ổn định
Hg	mg/l	0.02	0.06	0.005	0.005	0.01	riêng
Hg	mg/l	0.07	0.11	0.005	0.005	0.01	cùng Cr, Cd và Pb

Quá trình khử SO_4^{2-} bằng con đường sinh học trong điều kiện kỵ khí có thể áp dụng để loại các kim loại nặng tan trong nước rỉ rác bằng cách chuyển các ion kim loại sang dạng muối MeS có tích số tan nhỏ hơn nhiều lần và bền vững trong khoảng pH rộng hơn nhiều so với các muối dạng MeCO_3 hay các hydroxydes $\text{Me}(\text{OH})_2$ (Rooker, 2000 và Yang, 2002)

4. Kết luận

- Có thể áp dụng quá trình khử sulphat sinh học, là quá trình khử các ion SO_4^{2-} thành S^{2-} thông qua các vi khuẩn SRB trong điều kiện kỵ khí, bằng thiết bị cao tốc dạng UASB, vận hành với pH 7,6 để loại các ion kim loại nặng Hg, Cd và Pb đạt các tiêu chuẩn B và C, TCVN 5945, 1995, song song với việc khử COD.
- Hiệu quả loại các ion Cr^{6+} trong thiết bị UASB ở pH 7,6 thông qua kết tủa dạng $\text{Cr}(\text{OH})_3$ đạt được hiệu suất ~90%, nhưng ít triệt để hơn so với hiệu quả loại các ion Hg, Cd và Pb thông qua dạng MeS bằng khử sulphat sinh học.

STUDY ON REMOVAL OF HEAVY METALS Pb, Cd, Hg AND Cr IN LEACHATE USING ANAEROBIC BIOTECHNOLOGY WITH UASB REACTOR

Tran Minh Tri, Tran Hieu Nhue, Lam Minh Triet

ABSTRACT: Although the presence of sulfate in the leachate under anaerobic conditions was accompanied with biological sulfate reduction process, resulting in H_2S formation, which caused a

number of problems such as methanogenic toxicity, corrosion, malodour,) the experiments carried out both in batch types and continuous highrate anaerobic reactor of UASB type had shown that biological sulfate reduction could be used, through its product S^{2-} ions, for removal of the heavy metals such as Hg, Cd, Pb contained in the leachate to reach the National Standards for the Industrial Effluents TCVN 5945, 1995. Removal of these heavy metals in form of metal sulfides MeS, having rather low solubility and higher stability within rather wider pH range, as compared to $MeCO_3$ or $Me(OH)_2$, occurred at a very high efficiency and rate.

Key words: leachate, biological sulfate reduction, anaerobic reactors, heavy metal removal, solubility, stability.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Trung Việt. Báo cáo khoa học “ Quản lý chất thải rắn sinh hoạt thành phố Hồ Chí Minh”. Tp Hồ Chí Minh, 8-1997. Công ty dịch vụ công cộng Tp Hồ Chí Minh; Trung Tâm Công nghệ & Quản Lý Môi Trường – CENTEMA; Trung Tâm Bảo Vệ Môi Trường- EPC; Ủy Ban Môi Trường – ENCO.
2. USEPA. Washington DC 1999. A Collection of Solid Waste Resource.
3. Adrian J. Whittle and Alex J. Dyson. The fate of heavy metals in green waste composting. The Environmentalist, 22,13 –21, 2002. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands.
4. Trần Minh Chí và ctv (2001) Báo cáo đề tài “ Nghiên cứu công nghệ kết hợp để xử lý nước rỉ bãi rác”. Sở KHCNMT TP HCM
5. Trần Minh Chí , Lê Quang Hân, Nguyễn Tất Thắng (2000a). Nghiên cứu áp dụng công nghệ xử lý nước thải sản xuất Nitroglycerine bằng phương pháp sinh học kỵ khí UASB, *Hội thảo KHCNMT khu vực phía Nam, TP Hồ Chí Minh 2000* .
6. Rooker, A. P., "A critical evaluation of factors required to terminate the post-closure monitoring period at solid waste landfills," Master of Science Thesis, Department of Civil Engineering, Environmental Engineering and Water Resources, NC State University, Raleigh, NC, 2000
7. Ji-Won Yang*, Sang-Pil Yeom, Sang-Joon Kim, and Kitae Baek. Application of brewery UASB Granules for Treatment of Acidic Industrial Wastewater containing Heavy Metals. ASEM Conference on Bioremediation N1, Hanoi 2002.
8. TCVN 5945 – 1995 : nước thải công nghiệp: giá trị giới hạn các thông số và nồng độ chất ô nhiễm, Hà nội 1995.