

NGHIÊN CỨU THỬ NGHIỆM PHỐI LIỆU BÃ THẢI SAU THỦY LUYỆN BÃ CU-ZN-CD SẢN XUẤT GẠCH BLOCK

NGUYỄN ĐỨC NÚI, DƯƠNG MẠNH HÙNG

Viện Khoa học Vật liệu

Email: hungduongtk@gmail.com

Lượng bã thải sinh ra sau quá trình thủy luyện bã thải ngày càng nhiều do sự phát triển của ngành công nghiệp tái chế ở nước ta. Ở Việt Nam, theo quy định (Quyết định số 23/2006/QĐ-BTNMT) loại bã thải này được xếp vào danh mục chất thải nguy hại [4]. Công nghệ xử lý các loại chất thải này thường được lựa chọn là đóng rắn kết hợp chôn lấp vĩnh cửu tại nơi quy định. Việc nghiên cứu tái sử dụng loại bã thải này cho các mục đích khác nhau như tiếp tục tận thu kim loại có trong bã bằng các biện pháp tách chiết hóa lý [1], [2], sử dụng làm nguyên liệu màu cho gốm sứ đã và đang thu được các kết quả nhất định. Tuy nhiên các hướng tái sử dụng này đều có các hạn chế nhất định như đòi hỏi giá thành cao, đồng thời cũng phát sinh ra các chất thải gây ô nhiễm khác. Việc đóng rắn bã thải thành các sản phẩm gạch block có thể giải quyết được những hạn chế của các công nghệ trên.

Nghiên cứu này được tiến hành với mục đích tìm hiểu công nghệ tái sử dụng bã thải sau thủy luyện bã Cu-Zn-Cd cho sản xuất gạch block bao gồm các nội dung chủ yếu (i) Xác định tỷ lệ phối liệu; (ii) Đánh giá mức độ rò rỉ của các thành phần nguy hại chủ yếu sau khi hóa rắn trong môi trường axit.

1. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

1.1. Đối tượng nghiên cứu

Bã thải được lấy tại xưởng thực nghiệm của Trung tâm triển khai và ứng dụng công nghệ - Viện Khoa học Vật liệu làm vật liệu nghiên cứu. Bã thải hình thành sau quá trình thủy luyện bã Cu-Zn-Cd để sản xuất tinh thể sunfat đồng. Lượng bã thải đưa vào nghiên cứu khoảng 120 kg.

1.2. Xử lý mẫu trước khi hóa rắn

Bã được phơi khô tự nhiên, sấy ở 300 °C trong thời gian 2 h, sau đó để nguội và nghiền nhỏ đến kích thước 1 mm.

1.3. Phân tích mẫu bã thải

Mẫu bã thải tươi (ngay sau khi lấy) được xác định độ ẩm theo phương pháp trọng lượng (sấy ở nhiệt độ 105 °C đến trọng lượng không đổi). Mẫu bã thải sau khi qua rây 1 mm (mục 2.2) được nghiền mịn (qua rây 0,1 mm) được công phá bằng hỗn hợp axit đặc HCl, H₂SO₄ và HF theo tỷ lệ 2:5:8. Dung dịch thu được dùng để xác định hàm lượng các kim loại nặng bằng phương pháp hấp phụ nguyên tử (MUV-AAS 6800 Shimadzu, Nhật Bản).

1.4. Hóa rắn, ổn định bã thải

Mẫu bã thải sau khi qua rây 1 mm (mục 2.2) được phối liệu với xi măng, mặt đá, cát vàng làm nguyên liệu sản xuất gạch block theo tỷ lệ 40:35:15:10 (M1), 35:35:15:15 (M2); 35:30:15:20 (M3); 30:30:10:30 (M4). Sau khi phối trộn đều và tạo độ ẩm thích hợp để nguyên liệu có khả năng dính kết, nguyên liệu được định hình trong các khuôn mẫu tạo gạch và được nén ép theo quy trình công nghệ rung ép của Xí nghiệp sản xuất vật liệu xây dựng Kim Phương, Đan Phương, Hà Nội.

1.5. Đánh giá thông số kỹ thuật và mức độ rò rỉ

Sản phẩm sau khi rung ép, dưỡng hộ chờ xi măng chết khoảng 3 tuần ở điều kiện nhiệt độ và không khí ngoài trời. Mẫu gạch sẽ được đo kiểm về cường độ chịu nén, độ hút nước và so sánh với tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6477:2016 [6] tại Viện chuyên ngành bê tông. Các sản phẩm được đánh giá mức độ nguy hại và độ tro (khía cạnh an toàn môi trường) theo EPA (TLCP) [1] bằng cách phân tích hàm lượng kim loại (Cu, Zn, Cd) tại Viện Hóa học sau khi ngâm mẫu gạch trong môi trường pH=4 (HNO₃) với tỷ lệ (mẫu:dung dịch)=(1:19).

2. Kết quả nghiên cứu

2.1. Tính chất của bã thải

Bã thải sau khi được xử lý và mang phân tích thành phần một số kim loại nặng tại phòng phân tích chất lượng môi trường - Viện Công nghệ Môi trường. Kết quả cho thấy thành phần Cu, Zn, Cd trong bã thải

(trọng lượng khô) khá lớn, lượng nước cũng chiếm tỷ lệ rất lớn khoảng 72%. Đặc biệt Cd vượt 28 lần so với QCVN 07:2009/BTNMT[4].

Bảng 1. Thành phần của bã thải

Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả phân tích	QCVN 07:2009/BTNMT
Độ ẩm	%	72	-
Cu	mg/kg	8666	-
Cd	mg/kg	282	10
Zn	mg/kg	1977	5.000

2.2. Thông số kỹ thuật của vật liệu sau khi ép

Sản phẩm gạch sử dụng bã thải thay thế một phần xi măng, cát vàng, mặt đá theo tỷ lệ như mục 2.4 sau khi được nén ép theo công nghệ rung ép và dưỡng hộ sau 21 ngày ở điều kiện nhiệt độ và khí hậu ngoài trời. Các mẫu được chuyển về phòng thí nghiệm của Viện chuyên ngành bê tông để đánh giá các đặc tính kỹ thuật như cường độ nén, độ hút nước theo TCVN 6477:2016 [6]. Kết quả thử nghiệm thể hiện trong Bảng 2.

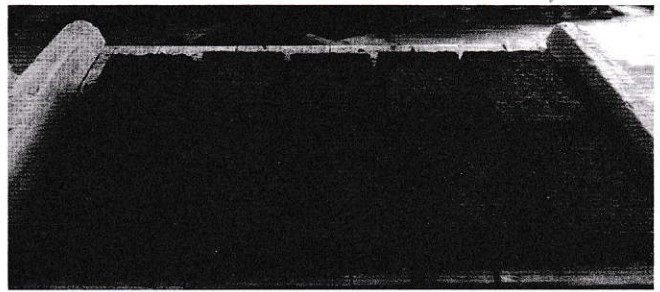
Bảng 2. Một số thông số kỹ thuật của sản phẩm với tỷ lệ phối trộn khác nhau

No	Tỷ lệ trộn	Ký hiệu	Cường độ nén, MPa	Độ hút nước % khối lượng, không lớn hơn
1	50:30:10:10	M0	20,6	7,3
2	40:35:15:10	M1	15,2	7,6
3	35:35:15:15	M2	12,8	7,8
4	35:30:15:20	M3	12,6	7,9
5	30:30:10:30	M4	8,3	8,0
TCVN 6477:2016				
6	Mác M3,5		3,5	14
7	Mác M5,0		5,0	
8	Mác M7,5		7,5	
9	Mác M10,0		10,0	
10	Mác M12,5		12,5	12
11	Mác M15,0		15,0	
12	Mác M20,0		20,0	

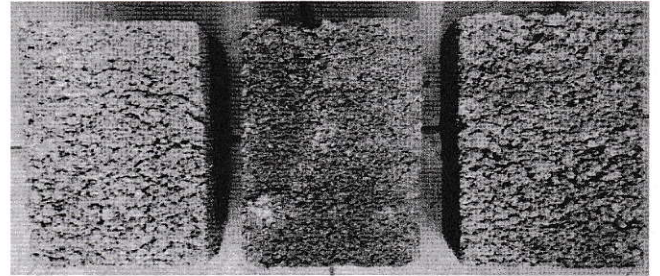
Khi so sánh các mẫu M1, M2, M3, M4 với mẫu đối chứng không trộn thì cường độ nén, độ hút nước đều thấp so với mẫu đối chứng. Bảng 2 cho thấy, khi so sánh các thông số kỹ thuật theo TCVN 6477:2016 thì M1 đạt yêu cầu đối với mác gạch M15,0; mẫu M2 và M3 đạt gạch M12,5, mẫu M4 đạt mác M7,5. Nếu so sánh với yêu cầu kỹ thuật cho mác M7,5 thì toàn bộ mẫu thử đều đạt yêu cầu.

2.3. Đánh giá mức độ an toàn về môi trường

Kết quả phân tích hàm lượng một số kim loại nặng trong mẫu nước sau khi ngâm sản phẩm trong môi trường axit pH=4 theo hướng dẫn của QCVN 07:2009/BTNMT, tương tự hướng dẫn của EPA đối

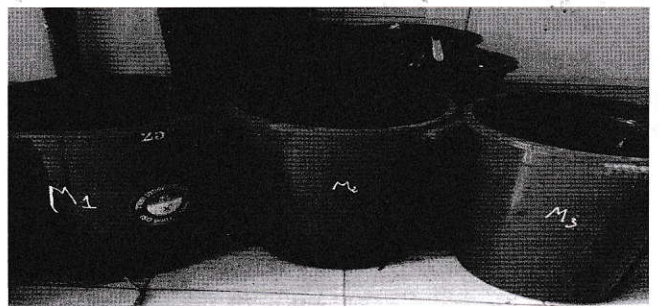


H.1. Vật liệu phối trộn sau khi được nén ép theo công nghệ rung ép



H.2. Sản phẩm sau khi dưỡng hộ 21 ngày, trước khi thử nghiệm

với phép thử TCLP sau thời gian 18h (Bảng 3).



H.3. Ngâm sản phẩm vào môi trường pH=4 tại phòng thí nghiệm

Bảng 3. Kết quả phân tích hàm lượng một số kim loại nặng ngâm 14 ngày trong nước (mg/l) theo phương pháp thử TCLP

No	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	M2	M3	M4	QCVN 40:2011/BTNMT, cột B
1	Cu	mg/l	0,31	0,44	1,86	1,98	2
2	Zn	mg/l	0,25	0,49	2,74	2,83	3
3	Cd	mg/l	0,06	0,09	0,091	0,099	0,1

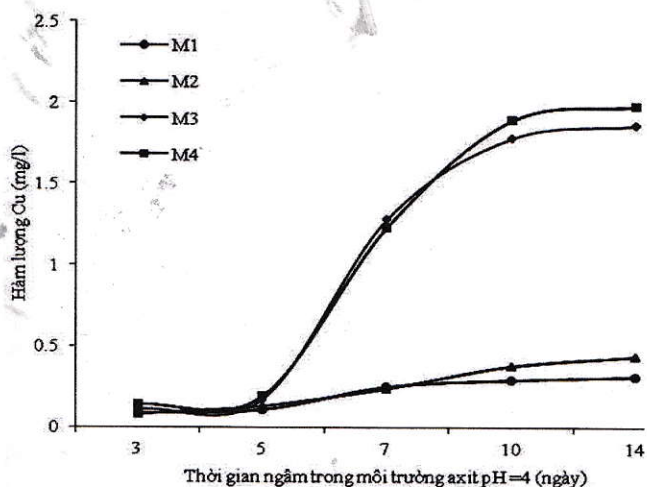
Kết quả phân tích cho thấy đối với các mẫu khi được ổn định hóa rắn tạo gạch block tính chất nguy hại đối với các chỉ tiêu kim loại nặng đều thấp hơn so với giới hạn tối đa cho phép (QCVN 40:2011/BTNMT, loại B).

Hàm lượng Cu của các mẫu thử nghiệm đều có nồng độ dưới tiêu chuẩn cho phép khi so sánh với (QCVN 40:2011/BTNMT, cột B) [5]. Hàm lượng Cu cao nhất với mẫu M4 tương ứng với tỷ lệ phối trộn 30:30:10:30, tiếp theo là mẫu M3.

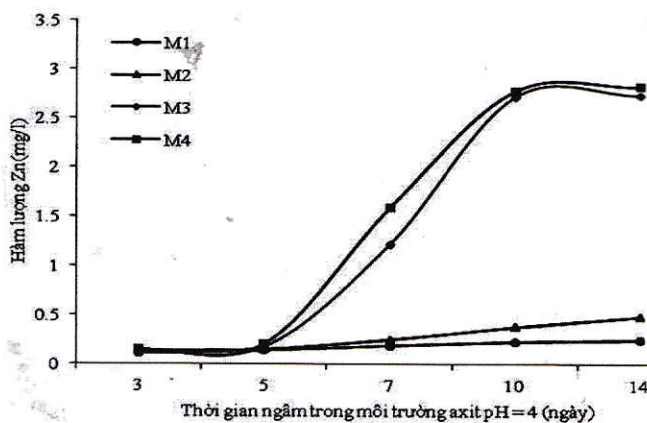
Theo thời gian ngâm, lượng Cu trong nước cũng tăng dần, tuy nhiên lượng Cu tăng nhanh trong khoảng 7 ngày đầu, càng về sau tốc độ thôi ra có xu hướng giảm, sau khoảng 14 ngày thì có xu hướng ổn định. Hàm lượng Zn, Cd đều có xu hướng tăng dần theo tỷ lệ lượng bã được phối trộn.

Lượng Zn trong mẫu nước ngâm tăng dần từ mẫu M1<M2<M3<M4. Lượng Zn, Cu cao nhất tại mẫu M3 và M4 sau 14 ngày ngâm đạt 2,14 mg/l và 2,83 mg/l, nằm trong giới hạn cho phép.

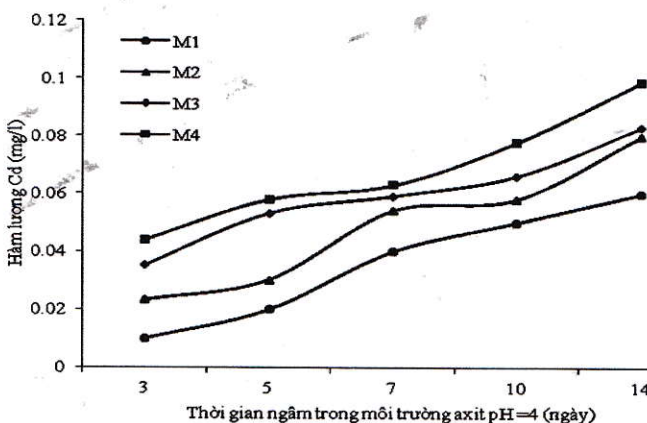
Đối với Cd, tại mẫu M3 và M4 hàm lượng này gần bằng quy chuẩn cho phép. Lượng Cd thôi ra nhiều nhất tại mẫu M4 (0,099 mg/l, sau 14 ngày ngâm). Hàm lượng Cd thôi ra các mẫu sản phẩm đều tăng lên khi tỷ lệ phối trộn bã thải vào nguyên liệu càng cao.



H.4. Hàm lượng Cu trong nước sau khi ngâm các sản phẩm (môi trường pH=4)



H.5. Hàm lượng Zn trong nước sau khi ngâm các sản phẩm (môi trường pH=4)



H.6. Hàm lượng Cd trong nước sau khi ngâm các sản phẩm (môi trường pH=4)

3. Thảo luận

Lượng bã thải phát sinh sau qua trình thủy luyện, tái chế bã thải ngày càng nhiều do sự phát triển của công nghệ tái chế. Lượng bã thải này sẽ tạo ra mối đe dọa lớn đối với môi trường tự nhiên cũng như sức khỏe cộng đồng do tính chất nguy hại của nó. Nghiên cứu tận dụng bã thải, hạn chế chôn lấp được thực hiện ở nhiều quốc gia. Tại Phương Tây, hướng tái chế, tận thu kim loại là phổ biến do trình độ công nghệ và tài chính dồi dào. Tại Việt Nam, năm 2007, Lê Thanh Hải đã công bố nghiên cứu về ổn định hóa rắn bùn thải làm gạch

block, tuy nhiên mức độ rò rỉ lớn [3].

Sản phẩm sau khi được tạo ra ngoài việc được kiểm định các chỉ tiêu kỹ thuật về vật liệu gạch block còn được đánh giá mức độ tro đổi với môi trường. Nghiên cứu cho thấy tỷ lệ phối liệu 40:35:15:10 thì tính chất của nước ngấm đều có hàm lượng Cu, Zn, Cd thấp hơn so với quy chuẩn...Thực tế cho thấy, khi công trình hoàn thiện, vật liệu này được che phủ bởi 1 lớp vữa xi măng tạo lớp ngăn cách gạch với môi trường bên ngoài, nhất là với nước mưa. Rủi ro chỉ tăng lên khi công trình bị phá bỏ, khi đó các sản phẩm này trở thành chất thải. Các nghiên cứu tiếp theo về mức độ rò rỉ và lan truyền của kim loại ra môi trường đối với sản phẩm sau sử dụng cần được tiếp tục nghiên cứu và đánh giá.

5. Kết luận

Bã thải từ quá trình thủy luyện bã Cu- Zn-Cd có mức độ nguy hại cao. Hàm lượng Cu lên đến 8666 mg/kg, Zn 1977 mg/kg, Cd 282 mg/kg trọng lượng khô. Công nghệ ổn định hóa rắn tạo sản phẩm gạch không nung áp dụng để xử lý bã thải sau quá trình thủy luyện là khả thi. Sản phẩm sau khi nén ép với tỷ lệ phối liệu 40:35:15:10 đảm bảo yêu cầu kỹ thuật đối với mác M15,0; tỷ lệ 35:35:15:15; 35:30:15:20 đảm bảo kỹ thuật với mác M12,5 và 30:30:10:30 đảm bảo kỹ thuật với mác M7,5. Tính chất nguy hại của bã thải khi phối liệu và nén ép đã được xử lý.

Tính tro của sản phẩm trong môi trường axit đảm bảo nước sau khi tiếp xúc với sản phẩm đạt QCVN 40:2011/BTNMT. Các nghiên cứu về ảnh hưởng lâu dài của sản phẩm đến môi trường cũng như đánh giá hiệu quả kinh tế cần tiếp tục để hoàn thiện công nghệ. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. EPA, Test Method 1311-TLCP, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, 1992.
2. G.Tchobanoglous, H. Theisen, R. eliasen, Solid Wastes: Engineering Principles and management Issues, Mcgraw-Hil Book company, 1977.
3. Lê Thanh Hải, Nghiên cứu xử lý và tái sử dụng một số loại bùn thải chứa kim loại nặng bằng ứng dụng quá trình ổn định hóa rắn, Tạp chí Phát triển Khoa học Công nghệ 1 (2007) tr 55.
4. QCVN 07:2009/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về Ngưỡng chất thải nguy hại
5. QCVN 40:2011/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
6. TCVN 6477:2016: Tiêu chuẩn gạch Block bê tông.

Ngày nhận bài: 19/02/2017.

Ngày gửi phản biện: 11/03/2017

Ngày nhận phản biện: 11/04/2017

Ngày chấp nhận đăng bài: 15/06/2017

Từ khóa: *gạch Block; bã thải thủy luyện; chất thải nguy hại; tỷ lệ phối liệu thích hợp; mức độ tro với môi trường*

SUMMARY

The study was aimed to reuse hydrometallurgical pulp of Cu-Zn-Cd residues for concrete blocks production by forced vibration technology. The residue was mixed with cements, grit stone, yellow sand in different ratios: 40:35:15:10, 35:35:15:15; 35:30:15:20, forming concrete blocks. The burst pressures, compressive strength and possibility of metal leakage were measured by standard method of EPA-1311 with acidic environment of pH=4. Results showed initially that the burst pressure and total water absorption rate of the bricks met the requirements (referred as TCVN 6477:2016). After being immersed in acid solution with pH=4 for different time (7÷14 days), the acid resistance of bricks met the requirements. The research results also indicated that the ratio between pulp and other materials was 40:35:15:10. Solidification and stabilization of hydrometallurgical pulp not only saved treatment cost but also created materials sources for construction.

HỌC TẬP LÀM CHỦ ĐỀ

1. Hiểu biết nhiều sẽ làm cho con người trở nên rộng lượng. *Ngạn ngữ Nga.*
2. Thành công chỉ đến khi bạn làm việc tận tâm và luôn nghĩ đến những điều tốt đẹp. *A. Schwarzenegger.*
3. Học tập là hạt giống của tri thức, tri thức là hạt giống của hạnh phúc. *Ngạn ngữ Gruzia.*

VTH sưu tầm