

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

-----o0o-----

PHẠM THỊ THU HOÀI

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ KHÍ TỪ LÒ ĐỐT CHẤT THẢI RẮN
NGUY HẠI**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

Hà Nội - 2014

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

-----o0o-----

PHẠM THỊ THU HOÀI

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ KHÍ TỪ LÒ ĐỐT CHẤT THẢI RẮN
NGUY HẠI**

Chuyên ngành: Kỹ thuật hóa học

Mã số: 62520301

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS.TSKH NGUYỄN BIN
2. TS LÊ THỊ NGỌC THỤY

Hà Nội - 2014

MỞ ĐẦU

Quản lý chất thải nguy hại (CTNH) là một vấn đề đang khá bức xúc trong công tác bảo vệ môi trường tại Việt Nam hiện nay. Cùng với quá trình công nghiệp hoá, hiện đại hoá mạnh mẽ của nước ta, lượng chất thải cũng liên tục gia tăng, tạo sức ép rất lớn đối với công tác bảo vệ môi trường. Theo kết quả nghiên cứu năm 2004 [9], tổng lượng CTNH phát thải của Việt Nam trong năm 2003 vào khoảng 160 ngàn tấn và dự báo tăng lên khoảng 500 ngàn tấn vào năm 2010. Tuy nhiên, theo báo cáo của 35/63 tỉnh, thành phố trực thuộc Trung ương năm 2009, số lượng CTNH phát sinh từ các địa phương này đã vào khoảng gần 700 ngàn tấn [2]. Riêng số lượng CTNH được thu gom, vận chuyển, xử lý bởi các đơn vị hành nghề quản lý CTNH liên tỉnh do Tổng cục Môi trường cấp phép trong năm 2009 là hơn 100 tấn (chỉ đáp ứng được một phần nhỏ tổng lượng phát sinh) [3]. Chất thải công nghiệp tại Việt Nam chiếm từ 13% đến 20% tổng lượng chất thải, trong số đó chất thải nguy hại chiếm khoảng 18% chất thải công nghiệp. Lượng phát thải CTNH lớn như vậy, nếu không được quản lý chặt chẽ và xử lý an toàn sẽ là nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Hơn nữa, sự phát sinh CTNH ở Việt Nam rất đa dạng về nguồn cũng như chủng loại trong khi công tác phân loại tại nguồn còn kém, càng dẫn đến khó khăn cho công tác quản lý và xử lý [4].

Thực tế cho thấy nhu cầu phải xử lý các loại chất thải rất lớn, đặc biệt là đối với chất thải nguy hại vì nó phát sinh ở rất nhiều nhà máy, hiện nay tại Việt Nam đã hình thành khá nhiều doanh nghiệp xử lý chất thải. Nhưng rất đáng tiếc là số lượng doanh nghiệp muốn hoạt động trong lĩnh vực này nhiều nhưng sự hiểu biết khác nhau rất nhiều, có những doanh nghiệp hiểu biết về quản lý và xử lý chất thải nguy hại rất kém so với yêu cầu do muốn xử lý tất cả các loại chất thải và tin tưởng vào các đơn vị tư vấn về môi trường mà các đơn vị này phần lớn là các cơ sở nghiên cứu, đào tạo hoặc là các đơn vị môi trường sự nghiệp của các tỉnh thiếu kiến thức thực tế không đủ để triển khai công nghiệp.

Trước sự gia tăng nhanh chóng của CTNH, công tác quản lý, xử lý hiện nay chưa đáp ứng được yêu cầu về bảo vệ môi trường. Thực tế cho thấy, việc quản lý và xử lý chất thải không an toàn, đặc biệt là các loại CTNH, đã để lại những hậu quả nặng nề về môi trường, gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe cộng đồng như các điểm tồn lưu hóa chất, thuốc bảo vệ thực vật, các bãi rác không hợp vệ sinh, các bãi đổ chất thải của các nhà máy sản xuất... Vì vậy, quản lý và xử lý an toàn chất thải, đặc biệt là CTNH nhằm giảm thiểu nguy cơ ô nhiễm môi trường và hạn chế các tác động xấu tới sức khỏe con người là một trong những vấn đề cấp bách trong công tác bảo vệ môi trường ở nước ta trong giai đoạn hiện nay. Hiện nay tại Việt Nam đã hình thành khá nhiều doanh nghiệp xử lý chất thải và phương pháp chủ yếu là

phương pháp chôn lấp hoặc đốt thiêu hủy. Tuy nhiên với lượng chất thải phát sinh lớn, thời gian phân hủy kéo dài đến hàng chục năm và đặc biệt không loại bỏ được hết thành phần độc hại nên phương pháp chôn lấp không đáp ứng được yêu cầu đặt ra. Phương pháp thiêu hủy hiện nay đã được sử dụng nhiều do có khả năng xử lý triệt để thành phần nguy hại. Trong những năm gần đây một số lò đốt chất thải nguy hại đã được đưa vào Việt nam, các loại lò này dù của các hãng khác nhau nhưng đều là loại lò đốt đứng hai buồng có điều chỉnh không khí. Công suất của các lò đốt dao động từ 50-1000 kg/h, giá thành từ vài trăm triệu đến khoảng chục tỷ đồng tùy theo công suất và cấu trúc công nghệ. Loại lò đốt với công nghệ khá phổ biến này đã được nhiều đơn vị trong nước thiết kế chế tạo và chuyển giao xử lý chất thải rắn nguy hại tuy nhiên tại Việt Nam hầu hết các lò đốt chất thải nguy hại này cũng chưa được bố trí hệ thống xử lý khí thải phát sinh một cách đồng bộ dẫn đến hiệu quả xử lý khói lò không cao làm tiềm ẩn nguy cơ phát sinh ô nhiễm không khí. [10,15]

Từ những yêu cầu thực tế về xử lý tối ưu các khí thải phát sinh từ lò đốt đảm bảo điều kiện an toàn của môi trường, mục đích của luận án này là:

- Lựa chọn được công nghệ tối ưu để xử lý triệt để khí phát sinh từ lò đốt chất thải rắn nguy hại phù hợp với điều kiện thực tế tại Việt Nam.
- Xác lập được các mô hình thực nghiệm – thống kê và mô hình vật lý trong quá trình nghiên cứu, đây chính là cơ sở khoa học cho việc tính toán thiết kế thiết bị xử lý khí ở các qui mô khác nhau.

Để đạt được mục đích đó, nội dung của luận án tập trung vào giải quyết các vấn đề sau:

- 1) Nghiên cứu tổng quan về chất thải nguy hại, nghiên cứu các quy trình công nghệ, thiết bị xử lý chất thải rắn nguy hại, phân tích lựa chọn thiết bị phù hợp với điều kiện thực tế tại Việt Nam.
- 2) Nghiên cứu các phương pháp xử lý khí, công nghệ và thiết bị xử lý khí.
- 3) Phân tích khí phát sinh từ lò đốt chất thải rắn nguy hại, lựa chọn công nghệ, thiết bị xử lý khí phát sinh.
- 4) Xây dựng hệ thống thí nghiệm xác định các yếu tố ảnh hưởng quá trình xử lý khí.
- 5) Thiết lập mô hình thống kê mô tả mối quan hệ giữa các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý khí.
- 6) Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến lưu lượng khí và hiệu suất xử lý
- 7) Thiết lập mô hình vật lý mô tả sự ảnh hưởng của các yếu tố độc lập tới lượng khí bị hấp thụ
- 8) Thiết lập mô hình vật lý mô tả sự ảnh hưởng của các yếu tố độc lập tới hiệu suất của quá trình hấp thụ khí

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. HIỆN TRẠNG QUẢN LÝ CHẤT THẢI NGUY HẠI

1.1.1. Nguồn phát sinh và phân loại chất thải nguy hại

1.1.1.1. Nguồn phát sinh chất thải nguy hại:

Do tính đa dạng của các loại hình công nghiệp, các hoạt động thương mại tiêu dùng, các hoạt động trong cuộc sống hay các hoạt động công nghiệp mà chất thải nguy hại có thể phát sinh từ nhiều nguồn khác nhau. Việc phát thải có thể do bản chất của công nghệ, hay do trình độ dân trí dẫn đến việc thải chất thải có thể là vô tình hay cố ý. Tùy theo cách nhìn nhận mà có thể phân thành các nguồn thải khác nhau, nhìn chung có thể chia các nguồn phát sinh chất thải nguy hại thành 4 nguồn chính như sau:

- Từ các hoạt động công nghiệp (ví dụ khi sản xuất thuốc kháng sinh sử dụng dung môi metyl clorua, xi mạ sử dụng xyanua, sản xuất thuốc trừ sâu sử dụng dung môi là toluen hay xylen...).

- Từ hoạt động nông nghiệp (như sử dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật độc hại).

- Thương mại (quá trình nhập-xuất các hàng độc hại không đạt yêu cầu cho sản xuất hay hàng quá hạn sử dụng...).

- Từ việc tiêu dùng trong dân dụng (ví dụ việc sử dụng pin, hoạt động nghiên cứu khoa học ở các Phòng thí nghiệm, sử dụng dầu nhớt bôi trơn, acqui các loại...).

Trong các nguồn thải nêu trên thì hoạt động công nghiệp là nguồn phát sinh chất thải nguy hại lớn nhất và phụ thuộc rất nhiều vào loại ngành công nghiệp (bảng 1.1). So với các nguồn phát thải khác, đây cũng là nguồn phát thải mang tính thường xuyên và ổn định nhất. Các nguồn phát thải từ dân dụng hay từ thương mại chủ yếu không nhiều, lượng chất thải tương đối nhỏ, mang tính sự cố hoặc do trình độ nhận thức và dân trí của người dân. Các nguồn thải từ các hoạt động nông nghiệp mang tính chất phát tán dạng rộng, đây là nguồn rất khó kiểm soát và thu gom, lượng thải này phụ thuộc rất nhiều vào khả năng nhận thức cũng như trình độ dân trí của người dân trong khu vực.[6, 45, 48]

Bảng 1.1 Một số ngành công nghiệp và các loại chất thải tương ứng [46,84]

Công nghiệp	Loại chất thải
Sản xuất hóa chất	<ul style="list-style-type: none"> - Dung môi thải và cặn chung cất: dầu hỏa, benzen, xylen, etyl benzen, toluen, isopropanol, toluen disisocyanate, etanol, axeton, metyl etyl ketone, tetrahydrofuran, metylen chloride, 1,1,1-trichloroethane, trichloroethylene - Chất thải dễ cháy không theo danh nghĩa (otherwise specified) - Chất thải chứa axit/bazơ mạnh: amoni hydroxit, axit hydrobromic, axit clohydric, hydroxit kali, axit nitric, axit sulfuric, axit cromic, axit photphoric - Các chất thải hoạt tính khác: natri tím, peroxit hữu cơ, natri perchlorate, kali perchlorate, thuốc tím, hypoclorit, kali sunfua, natri sulfide. - Phát thải từ xử lý bụi, bùn - Xúc tác qua sử dụng
Xây dựng	<p>Sơn thải cháy được: etylen diclorit, benzen, toluen, etyl benzen, metyl isobutyl ketone, metyl etyl ketone, chlorobenzene.</p> <p>Các chất thải dễ cháy không theo danh nghĩa (otherwise specified) Dung môi thải: metyl chloride, cacbon tetrachloride, trichlorotrifluoroethane, toluen, xylen, dầu hỏa, axeton.</p> <p>Chất thải axit/bazơ mạnh: amonium hydroxit, axit hydrobromic, axit clohydric, axit flohydric, axit nitric, phosphoric AIC, potssium hydroxit natri hydroxit, axit sunfuric.</p>
Sản xuất gia công kim loại	<ul style="list-style-type: none"> - Dung môi thải và cặn chung: tetrachloroethylene trichloroethylene, methylenechloride, 1,1,1-trichloroethane, carbontetrachloride, toluen, benzen, trichlorofluroethane, chloroform, richlorofluoromethane, acetone, dichlorobenzene, xylene, dầu hỏa, sprits trắng, rượu butyl. Chất thải axit/bazơ mạnh: amonium hydroxit, axit hydrobromic, axit clohydric, axit flohydric, axit nitric, axit

	<p>phosphoric, nitrat, natri hydroxit, kali hydroxit, axit sulfuric, axit perchloric, axit axetic.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chất thải xi mạ - Bùn thải chứa kim loại nặng từ hệ thống xử lý nước thải <p>Chất thải chứa cyanide</p> <ul style="list-style-type: none"> - Chất thải cháy được không theo danh nghĩa (otherwise specified) Chất thải hoạt tính khác: axetyl clorua, axit cromic, sulfide, hypoclorit, peroxit hữu cơ, perchlorate, permanganates - Dầu nhớt qua sử dụng
Công nghiệp giấy	<ul style="list-style-type: none"> - Dung môi hữu cơ chứa clo: carbon tetrachloride, methylenechloride, tetrachloroethulene, trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane, các hỗn hợp dung môi thải chứa clo. - Chất thải ăn mòn: chất lỏng ăn mòn, chất rắn ăn mòn, amoni hydroxit, axit hydrobromic, axit clohydric, axit flohydric, axit nitric, axit photphoric, kali hydroxit, sodium hydroxide, axit sulfuric - Sơn thải: chất lỏng có thể cháy, chất lỏng dễ cháy, ethylene dichloride, chlorobenzene, methyl ethyl ketone, sơn thải có chứa kim loại nặng - Dung môi: chung cất dầu mỡ

Hiện tại, ở Việt Nam, chưa có điều tra đầy đủ và có qui mô, chi tiết nào liên quan đến thực trạng phát sinh chất thải công nghiệp nguy hại. Tuy nhiên xung quanh chủ đề này cũng đã có nhiều cơ quan thực hiện điều tra sơ bộ trên các phạm vi và đối tượng khác nhau, Các số liệu điều tra cho thấy chúng ta còn đang gặp phải bất cập trong công tác quản lý chất thải nguy hại tại các cơ sở sản xuất công nghiệp, và có thể nói chung là thị trường thu gom, tái chế và tiêu hủy chất thải này vẫn còn khá trôi nổi. Qua các tài liệu gần đây có thể nhận xét rằng trong các loại hình chất thải công nghiệp nguy hại đang phát sinh thì các chủng loại sau đây được xem là điển hình vì có khối lượng lớn nhất: [12,13]

- Dầu thải: là lượng dầu nhớt đã qua sử dụng, được thải ra từ các cơ sở sửa chữa, sản xuất và bảo trì các phương tiện vận chuyển, từ ngành công nghiệp sản

xuất và chế biến dầu khí, từ ngành sản xuất các sản phẩm kim loại ngành công nghiệp chuyển tải điện.... Lượng dầu thải này một phần được tái sinh tại chỗ, một phần được các đơn vị thu gom (chủ yếu là tư nhân) để tái sinh, một phần được thu gom là nhiên liệu đốt, và vẫn còn một phần khác được đổ trực tiếp xuống cống rãnh thoát nước...

- Chất thải chứa (nhiễm) dầu: bao gồm các loại giẻ lau dính dầu nhớt, các thùng và bao bì dính dầu nhớt, các chất thải từ các ngành sản xuất khác như sản xuất dày dép, da, ngành công nghiệp dầu khí, ngành sản xuất các sản phẩm kim loại,... Có thể nói đây là lượng chất thải nguy hại có khối lượng lớn nhất (vì lí do với tính nguyên tắc là nếu một bao bì có dính chất thải nguy hại thì có thể xem cả khối lượng bao bì đó cũng là chất thải nguy hại). Các loại hình chất thải này nhìn chung cũng được thu gom và tái sử dụng sau khi đã xử lý rất sơ sài (chủ yếu là rửa và sử dụng lại) và một số ít được đem đốt, số khác thì thải thẳng ra môi trường.

- Các chất hữu cơ tạp: bao gồm các sản phẩm thải là các chất hữu cơ nguy hại như các loại thuốc bảo vệ thực vật (chiếm số lượng lớn nhất) và nhiều thành phần hữu cơ phức tạp khác. Nguồn gốc phát sinh chủ yếu từ ngành sản xuất hóa chất bảo vệ thực vật, các ngành giấy da, dầu khí, kim loại... Hiện trạng lưu trữ và thải bỏ loại hình chất thải này giống như chất thải nhiễm dầu.

- Bùn kim loại: chủ yếu phát sinh từ các ngành công nghiệp xi mạ và sản xuất các sản phẩm kim loại, từ các công nghệ sản xuất và từ các công trình xử lý nước thải. Nhìn chung các loại bùn nguy hại này hầu như không được thải bỏ một cách an toàn mà thường chuyên chở ra khỏi nhà máy và đổ thẳng xuống các bãi chôn lấp của thành phố.

- Bùn từ các hệ thống xử lý nước thải: về mặt nguyên tắc thì đây là nguồn tạo ra chất thải nguy hại khá đáng kể đòi hỏi phải có giải pháp thải bỏ an toàn nhất cho môi trường.

- Cuối cùng là nhóm các hợp chất được xem là các hóa chất vô cơ tạp có chủng loại khá đa dạng nhưng khối lượng không lớn lắm được phát sinh ra từ các ngành như sản xuất hóa chất cơ bản, thuốc bảo vệ thực vật, xi mạ kim loại, sản xuất các sản phẩm kim loại, sản xuất và tái chế ắc qui chì... Quy trình quản lý các chất thải này tại các doanh nghiệp hiện nay cũng chưa rõ ràng.

- Ngoài ra, tuy không được xem là chất thải nhưng các vùng đất bị ô nhiễm, (nhất là ô nhiễm do dầu nhớt thải, ô nhiễm do chất hữu cơ...) cũng là các đối tượng quan trọng của công tác quản lý chất thải nguy hại, nhất là công tác phục hồi ô nhiễm môi trường. [19, 27]

1.1.1.2. Phân loại chất thải nguy hại

Có nhiều cách phân loại chất thải nguy hại, nhưng nhìn chung đều theo 2 cách như sau:

- Theo đặc tính (dựa vào định nghĩa trên cơ sở 4 đặc tính cơ bản)
- Theo danh sách liệt kê được ban hành kèm theo luật

o Theo đặc tính

1. Tính cháy (Ignitability) : Một chất thải được xem là chất thải nguy hại thể hiện tính dễ cháy nếu mẫu đại diện của chất thải có những tính chất như sau:

- Là chất lỏng hay dung dịch chứa lượng alcohol < 24% (theo thể tích) hay có điểm chớp cháy (flash point) nhỏ hơn 60°C (140°F).

- Là chất thải (lỏng hoặc không phải chất lỏng) có thể cháy qua việc ma sát, hấp phụ, hay tự biến đổi hóa học, khi bắt lửa, cháy rất mãnh liệt và liên tục (dai dẳng) tạo ra hay có thể tạo ra chất nguy hại, trong các điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn.

- Là khí nén
- Là chất oxy hóa

2. Tính ăn mòn (Corrosivity) : pH là thông số thông dụng dùng để đánh giá tính ăn mòn của chất thải, tuy nhiên thông số về tính ăn mòn của chất thải còn dựa vào tốc độ ăn mòn thép để xác định chất thải có nguy hại hay không. Nhìn chung một chất thải được coi là chất thải nguy hại có tính ăn mòn khi mẫu đại diện thể hiện một trong các tính chất sau:

- Là chất lỏng có pH nhỏ hơn hoặc bằng 2 hay lớn hơn hoặc bằng 12,5.
- Là chất lỏng có tốc độ ăn mòn thép lớn hơn 6,35 mm (0.25 inch) một năm ở nhiệt độ thí nghiệm là 55°C (130°F).

3. Tính phản ứng (Reactivity) : Chất thải được coi là nguy hại và có tính phản ứng khi mẫu đại diện chất thải này thể hiện một tính chất bất kỳ trong các tính chất sau:

- Thường không ổn định và dễ thay đổi một cách mãnh liệt mà không gây nổ
- Phản ứng mãnh liệt với nước
- Ở dạng khí trộn với nước có khả năng nổ
- Khi trộn với nước, chất thải sinh ra khí độc, bay hơi, hoặc khói với lượng có thể gây nguy hại cho sức khỏe con người hoặc môi trường.
- Là chất thải chứa xyanua hay sunphua ở điều kiện pH giữa 2 và 11,5 có thể tạo ra khí độc, hơi, hoặc khói với lượng có thể gây nguy hại cho sức khỏe con người hoặc môi trường.