



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)^{2022.01} C12N 1/00; B09B 3/00; A62D 3/02; (13) B
A62D 3/30



1-0043795

(21) 1-2023-01712 (22) 17/03/2023
(45) 25/03/2025 444 (43) 26/06/2023 423A
(73) Viện Công nghệ mới (VN)
Số 17, Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội
(72) Nguyễn Văn Hoàng (VN); Vũ Ngọc Toán (VN); Phạm Kiên Cường (VN); Nguyễn
Thị Tâm Thư (VN).

(54) QUY TRÌNH XỬ LÝ ĐẤT, TRÀM TÍCH NHIỄM DIOXIN BẰNG VẬT LIỆU
NANO LƯỖNG KIM LOẠI HÓA TRỊ 0 KẾT HỢP PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC

(21) 1-2023-01712

(57) Sáng chế đề xuất xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học bao gồm các bước:

- (i) Tiền xử lý;
- (ii) Xử lý bằng vật liệu nZVM;
- (iii) Xử lý kết hợp phương pháp sinh học;
- (iv) Chôn lấp.

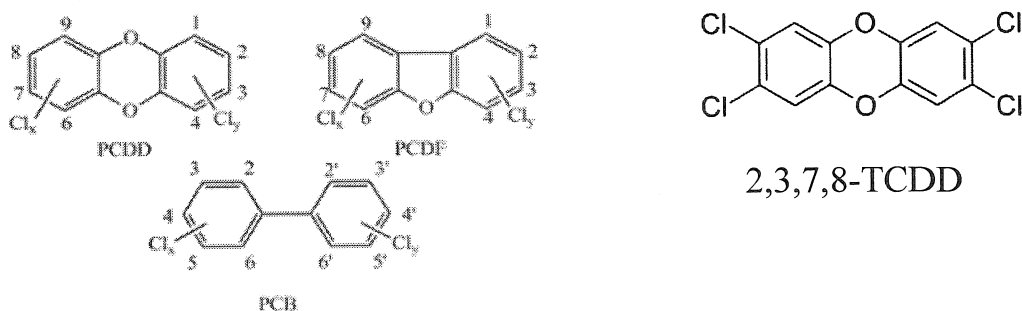
Quy trình theo sáng chế đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao. Đất, trầm tích sau xử lý đáp ứng quy chuẩn QCVN 45:2012/BTNMT quy định giới hạn tối đa cho phép của dioxin đối với đất rừng, đất trồng cây lâu năm và hoàn toàn phù hợp để vi sinh vật cũng như thực vật phát triển.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực xử lý môi trường đất, trầm tích nhiễm hóa chất khó phân hủy và công nghệ sinh học, vi sinh. Cụ thể là sáng chế đề cập đến quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dioxin là tên gọi chung của nhóm các hợp chất hữu cơ có hai vòng benzen clo hóa, được nối với nhau thông qua hai nguyên tử oxy nằm ở vị trí 1,4 (para) hoặc một nguyên tử oxy và một liên kết C-C, hoặc một liên kết C-C. Dioxin có nguồn gốc nhân tạo, chủ yếu do con người tạo ra, bằng nhiều con đường khác nhau, như: hoạt động đốt cháy, sản xuất giấy, hóa chất, chất độc hóa học (chiếm chủ yếu),... Dioxin có 75 đồng phân PCDD (poly-chloro-dibenzo-dioxine) và 135 đồng phân PCDF (poly-chloro-dibenzo-furane) với độc tính khác nhau. Công thức cấu tạo chung của các dẫn xuất dioxin như sau:



Ở dạng tinh khiết, dioxin là chất rắn, màu trắng, không mùi, rất bền vững trong môi trường, ít bị phân hủy do các yếu tố bên ngoài như nhiệt độ, độ ẩm và các hóa chất. Chúng hầu như không tan trong nước, tan tốt trong mỡ và các dung môi hữu cơ, có khả năng bám dính tốt trên các bề mặt vật thể hữu cơ, đặc biệt là đất. Khi ngấm xuống đất, chúng thẩm thấu và tích lũy trong đất; khi phân hủy bởi nhiệt độ cao có thể tạo ra hợp chất độc hại khác hoặc tổ hợp lại sau khi thoát ra khỏi khu vực nhiệt độ cao và hình thành nên các chất độc mới. Dioxin có thể phá hủy cấu trúc tế bào, các protein

quan trọng và hơn hết, nó có thể gây đột biến trên phân tử ADN và có khả năng kháng hệ thống enzym giải độc tự nhiên trong cơ thể con người. Nhiều công trình nghiên cứu đã khẳng định, dioxin gây nên nhiều bệnh tật nguy hiểm như ung thư, tai biến sinh sản, các bệnh bẩm sinh và các bệnh do rối loạn chuyển hóa,... Không chỉ là tác nhân gây ung thư, dioxin còn gây suy giảm miễn dịch, dị tật bẩm sinh, thiếu năng trí tuệ và nhiều tác hại khác đối với con người. Ngoài ra, khi dioxin xâm nhập vào đất sẽ bị đất hấp phụ, chuyển hóa và tạo thành những hợp chất dạng keo tụ làm cho tầng đất mặt bị chai cứng vừa làm giảm tính đa dạng sinh học của đất vừa làm cho đất nhiễm độc, giảm sút độ phì nhiêu, thoái hóa đất,... Tiêu chuẩn cho phép lượng dioxin có mặt tùy thuộc vào từng đối tượng, mục đích sử dụng và từng quốc gia: không khí: 0,1 ng TEQ/m³ đã được quốc tế chấp nhận như là một mục tiêu tốt nhất để thực hành kiểm soát khí thải dioxin từ các nguồn đốt; đất: 1000 ppt; nước: 1-12 ppt; thực phẩm: 0,75-50 ppt; liều lượng tối đa vào cơ thể người 1-10 pgTEQ/kg/ngày. Ngày 07/11/2012, Việt Nam đã ban hành Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 45:2012/BTNMT có hiệu lực từ ngày 25/12/2012 quy định giới hạn cho phép của dioxin trong một số loại đất. Ngưỡng cho phép cụ thể như sau: Đất trồng cây hàng năm là 40 ppt TEQ; Đất rừng- đất trồng cây lâu năm là 100 ppt TEQ; Đất ở nông thôn là 120 ppt TEQ; Đất ở thành thị là 300 ppt TEQ; Đất vui chơi- giải trí là 600 ppt TEQ; Đất thương mại và đất công nghiệp là 1200 ppt TEQ. Do độc tính cao, tồn tại lâu dài trong môi trường và cơ thể sinh vật như đã đề cập ở trên, nên từ nhiều thập niên gần đây, các nhà nghiên cứu đã tập trung sáng tạo, thử nghiệm nhiều công nghệ để xử lý loại chất độc này.

Đến thời điểm hiện tại, cũng đã có một số công nghệ xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin tiêu biểu như sau:

(1) Các phương pháp cô lập:

- Phương pháp chôn lấp cô lập (chôn lấp và chôn lấp tích cực): Theo phương pháp này, đất và trầm tích nhiễm dioxin được bao bọc bởi vật liệu HDPE (high-density polyethylene) đảm bảo không tiếp xúc với môi trường bên ngoài. Phía ngoài vật liệu HDPE có một lớp bentonit. Vật liệu này có khả năng hấp phụ tốt, khi gặp nước sẽ trương nở và có tính chất như đất sét không cho chất độc thẩm thấu ra ngoài. Công nghệ chôn lấp bảo đảm việc lưu giữ lâu dài đất và trầm tích bị nhiễm để dioxin tự phân hủy theo chu kỳ bán hủy hoặc bị phân hủy dưới tác dụng của vi sinh vật kỵ khí. Thời

gian lưu giữ có thể từ 50 ÷ 100 năm tùy vào nồng độ dioxin nhiễm trong đất- trầm tích. Với sự tiến bộ về vật liệu và công nghệ thi công, giải pháp chôn lấp cô lập đã được áp dụng tại nhiều nước trên thế giới như sự cố vụ Seveso ở Italy, sự cố Binghamton ở Mỹ, Hà Lan,... Đây là phương pháp cổ điển, đơn giản và chi phí thấp. Điểm hạn chế của phương pháp này là không loại trừ tận gốc được nguồn gây nhiễm, do đó vẫn phải duy trì quản lý, kiểm soát 50-100 năm sau khi chôn lấp. Bên cạnh đó, vị trí, điều kiện địa chất của bãi chôn, các vật liệu dùng trong công nghệ chôn lấp có vai trò quan trọng để đánh giá mức độ an toàn và hiệu quả của phương pháp xử lý này. Gần đây, trong quá trình triển khai thu gom, xúc, vận chuyển đất- trầm tích nhiễm chất độc dioxin đưa vào hố chôn lấp cô lập, người ta đã tuyển chọn, phát triển và sử dụng thêm một số chế phẩm sinh học có khả năng phân hủy dioxin ở nồng độ thấp. Theo thời gian chôn lấp, chế phẩm sinh học phát triển tự phân hủy dioxin hoặc tiết ra dịch, enzym,... có khả năng phân hủy dần dioxin. Đây là bản chất của phương pháp chôn lấp tích cực, giải pháp này cũng đã được thử nghiệm ở nhiều nơi trên thế giới, trong đó có Việt Nam (Bình chủng Hóa học phối hợp với Viện Công nghệ Sinh học thử nghiệm ở quy mô nhỏ tại sân bay Đà Nẵng và sân bay Biên Hòa).

- Phương pháp hóa rắn/an định: Phương pháp này dùng các chất, hỗn hợp các chất như polyme, bê tông,... có bổ sung một số phụ gia để cô lập, hạn chế khả năng chiết - thoát chất độc ra môi trường. Nhìn chung, phương pháp này được tiến hành đơn giản, chi phí thấp song không triệt để, tiềm ẩn nguy cơ phát tán chất độc ra môi trường theo thời gian hoặc khi gặp sự cố. Phương pháp này đã được áp dụng tại nhiều nơi trên thế giới như Mỹ, Nhật, Canada,...

(1) Phương pháp phân hủy nhiệt (thiêu đốt, thủy tinh hóa): Trong công nghệ này, chất thải được đốt trong lò ở nhiệt độ trên 850 °C, thậm chí trên 1100 °C nếu hàm lượng clo trong mẫu cao, với thời gian trên 2 giây trong điều kiện trộn tốt; khí thải phải làm lạnh tức thời xuống < 200 °C sau khi ra khỏi lò và phải đạt tiêu chuẩn chất lượng theo quy định. Thiết bị đốt được chế tạo ở dạng buồng tĩnh hay lò quay. Công nghệ này xử lý được chất ô nhiễm ở các dạng: rắn, lỏng, bùn, khí. Tùy thuộc vào cấu hình thiết bị mà cần có thêm các phương pháp tiền xử lý như tách nước, nghiền nhỏ, hoặc phối trộn nguyên liệu. Các kết quả khảo sát cho thấy rằng, hiệu quả xử lý aldrin, chlordan và DDT có thể đạt 100 %, xử lý PCB có thể đạt 83 % đến hơn 99 %. Thông

thường các loại lò đốt an toàn phải gồm nhiều khâu, nhiều công đoạn (đốt nhiều cấp). Một trong những giải pháp được áp dụng khá phổ biến nhất đó là tiêu hủy nhiệt trong lò quay (rotary kiln) xi măng. Ưu điểm của giải pháp này là nhiệt độ tiêu hủy cao ($>1450\text{ }^{\circ}\text{C}$), thời gian thiêu đốt cần thiết lớn (khoảng 8 giây). Hiệu quả thiêu đốt các chất hữu cơ độc hại đạt 99,9999 %. Tuy nhiên, công nghệ đốt có nguy cơ tạo và thoát khí độc ra môi trường, vì vậy, sau khi đốt cần tiến hành thu gom và xử lý khí thải an toàn. Ngoài ra, công nghệ này còn có nhược điểm là tiêu thụ nhiều năng lượng để nâng nhiệt độ lên cao, đòi hỏi vật liệu chịu nhiệt tốt dẫn tới chi phí xử lý gia tăng và khó phục hồi sinh học cho đất sau xử lý.

(2) Các phương pháp khử hóa:

- Phương pháp khử pha hơi hóa học (GPCR): Công nghệ GPCR dựa trên cơ sở phản ứng giữa các hợp chất cơ clo với H_2 ở nhiệt độ cao ($\geq 850\text{ }^{\circ}\text{C}$), áp suất thấp sinh ra CH_4 , HCl và khoáng hóa các hợp chất hữu cơ mạch ngắn. Công nghệ này có khả năng xử lý tất cả các hợp chất hữu cơ khó phân hủy (POP), bao gồm cả dạng lỏng và dạng rắn, công suất xử lý lên tới 100 tấn/ngày, tùy thuộc vào mức độ ô nhiễm và hệ thống tiền xử lý. Công nghệ QPCR đã được thương mại hóa tại ELI Ecologic International, Canada. Tuy nhiên, công nghệ này có nguy cơ phát sinh khí thải, khoáng hóa đất, chi phí lớn và khó phục hồi sinh học cho đất sau xử lý.

- Phương pháp phân hủy bằng xúc tác kiềm (BCD): Phương pháp BCD được ứng dụng để xử lý tất cả các hợp chất POP, bao gồm cả dạng rắn ($< 2\text{ cm}$) và lỏng với sự có mặt của các hợp chất hữu cơ nhiệt độ sôi cao (ví dụ: dầu nhiên liệu), natri hydroxit và chất xúc tác. Khi được gia nhiệt đến khoảng $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, sẽ tạo ra hydro nguyên tử, tác nhân này sẽ phản ứng với các chất clo hữu cơ và các chất thải khác. Phương pháp BCD có thể xử lý lên tới 20 tấn/giờ đối với chất thải rắn, 9000 L/mẻ đối với chất thải lỏng. Hiệu quả xử lý đạt gần như tuyệt đối với các chất như DDT, PCB, PCDD và PCDF. Hàm lượng các cơ clo có thể giảm xuống dưới 2 mg/kg . Phương pháp BCD được đánh giá là ít phát sinh khí thải và khả năng tạo các sản phẩm phụ như PCDD, PCDF là rất thấp. Tuy nhiên, nhược điểm là PCDD có thể được hình thành từ các hợp chất chlorophenol trong môi trường kiềm nếu nhiệt độ khoảng $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Công nghệ này đã được thương mại hóa tại BCD Group Inc., USA, sau đó áp dụng tại Úc, Mexico, Tây Ban Nha, Cộng hòa Séc và ở các nước Châu Âu khác.

- Phương pháp khử natri kim loại: Khử PCB với natri kim loại phân tán trong dầu khoáng. Công nghệ này đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ PCB tại chỗ hoặc lắp đặt ngay tại khu vực các máy biến áp hoạt động. Các sản phẩm phát sinh bao gồm polybiphenyl, natri clorua, dầu gốc dầu và kiềm. Công nghệ này dành riêng để xử lý dầu máy biến áp, công suất xử lý có thể đạt 15.000 L/ngày và được thương mại hóa bởi Powertech, Canada. Việc ứng dụng công nghệ khử natri kim loại để xử lý chất cơ clo nhiễm trong đất, trầm tích gặp nhiều khó khăn do ảnh hưởng của nhiều yếu tố trong thành phần đất- trầm tích.

- Phương pháp dehalogen hóa bằng vật liệu nano kim loại hóa trị 0: Là phương pháp sử dụng vật liệu nano kim loại hóa trị 0 để dehalogen hóa các hợp chất cơ clo trong môi trường đất, nước. Các nghiên cứu gần đây cho thấy, các hạt sắt hóa trị 0 kích thước nano có khả năng xử lý đất nhiễm các hợp chất hữu cơ bền vững rất tốt (Zhang et al, 2003). Chúng có khả năng phân hủy nhiều chất ô nhiễm môi trường thường được phát hiện trong đất, thậm chí cả hợp chất bền vững như dioxin (Kim et al, 2008). Nguyên nhân là do các hạt nano này có diện tích bề mặt lớn, thế khử tiêu chuẩn có thể đạt $-0,440\text{ V (Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})$ giúp chúng hoạt động tốt hơn so với các vật liệu thông thường. Quá trình xử lý đất ô nhiễm sử dụng nano kim loại hóa trị 0 làm tăng đáng kể tốc độ phân hủy hợp chất gây ô nhiễm. Một số nghiên cứu gần đây cho thấy, việc sử dụng hai kim loại tạo thành hệ lưỡng kim ví dụ sắt hóa trị 0 và kim loại quý làm xúc tác (như Pd, Pt, Ag, Cu hoặc Ni) sẽ giúp cải thiện tốc độ và hiệu quả xử lý chất ô nhiễm so với vật liệu nano đơn kim loại hóa trị 0. Lưỡng kim sử dụng có vai trò chuyển nguyên tử hydro thông qua cơ chế dehalogen hóa, trong khi đó, sắt hóa trị 0 có vai trò chuyển electron, giúp cải thiện hiệu quả xử lý. Đây là phương pháp mới, thân thiện với môi trường, có phổ tác dụng rộng, hiệu quả xử lý các hợp chất POP trong môi trường cao, giá thành xử lý trung bình, có thể áp dụng ở các quy mô khác nhau, không đòi hỏi các trang thiết bị phức tạp, có thể ghép nối- phối hợp với một số công nghệ xử lý khác. Hiện công nghệ này đã được nhiều nước nghiên cứu, thử nghiệm, song chưa thương mại hóa. Vật liệu nano lưỡng kim hóa trị 0 chủ yếu được nghiên cứu gồm Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Ni với đối tượng thử nghiệm hiệu quả dehalogen hóa là các chất clo vòng thơm hoặc clo đa vòng thơm. Việc nghiên cứu ứng dụng vật liệu nano sắt hóa trị 0 (nZVI hoặc nZVI được biến tính bề mặt với CMC, carbohydrat) chủ yếu tiến hành với đồng phân 2,3,7,8-TCDD đánh nhiễm nhân tạo vào đất (Nguyen Duy Binh et al). Đến

nay chưa có nghiên cứu ứng dụng vật liệu này vào xử lý dioxin nhiễm trong đất sau một thời gian dài (> 30 năm).

(3) Các phương pháp oxy hóa:

- Phương pháp oxy hóa trong nước ở trạng thái siêu tới hạn (SCWO): SCWO phân hủy chất thải hữu cơ độc hại trong một hệ thống khép kín, sử dụng các chất oxy hóa (ví dụ O_2 hoặc H_2O_2) ở nhiệt độ và áp suất tới hạn của nước (> 374 °C và 22,1 MPa). Dưới điều kiện đó, vật liệu hữu cơ trở nên hòa tan cao trong nước và phản ứng nhanh để tạo ra CO_2 , nước, axit vô cơ hoặc muối. SCWO có thể xử lý tất cả các hợp chất POP, nhưng chỉ giới hạn trong việc xử lý chất thải lỏng hoặc chất rắn có đường kính dưới 200 μm và hàm lượng chất hữu cơ dưới 20%. Giải pháp SCWO có thể xử lý với công suất 400 kg/giờ. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của giải pháp này là tốc độ gây ăn mòn thiết bị rất lớn, làm giảm độ tin cậy khi làm việc ở áp suất cao, thiết bị phức tạp, mức đầu tư và chi phí xử lý lớn. Công nghệ này đã được thương mại hóa bởi General Atomics and Foster Wheeler, USA.

- Phương pháp plasma (ở t° thấp hoặc t° cao): Chất thải cơ clo được bơm trực tiếp vào một buồng plasma, tại đây, nó được nhiệt phân dưới nhiệt độ cực cao trong buồng plasma (> 10.000°C) và phân hủy thành CO, CO_2 , HCl. Khí axit được loại bỏ trong một máy lọc khí và CO bị oxy hóa trước khi thải vào khí quyển. Công nghệ này có khả năng xử lý chất thải dạng lỏng và dạng khí với công suất xử lý 1-3 tấn/ngày và đã được thương mại hóa bởi BCD Group Inc., Brisbane, Australia. Hiện nay, công nghệ plasma lạnh đang được tập trung nghiên cứu, hứa hẹn sẽ có nhiều ưu điểm do phản ứng AOP diễn ra ở nhiệt độ thấp. Một điểm hạn chế ở công nghệ này, nếu không kiểm soát chặt chẽ khí thải thì có thể hình thành các hơi khí độc hại sau khi ra khỏi hệ thống xử lý. Hơn nữa, đây là công nghệ đòi hỏi thiết bị phức tạp, chi phí lớn, tiêu tốn điện năng, nếu hoạt động lâu dài sẽ phát sinh một lượng lớn nhiệt và hơi thoát ra.

- Phương pháp oxy hóa điện hóa trong môi trường Ce(IV) và Ag(II): Phân hủy các hợp chất cơ clo bằng các ion kim loại có tính khử rất mạnh như Ce(IV) hay Ag(II) được tạo ra trong môi trường điện hóa. Các chất này phản ứng với POP để tạo ra CO_2 , muối trung tính và dung dịch axit loãng. Quy trình xử lý tiến hành ở nhiệt độ thấp (60-95 °C) và ở áp suất gần áp suất khí quyển. Hiệu suất xử lý đạt trên 99,995 % với thuốc trừ sâu họ cơ clo, thử nghiệm xử lý PCB và dioxin với nồng độ xấp xỉ 5 mg/kg cho

hiệu quả xử lý tốt. Công nghệ này có thể xử lý với công suất 30 kg/ngày. Tuy nhiên, trong công nghệ này, màng T-Cell là phần quan trọng nhất song nó có độ bền không cao, nhanh bị bít, tắc bởi cặn và bị phá hủy bởi các chất hữu cơ khác có trong đối tượng cần xử lý. Công nghệ đã được thương mại hóa tại CerOx Corporation, USA và AEA Technologies, UK.

(4) Các phương pháp cơ - hóa lý tiên tiến:

- Phương pháp nghiền- trộn với hóa chất: Công nghệ khử halogen bằng phương pháp cơ - hóa học được thực hiện bằng cách trộn chất thải nguy hại với các hóa chất trong máy nghiền. Năng lượng giải phóng do va chạm giữa hạt vật liệu trong thiết bị nghiền sẽ kích thích phản ứng giữa các chất POP, CaO, các kim loại (Mg, Na, Al, Fe hoặc hợp kim) và các hydro (rượu, amin, polyete,...) để phá hủy hợp chất cơ clo tạo thành hợp chất clo vô cơ. Toàn bộ quá trình có thể mô tả như là một quá trình khử halogen trong điều kiện cơ - hóa học. Công nghệ này diễn ra ở nhiệt độ thấp, do đó, làm giảm khả năng hình thành hợp chất POP, không có khí thải phát sinh trong quá trình xử lý. Công nghệ này có thể được kết hợp sử dụng với các giải pháp công nghệ khác như: Tẩy rửa đất hoặc phục hồi sinh học để xử lý hợp chất POP. Công nghệ này mới chỉ ở mức thí điểm, chưa được thương mại hoá do hai lý do. Thứ nhất, phương pháp này tạo ra nhiều chất trung gian và các sản phẩm phân hủy vẫn còn chứa các halogen, vẫn tiềm ẩn nguy cơ phát tán chất độc hại, nguy hiểm ra môi trường. Thứ hai, thời gian phản ứng dài (vài giờ tới vài ngày). Hiệu suất xử lý đối với đất nhiễm PCB khoảng $20 \div 99 \%$. Phương pháp đã được áp dụng ở Mỹ, Nhật, New Zealand. Nhược điểm của công nghệ này là đất trước khi đưa vào xử lý cần phải qua công đoạn tiền xử lý để đạt độ khô thích hợp. Khi đó, trong quá trình sấy đất, các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) có khả năng bay hơi gây ô nhiễm không khí. Bụi phát sinh trong quá trình nghiền cũng là một vấn đề cần quan tâm xử lý.

- Phương pháp giải hấp nhiệt (TDT): Phương pháp giải hấp nhiệt sử dụng nhiệt độ để giải hấp các chất hữu cơ ô nhiễm ra khỏi đất và trầm tích cần xử lý. Công nghệ có thể xử lý chất ô nhiễm là dầu mỡ các loại, các dung môi hữu cơ chứa clo, TCE/PCE, hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV), hoá chất bảo quản gỗ, PAH, PCB, dioxin và furan. Quá trình giải hấp chất POP khỏi đất bằng công nghệ TDT phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nhiệt độ, áp suất hơi bão hòa, thời gian giữ nhiệt, tốc độ dòng và nồng độ của

chất ô nhiễm. Tùy thuộc vào kỹ thuật cấp nhiệt, kỹ thuật xử lý chất ô nhiễm ở trạng thái hơi và cách thức tiến hành khác nhau mà công nghệ giải hấp nhiệt có các tên thương mại khác nhau. Công nghệ giải hấp nhiệt MCSTM của Thermodyne Technologies, Inc đã tiến hành xử lý gần 24.000 tấn đất nhiễm chất độc/dioxin do bị rò rỉ từ các thùng chứa chất da cam chuyển về từ Việt Nam (chiến dịch Pacer Ivy 1972) tại đảo Johnston Atoll (Mỹ) trong thời gian 2002 ÷ 2003. Dự án tại Lantau Island, Hồng Kông, trong thời gian 2002 ÷ 2004 xử lý 30.000 m³ đất nhiễm dioxin ở nhiệt độ $T = 482 \div 538$ °C. Hàm lượng dioxin trước xử lý 3.100 ppt.TEQ và sau xử lý là 31 ppt.TEQ, hiệu suất xử lý đạt 99,9999 %, chi phí xử lý khoảng 834 USD/tấn. Công nghệ IPTD/ISTD của Công ty Terra Therm, Inc và Atlanta, GA đã được áp dụng tại một số dự án ở Mỹ và đã được trình diễn ở Nhật Bản vào năm 2010. Phương pháp do Terra-Therm Inc. (USA) đề xuất gồm hai bước, bước một là dùng điện cực gia nhiệt cho đất, bùn nhiễm trong mố (ụ đất) đến nhiệt độ thích hợp để làm bay hơi các hợp chất hữu cơ độc hại gây ô nhiễm; bước hai là thu gom, xử lý bằng các phương pháp thích hợp khác. Tuy nhiên, việc phát sinh khí thải, mùi là rất đáng quan tâm, bên cạnh đó, cần đầu tư lớn, chi phí vận hành và yêu cầu tay nghề cao.

- Phương pháp phân hủy hóa cơ: Đây là một phương pháp tiên tiến hiện nay để phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm, đặc biệt là PAH và dioxin. Để thực hiện phương pháp này, đất chứa chất ô nhiễm được nghiền bi ở nhiệt độ thường, có bổ sung thêm chất phân hủy clo (CaO). Trong quá trình nghiền, nhiệt lượng tạo ra làm tăng khả năng phản ứng ở bề mặt, các gốc tự do hoạt động mạnh tạo ra phản ứng trực tiếp với chất ô nhiễm. Vì vậy không cần bổ sung năng lượng trong quá trình xử lý, tuy nhiên, chỉ áp dụng tốt ở quy mô nhỏ.

- Phương pháp rửa đất: Công nghệ tẩy rửa đất là quá trình dựa vào nước hoặc dung môi, chất hoạt động bề mặt để loại bỏ chất ô nhiễm có trong các hạt keo đất. Cách thức điển hình được sử dụng trong tẩy rửa đất là phân tách vật lý, phân tách hóa học hoặc kết hợp cả hai. Phân tách vật lý là cô đặc các chất ô nhiễm vào khối lượng đất nhỏ hơn bằng cách khai thác sự khác biệt về đặc tính vật lý, hóa học giữa các hạt mang chất ô nhiễm và hạt đất (kích thước, mật độ, hình dạng, từ tính, tính bề mặt kỵ nước). Phân tách hoá học liên quan đến kỹ thuật hòa tan các hóa chất ô nhiễm từ đất với dung dịch nước chiết suất có chứa chất phản ứng hoá học như axit hoặc chất tạo

phức vòng càng. Ưu thế của công nghệ này làm giảm rất nhiều khối lượng đất cần làm sạch triệt để, sau đó đốt hay chôn lấp và vì vậy sẽ giảm chi phí xử lý đất ô nhiễm. Công nghệ tẩy rửa đất được áp dụng rộng rãi ở Châu Âu và Nhật Bản nhưng lại ít được sử dụng ở Hoa Kỳ. Công nghệ này cũng có những hạn chế, phụ thuộc loại đất và cũng sẽ “tương đối kém hiệu quả” nếu $> 40\text{-}50\%$ đất có đường kính $< 63\text{ }\mu\text{m}$ hoặc có thành phần phức tạp. Công nghệ này khó xác định được cụ thể mức giảm khối lượng có thể đạt được; nồng độ cao nhất có thể xử lý được để đạt quy chuẩn cho phép. Quá trình xử lý sinh ra nước thải, chất thải rắn chứa nồng độ chất ô nhiễm cao, cần phải có biện pháp xử lý tiếp theo.

(5) Các phương pháp sinh học:

- Phương pháp sử dụng vi sinh vật: Sử dụng các vi sinh vật hiếu khí, kỵ khí hoặc tùy nghi để phân hủy các chất độc trong đất, trầm tích, nước. Phương pháp này thân thiện, chi phí thấp, nhưng thời gian xử lý dài, hiệu suất xử lý thấp (khoảng 35%), đặc biệt ở nồng độ chất ô nhiễm cao thì hiệu suất xử lý còn thấp hơn rất nhiều. Phương pháp này chủ yếu mới được thử nghiệm thực tế ở quy mô nhỏ. Việc tìm ra các vi sinh vật hoặc chế phẩm vi sinh có khả năng phân hủy dioxin, PCB,... nhiễm trong đất, cũng như điều kiện để duy trì sự tồn tại, tăng sinh của chúng là rất khó khăn. Hiện nay, một số chế phẩm vi sinh cũng đã được giới thiệu có khả năng xử lý đất/trầm tích nhiễm dioxin, PCB, cơ clo,... Trong nước, nhóm nghiên cứu của Nguyễn Duy Bình và cộng sự, nhóm nghiên cứu của Đặng Thị Cẩm Hà - Viện Công nghệ Sinh học cũng đã thử nghiệm một số chế phẩm sinh học để xử lý đất nhiễm chất độc hóa học/dioxin tại sân bay Đà Nẵng và sân bay Biên Hòa. Tuy nhiên, thời gian xử lý là rất dài, chỉ hiệu quả với các đất có hàm lượng ô nhiễm thấp ($< 1000\text{ ppt TEQ}$). Đến thời điểm hiện tại, kết luận chính thức về hiệu quả kinh tế kỹ thuật cũng như hiệu quả xử lý của giải pháp dùng chế phẩm sinh học ở trong nước vẫn chưa rõ ràng, chưa triển khai áp dụng- nhân rộng vào thực tiễn (các điểm nóng ô nhiễm chất độc hóa học/dioxin như sân bay Đà Nẵng, Biên Hòa, Phù Cát, A Lưới,...).

- Phương pháp sử dụng thực vật- mùn: Phương pháp này sử dụng các enzym hoặc hệ enzym nội bào hoặc ngoại bào để phân hủy các chất độc (POP, dioxin) nhiễm trong đất/trầm tích. Nhìn chung, đây là phương pháp thân thiện, chi phí thấp, nhưng thời gian xử lý dài, hiệu quả xử lý không cao (khoảng 30-40 %), đặc biệt ở nồng độ

chất ô nhiễm cao. Phương pháp này chủ yếu được thử nghiệm thực tế ở quy mô nhỏ. Trong nước, một số nhóm nghiên cứu của Viện Công nghệ Sinh học, Viện Công nghệ mới phối kết hợp với đối tác nước ngoài cũng đã thử nghiệm đối với mùn trồng nấm và nấm sò. Tuy nhiên, hiệu quả và khả năng nhân rộng còn nhiều điều chưa được minh chứng rõ ràng.

Như vậy, mỗi phương pháp xử lý POP nói chung và chất độc hóa học/dioxin nói riêng nhiễm trong đất, trầm tích đều có ưu điểm và hạn chế riêng. Tiêu chí để lựa chọn công nghệ xử lý POP đã được Tổ chức phát triển Công nghiệp Liên hiệp quốc (UNIDO) và Trung tâm Khoa học và Công nghệ cao quốc tế đề xuất gồm: Công nghệ đã được áp dụng; chi phí cho quá trình xử lý; giới hạn nồng độ xử lý; thời gian làm sạch; độ tin cậy và tính an toàn của công nghệ; hướng phát triển và các ảnh hưởng tiêu cực khác. Do đó, để đạt được các mục tiêu đề ra trong từng trường hợp cụ thể, người ta thường phải áp dụng kết hợp một số phương pháp xử lý khác nhau. Các giải pháp được ưu tiên hiện nay, đó là xử lý triệt để chất ô nhiễm, không gây ô nhiễm thứ cấp, chi phí hợp lý và có khả năng phục hồi môi trường sinh học cho các vùng bị ô nhiễm. Một số giải pháp kết hợp, tiềm năng để xử lý POP nhiễm trong đất, trầm tích cũng đã được ứng dụng trong thực tế, nhưng cũng chưa có những quy trình cụ thể, được chứng minh hiệu quả thực tế để có thể áp dụng thành công trong xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin trong thực tế dù đây là một trong những nhu cầu cấp bách tại Việt Nam.

Trong thực tế hiện nay, vẫn có nhu cầu về những quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin một cách hiệu quả, an toàn, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao.

Bản chất của sáng chế

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học bao gồm các bước:

- (i) Tiền xử lý;
- (ii) Xử lý bằng vật liệu nZVM;
- (iii) Xử lý kết hợp phương pháp sinh học;
- (iv) Chôn lấp.

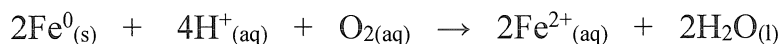
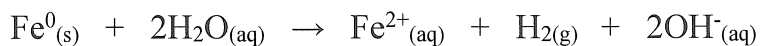
Quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nZVM kết hợp phương pháp sinh học theo sáng chế ứng dụng kết hợp quá trình xử lý bằng vật liệu nZVM là vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 được biến tính bề mặt bằng carboxymethyl xenluloza (Fe-Cu-CMC) kết hợp phương pháp sinh học ứng dụng hệ enzym ngoại bào lacaza, lignin peroxidaza và manganese peroxidaza (LiP/MnP) từ mùn trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* cùng các vi sinh vật được phân lập từ đất nhiễm dioxin từ sân bay Phù Cát. Các chủng vi sinh vật này bao gồm *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22, hiện đang được lưu giữ ở dạng thuần khiết về mặt sinh học tại Viện Công nghệ mới - Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, các chủng thuần khiết về mặt sinh học được lưu giữ ở dạng lỏng, trong glycerol 20 % ở -80 °C.

Như đã đề cập ở trên, với ưu điểm về diện tích bề mặt riêng lớn, hoạt tính cao, thế oxy hóa khử mạnh,... nên hiện nay vật liệu nano kim loại hóa trị 0 đang được tập trung nghiên cứu sử dụng trong xử lý nước và đất nhiễm độc. Các nano kim loại thường được sử dụng bao gồm Fe, Mg, Pd và Ag, trong đó, nano sắt hóa trị 0 (nZVI) được sử dụng nhiều hơn cả. Năm 2000, thử nghiệm đầu tiên về nano sắt hóa trị 0 (nZVI) để xử lý trichloroetylen trong nước ngầm tại một cơ sở sản xuất tại Trenton, New Jersey, Hoa Kỳ cho kết quả rất tốt. Người ta cho rằng, nZVI là một vật liệu đầy hứa hẹn để xử lý đất và nước ngầm bị nhiễm POP do diện tích bề mặt lớn, khả năng tham gia phản ứng cao. Diện tích bề mặt riêng lớn cho phép nZVI có khả năng phản ứng cao gấp 10 đến 1000 lần so với dạng hạt ZVI kích thước micro, và khả năng hấp phụ cũng cao hơn nhiều, do đó, nó có khả năng khử lớn hơn. Như vậy, số lượng nZVI sử dụng là nhỏ cũng đã đủ để xử lý ô nhiễm, đồng nghĩa với việc giảm thêm chi phí xử lý. Nó cũng có tiềm năng xử lý các chất ô nhiễm như các hợp chất hữu cơ chứa clo, nitrat và crom (VI) có thể tìm thấy nhiều trong môi trường nước.

Về mặt bản chất hóa học, Fe^0 có thế khử (E^0) tiêu chuẩn là - 0,440 V ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$). Như vậy, nó là một chất đóng vai trò chất cho electron. Điều này có nghĩa là về mặt lý thuyết Fe^0 có thể khử bất kỳ chất ô nhiễm nào có thế khử cao hơn - 0,440 V.



Nước đóng vai trò như là chất nhận electron:



Vì quá trình oxy hóa Fe^0 sử dụng H^+ và tạo ra các ion OH^- , dẫn đến sự tăng pH dung dịch. Năng lượng tự do ở bề mặt của nZVI cao cùng với sự hấp phụ của nước trên bề mặt sắt dẫn đến sự hình thành các nhóm hydroxyl trên bề mặt. Do đó, trước khi tham gia phản ứng với các chất ô nhiễm, nZVI phản ứng nhanh với nước và/hoặc oxy xung quanh, hình thành nên lớp oxy hóa thụ động. Hầu hết các tài liệu về cơ chế độc tính của vi sinh vật cho thấy rằng sự hình thành Fe^{2+} và các gốc tự do (ROS) khi tiếp xúc với nZVI đã gây ra sự phá vỡ cấu trúc tế bào hoặc làm tăng tính thấm của màng (Chen và cộng sự, 2012), tạo điều kiện cho Fe^{2+} đi vào trong tế bào. Sau khi đó, Fe^{2+} có thể phản ứng với H_2O_2 dẫn đến stress oxy hóa và cản trở việc vận chuyển các chất dinh dưỡng (Naseem và Farrukh, 2015). Nghiên cứu của Xiu và cộng sự (2010) cho thấy vi khuẩn khử clo TCE bị ức chế sinh học bởi nZVI với hàm lượng với 1g/L nZVI. Sự suy giảm hiệu quả xử lý TCE giảm dần khi có liều Fe^0 tăng, dao động từ 0,01 đến 0,1 g/L, và chấm dứt hoàn toàn ở liều 0,3 g/L trở lên (Barnes và cộng sự, 2010). Điều này cho thấy, hàm lượng nZVI ở ngưỡng nào đó có thể có tác dụng phụ đối với các vi khuẩn khử clo. Chỉ riêng khả năng phản ứng cao của nZVI là không đủ để khắc phục ô nhiễm hiệu quả. Các nghiên cứu sau đó, đã tập trung nghiên cứu và khắc phục được hạn chế nêu trên của nZVI thông qua việc biến tính bề mặt với các tác nhân như chất hoạt động bề mặt, polyme sinh học, sacarit, gôm,... và đồng thời gia tăng khả năng di chuyển của chúng đến khắp khu vực bị ô nhiễm cũng như hình thành nên môi trường thuận lợi cho vi sinh vật phát triển. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng cấu trúc của hạt nano gồm 2 phần, trong đó lõi bên trong thể hiện các đặc tính của sắt kim loại (chất khử) và vỏ oxy hóa với các đặc tính của sắt oxit (chất hấp thụ). Cơ chế chính của lõi là nó hoạt động như một nguồn electron để khử hóa các chất ô nhiễm. Sắt oxit mặc dù có thể hấp thụ mạnh kim loại trong đất nhưng không có nhiều thông tin về hiệu quả xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong đất, và nó cũng gây rào cản cho sự dịch chuyển điện tử từ lõi. Hơn nữa, bản thân nZVI nhanh chóng bị sa lắng, kết bó, làm giảm khả năng hoạt hóa và di chuyển khi sử dụng trong thực tế. Hiện nay, đã có một số nghiên cứu chế tạo tổ hợp vật liệu nano lưỡng kim loại trên cơ sở sắt. Các kim loại thường được đưa vào cùng với kim loại sắt là Pd (Smuleac và cộng sự, 2011), Ni (Jong-Soo Choi và cộng sự,

2021), Cu,... Khi đó, hoạt tính của nZVM được tái sinh nhờ sự chênh lệch hiệu điện thế của hai kim loại trong hạt (Fe và Cu). Quá trình phản ứng- tái sinh- phản ứng- tái sinh liên tục diễn ra trong tổ hợp nZVM khi tiếp xúc với phân tử chất độc, dẫn đến việc gia tăng hiệu quả xử lý của vật liệu. Bề mặt vật liệu này được biến tính bằng Na-CMC. Hướng nghiên cứu này cũng được nhiều nhà khoa học trên thế giới triển khai (Josephine Q. Borja và cộng sự, 2015; Fang Zhu và cộng sự, 2017; Abhisek Mondal và cộng sự, 2022).

Để đạt được điều này, giải pháp theo sáng chế đã ứng dụng hạt nano nZVM gồm 2 phần (Fe- Cu), trong đó lõi bên trong (Fe) thể hiện đặc tính của kim loại hóa trị 0 (chất khử) và vỏ oxy hóa (Fe_xO_y -Cu) với các đặc tính của oxit (chất oxy hóa). Lõi nZVM như một nguồn cung cấp electron để thực hiện phản ứng khử hóa các chất độc hóa học thông qua quá trình dehalogen hóa. Khi đó, các nguyên tử clo trong phân tử sẽ bị cắt đứt, chuyển chất độc thành dạng ít clo, ít độc hơn hoặc không độc, tạo điều kiện cho các vi sinh vật hiếu khí phân hủy và khoáng hóa hoàn toàn các chất hữu cơ. Hoạt tính của nZVM được tái sinh nhờ sự chênh lệch hiệu điện thế của hai kim loại trong hạt (Fe và Cu). Ngoài ra, phản ứng của nZVM với các thành phần hóa học trong đất sẽ giải phóng khí H_2 làm kích thích sự phát triển của vi sinh vật kỵ khí và quá trình dehalogen hóa. CMC được sử dụng để biến tính bề mặt hạt nano Fe-Cu, chống kết bó trong dung dịch sau khi chế tạo và tạo môi trường để vi sinh vật bám trên bề mặt hạt nano.

Mặt khác, như chúng ta đã biết, các chất có độ độc cao hay có nồng độ ô nhiễm cao thường gây ức chế sinh trưởng của vi sinh vật, đồng thời gây độc hoặc gây chết đối với nhiều vi sinh vật bản địa nên thành phần và số lượng các vi sinh vật trong các khu vực ô nhiễm sẽ thấp, đặc biệt là với đất nhiễm chất độc hóa học dioxin. Để giảm bớt độ độc của chất ô nhiễm trong đất, có thể sử dụng các vi sinh vật kỵ khí, có sẵn ở tầng sâu trong đất, có khả năng dehalogen hóa tạo thành chất ít độc hơn cho các vi sinh vật hiếu khí phân hủy và khoáng hóa (tạo điều kiện kích thích các vi sinh vật này phát triển). Mặt khác, các enzym ngoại bào có khả năng phân hủy các hợp chất lignin như lacaza (Laccase), LiP (Lignin peroxidase), MnP (Manganese peroxidase) có phổ hoạt động cơ chất rộng, chúng có khả năng phân hủy các hợp chất vòng thơm như dioxin/furan hoặc các hợp chất PCB, DDT, 2,4-D, 2,4,5-T,... Các enzym này có mặt ở

nhiều loại nấm có khả năng phân hủy gỗ mục để sinh trưởng như *Phanerosporium*, *Pleurotus*. Trong số đó, nấm sò *Pleurotus sajor caju* nuôi trồng trên giá thể là rơm, mùn cưa có khả năng sinh ra một lượng lớn các enzym lacaza, LiP, MnP với hoạt tính cao. Nấm sò này có hàm lượng dinh dưỡng cao nên được trồng phổ biến. Mùn trồng nấm sau khi thu hoạch có lượng lớn các chất dinh dưỡng, enzym và mùn. Các chất này khi vào đất ô nhiễm dioxin sẽ cung cấp thêm chất dinh dưỡng và mùn làm giàu mùn cho đất, tạo điều kiện cho các vi sinh vật bản địa phát triển. Đồng thời, các vi sinh vật được phân lập từ đất nhiễm dioxin từ sân bay Phù Cát trên cơ sở sàng lọc các chủng có khả năng phát triển tốt trong môi trường có nồng độ dioxin cao, lên đến khoảng 5000 pg TEQ/g đất như nguồn C duy nhất, được bổ sung vào đất làm cho quá trình phân hủy và chuyển hóa diễn ra nhanh hơn, khắc phục được tác động ức chế vi sinh vật của dioxin và các chất có độ độc cao khác.

Mô tả chi tiết sáng chế

Quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học sẽ được mô tả một cách chi tiết dưới đây. Người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể hiểu rõ được các yêu cầu về điều kiện cơ sở vật chất, lưu ý khi tiếp xúc và xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin.

(i) Tiền xử lý:

Đưa đất, trầm tích nhiễm dioxin từ khu vực cần xử lý vào khu vực lưu chứa. Đất, trầm tích nhiễm dioxin có thể xử lý có độ độc lên đến 5000 ppt TEQ. Thông thường, đất, trầm tích tại các khu vực nhiễm dioxin thường là lớp đất mặt đến lớp đất ở độ sâu khoảng 2 m, có độ pH vào khoảng 6,0-7,2 và độ ẩm 75-90 %.

Tiến hành loại bỏ rác, tạp chất như đá tảng, cành cây, và thực hiện làm nhỏ đất, trầm tích đến kích thước < 3 mm.

Đưa đất, trầm tích sau khi làm nhỏ vào bồn trộn. Việc đưa đất, trầm tích vào bồn trộn này có thể thực hiện theo từng mẻ xử lý hoặc đồng thời tùy vào lượng đất, trầm tích cần xử lý và quy mô thiết bị.

(ii) Xử lý bằng vật liệu nZVM:

Vật liệu nZVM là vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 được biến tính bề mặt bằng carboxymethyl xenluloza gồm 2 phần Fe- Cu (Fe-Cu-CMC), trong đó lõi bên trong Fe thể hiện đặc tính của kim loại hóa trị 0 (chất khử) và vỏ oxi hóa Fe_xO_y -Cu với các đặc tính của oxit (chất oxy hóa), bề mặt được biến tính bằng carboxymethyl xenluloza. Vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC sau chế tạo tồn tại ở dạng huyền phù màu đen, hoạt tính ổn định trong 90 ngày, khối lượng riêng 0,920-0,925 g/mL, kích thước hạt 40-75 nm, môi trường phân tán cồn- nước, nhóm chức và liên kết bề mặt gồm O-H, C-H, C=C, C-O-C, nồng độ kim loại tổng 6000 ppm.

Vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC được pha với nước sạch để thu được dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC nồng độ 500-530 ppm. Sau đó, dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC được đưa vào bồn trộn theo tỷ lệ thể tích đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý: dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC là 25:6 ($\text{m}^3:\text{m}^3$). Trộn đều đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC trong thời gian 45-60 phút để đảm bảo vật liệu được phân bố đều trong đất.

Thực hiện điều chỉnh độ pH đến giá trị $\text{pH}=6,2-7,0$ bằng dung dịch NaOH 0,01 % hoặc dung dịch H_2SO_4 0,01 %, và cấp nước sạch vào bồn xử lý để độ ẩm đạt 90-95 %, thực hiện trộn tiếp trong thời gian 15 phút để đảm bảo độ đồng nhất của hỗn hợp xử lý và đất, trầm tích nhiễm dioxin bắt đầu được dehalogen hóa bởi nZVM Fe-Cu-CMC.

Các điều kiện về tỷ lệ vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC được sử dụng, độ pH và độ ẩm đều là các điều kiện tối ưu để đảm bảo hoạt tính của vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC trong quá trình xử lý dioxin. Độ pH $=6,2-7,0$ và độ ẩm 90-95% là thích hợp nhất cho thể oxy hoá khử của nZVM Fe-Cu-CMC đạt giá trị cực đại, duy trì được trạng thái hoạt động tốt nhất của vật liệu nano và cũng là điều kiện thích hợp để cho các tác nhân sinh học hoạt động ở các giai đoạn sau. Dioxin ở bước này được dehalogen hóa tạo thành những hợp chất có độ độc thấp hơn, là các hợp chất trung gian có 0-2 nguyên tử Cl.

(iii) Xử lý kết hợp phương pháp sinh học:

Tạo hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng cách phối trộn mùn thu được sau khi trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* với các chất dinh dưỡng và dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật bao gồm *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2,

Bacillus sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 theo tỷ lệ khối lượng mùn:hỗn hợp các chất dinh dưỡng:dịch nuôi cấy hỗn hợp là 17:1:2.

Mùn thu được sau khi trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* là giá thể gồm rom, mùn cưa chứa một lượng lớn các enzym lacaza, LiP, MnP với hoạt tính cao được sinh ra trong quá trình sinh trưởng và phát triển của nấm sò. Hệ enzym lacaza, LiP và MnP từ nấm sò *Pleurotus sajor caju* đã được chứng minh là có hiệu quả cao trong việc phân hủy các hợp chất hữu cơ khó phân hủy và dioxin. Ngoài việc cung cấp hệ các enzym này, mùn thu được sau khi trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* còn có tác dụng làm giàu mùn cho đất, tạo điều kiện thích hợp cho vi sinh vật phát triển.

Các chủng vi sinh vật bao gồm *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 là các chủng được phân lập tại vị trí đất, trầm tích nhiễm dioxin tại sân bay Phù Cát. Các chủng này được phân lập và xác định khả năng phát triển trong môi trường nhiễm chất độc hóa học, dioxin cao, sau đó thực hiện định danh bằng giải trình tự đoạn gen 16S rARN. Các chủng được lựa chọn là các chủng có thể phát triển tốt trong môi trường có nồng độ dioxin cao, lên đến khoảng 5000 pg TEQ/g đất như nguồn C duy nhất. Các chủng *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 hiện nay đang được lưu giữ ở dạng thuần khiết về mặt sinh học tại Viện Công nghệ mới-Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, trong glycerol 20 % ở -80 °C. Các vi sinh vật này sẽ phân hủy trực tiếp chất độc dioxin còn lại sau khi xử lý bằng nZVM Fe-Cu-CMC, cũng như các sản phẩm trung gian sau khi đã dehalogen hóa bằng nZVM Fe-Cu-CMC thành các chất ít độc hơn hoặc không độc, hoặc khoáng hóa hoàn toàn thành CO₂ và H₂O. Đồng thời, các vi sinh vật này cũng sẽ góp phần cải tạo, phục hồi sinh học đất bị ô nhiễm sau khi được đưa trở lại môi trường (chôn lấp).

Các chủng *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5,

Neobacillus sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 được nuôi cấy riêng rẽ trong môi trường DSM đến khi đạt mật độ 10^7 - 10^8 CFU/mL, thu dịch nuôi cấy từng loại vi sinh vật, sau đó thực hiện trộn lẫn các dịch nuôi cấy của 11 vi sinh vật này theo tỷ lệ mật độ vi sinh vật là 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1 để thu dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật.

Hỗn hợp các chất dinh dưỡng bao gồm KH_2PO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , cao nấm men, pepton với tỷ lệ 1:1:1:1:1 về khối lượng. Các hợp chất này đóng vai trò cung cấp dinh dưỡng, tạo điều kiện cho vi sinh vật phát triển trong và sau quá trình xử lý.

Hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin thu được có mật độ vi sinh vật từ 10^5 - 10^7 CFU/g, độ ẩm 50 %, dạng mùn nhỏ, màu nâu, mùi đặc trưng của hỗn hợp mùn vi sinh.

Bổ sung hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin vào bồn trộn theo tỷ lệ đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý:hỗn hợp sinh học xử lý là 50 kg/tấn đất, trầm tích.

Thực hiện trộn đều trong thời gian 30 phút để giúp hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin được phân bố đều trong đất, trầm tích đã được xử lý bằng nZVM Fe-Cu-CMC và xử lý trực tiếp chất độc dioxin còn lại sau khi xử lý bằng nZVM Fe-Cu-CMC, cũng như các sản phẩm trung gian khác nhờ hệ enzym lacaza, LiP, MnP và sự phát triển bước đầu của các vi sinh vật. Sau khi trộn, thu được hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý.

(iv) Chôn lấp:

Thực hiện chôn lấp hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý thu được từ bước (iii), trong quá trình này hệ các vi sinh vật vẫn tiếp tục phát triển và làm giảm độ độc của hỗn hợp đất, trầm tích này. Việc chôn lấp cần được thực hiện sao cho hỗn hợp đất, trầm tích được chôn lấp không tiếp xúc trực tiếp với môi trường đất xung quanh. Có thể thực hiện chôn lấp hố bê tông hoặc hố đất đã lu lèn, có phủ lớp vải địa kỹ thuật và vải HDPE nhằm tránh hỗn hợp sau xử lý tiếp xúc với môi trường đất xung quanh. Hố chôn lấp hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý được để ở điều kiện thường, trong thời gian ít nhất 30 ngày. Sau đó, đất sau xử lý có thể sử dụng cho mục đích đất rừng- đất trồng cây lâu năm theo QCVN 45:2012/BTNMT.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học được ứng dụng vào xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin lấy tại hố chôn lấp cô lập của sân bay Phù Cát, tỉnh Bình Định.

Đưa 800 tấn đất, trầm tích nhiễm dioxin từ hố chôn lấp cô lập của sân bay Phù Cát, Bình Định vào khu vực lưu chứa. Nồng độ chất độc hóa học dioxin trong mẫu đất, trầm tích lấy tại hố chôn lấp cô lập của sân bay Phù Cát- Bình Định (do Trung tâm Nhiệt đới Việt- Nga phân tích) đạt trong khoảng 1200-1500 TEQ (pg/g), có độ pH= 6,6-7,2 và độ ẩm khoảng 70-95 %.

Tiến hành loại bỏ rác, đá tảng, cành cây, và thực hiện làm nhỏ đất, trầm tích đến kích thước < 3 mm.

Đưa đất, trầm tích sau khi làm nhỏ vào bồn trộn theo từng mẻ khoảng 8 tấn/mẻ (tương đương mỗi mẻ xử lý 5 m³ đất, trầm tích).

Vật liệu nZVM được sử dụng là vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 được biến tính bề mặt bằng carboxymetyl xenluloza gồm 2 phần Fe- Cu (Fe-Cu-CMC) tồn tại ở dạng huyền phù màu đen, hoạt tính ổn định trong 90 ngày, khối lượng riêng 0,920-0,925 g/mL, kích thước hạt 40-75 nm, môi trường phân tán cồn- nước, nhóm chức và liên kết bề mặt gồm O-H, C-H, C=C, C-O-C, nồng độ kim loại tổng 6000 ppm.

Vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC được pha với nước sạch để thu được dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC nồng độ 500-530 ppm. Sau đó, dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC được đưa vào bồn trộn theo lượng 1200 L cho mỗi mẻ xử lý. Trộn đều đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với vật liệu nZV Fe-Cu-CMC trong thời gian 45-60 phút để đảm bảo vật liệu được phân bố đều trong đất.

Thực hiện điều chỉnh độ pH đến giá trị pH=6,8 bằng dung dịch NaOH 0,01 % và cấp nước sạch vào bồn xử lý để độ ẩm đạt 90%, thực hiện trộn tiếp trong thời gian 15 phút.

Mùn thu được sau khi trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* từ các trang trại trồng nấm được sử dụng.

Các chủng vi sinh vật bao gồm *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 hiện nay đang được lưu giữ ở dạng thuần khiết về mặt sinh học tại Viện Công nghệ mới-Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, trong glycerol 20 % ở -80 °C được hoạt hóa và nuôi cấy riêng rẽ trong môi trường DSM đến khi đạt mật độ khoảng 10^7 - 10^8 CFU/mL, thu dịch nuôi cấy từng loại vi sinh vật, sau đó thực hiện trộn lẫn các dịch nuôi cấy của 11 vi sinh vật này theo tỷ lệ mật độ vi sinh vật là 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1 để thu dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật.

Tạo hỗn hợp các chất dinh dưỡng bao gồm KH_2PO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , cao nấm men, pepton với tỷ lệ 1:1:1:1:1 về khối lượng.

Tạo hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng cách phối trộn mùn thu được sau khi trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* với hỗn hợp chất dinh dưỡng và dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật theo tỷ lệ khối lượng mùn:hỗn hợp các chất dinh dưỡng:dịch nuôi cấy hỗn hợp là 17:1:2 (85 % mùn, 5 % hỗn hợp các chất dinh dưỡng và 10% dung dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật, theo khối lượng). Hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin thu được có mật độ vi sinh vật từ 10^5 - 10^7 CFU/g, độ ẩm 50%, dạng mùn nhỏ, màu nâu, mùi đặc trưng của hỗn hợp mùn vi sinh.

Bổ sung 400 kg hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin vào bồn trộn.

Thực hiện trộn đều trong thời gian 30 phút, thu được hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý. Hàm lượng dioxin còn lại trong hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý là 204- 228 TEQ pg/g, đã giảm trên 81 % so với hàm lượng ban đầu.

Thực hiện chôn lấp hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý trong hố đất đã lu lèn, có phủ lớp vải địa kỹ thuật và vải HDPE. Sau 30 ngày, hàm lượng dioxin còn lại trong đất, trầm tích sau chôn lấp nằm trong khoảng 27-45 TEQ pg/g, đáp ứng quy chuẩn QCVN 45:2012/BTNMT quy định giới hạn tối đa cho phép của dioxin đối với đất rừng, đất trồng cây lâu năm.

Kết quả phân tích đánh giá chất lượng đất, trầm tích nhiễm dioxin cho thấy:

+ Với đất trước xử lý: Độ ẩm 70-95 %; pH nước 6,6-7,2; pH KCl 5,25-5,63; dung tích hấp thu CEC 4,82-6,32 meq/100g; hữu cơ tổng số 0,12-0,17 %; nitơ tổng số 0,02 %N; photpho tổng số 0,06-0,08 %P₂O₅; kali tổng số 0,62-0,72 %K₂O; nitơ dễ tiêu 0,39-0,45 mgN/100g; photpho dễ tiêu Brayll 1,34-1,64; kali dễ tiêu 7,34-8,53 mg K₂O/100 g.

+ Với đất sau xử lý: Độ ẩm 70-95 %; pH nước 6,2-7,2; pH KCl 4,25-4,95; dung tích hấp thu CEC 4,42-5,55 meq/100g; hữu cơ tổng số 0,12-0,17 %; nitơ tổng số 0,02 %N; photpho tổng số 0,05-0,08 %P₂O₅; kali tổng số 0,29-0,69 %K₂O; nitơ dễ tiêu 0,63-0,76 mgN/100g; photpho dễ tiêu Brayll 2,22-7,11; kali dễ tiêu 20,73-34,69 mg K₂O/100 g.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học. Quy trình có khả năng xử lý đất, trầm tích nhiễm chất độc hóa học/dioxin ở vùng nồng độ 1000-5000 TEQ pg/g. Hơn nữa, chất lượng đất sau xử lý được cải thiện rõ rệt, không bị phong hóa, hàm lượng hữu cơ tổng số, hàm lượng nitơ, hàm lượng photpho, hàm lượng kali đều gia tăng so với đất trước xử lý. Đây là điều kiện cần thiết để vi sinh vật, thực vật phát triển trên đất, trầm tích sau xử lý. Đây cũng chính là ưu điểm của quy trình này khi so với các phương pháp khác. Quy trình theo sáng chế đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao. Đất, trầm tích sau xử lý đáp ứng quy chuẩn QCVN 45:2012/BTNMT quy định giới hạn tối đa cho phép của dioxin đối với đất rừng, đất trồng cây lâu năm và hoàn toàn phù hợp để vi sinh vật cũng như thực vật phát triển.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 (nZVM- nanoscale zero-valent bimetal) kết hợp phương pháp sinh học bao gồm các bước:

(i) Tiền xử lý:

Đưa đất, trầm tích nhiễm dioxin từ khu vực cần xử lý vào khu vực lưu chứa, trong đó đất, trầm tích nhiễm dioxin có thể có độ độc lên đến 5000 ppt TEQ, có độ pH vào khoảng 6,0-7,2 và độ ẩm 75-90 %;

Tiến hành loại bỏ rác, tạp chất như đá tảng, cành cây, và thực hiện làm nhỏ đất, trầm tích đến kích thước < 3 mm;

Đưa đất, trầm tích sau khi làm nhỏ vào bồn trộn, việc đưa đất, trầm tích vào bồn trộn này có thể thực hiện theo từng mẻ xử lý hoặc đồng thời tùy vào lượng đất, trầm tích cần xử lý và quy mô thiết bị;

(ii) Xử lý bằng vật liệu nZVM:

Pha vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC với nước sạch để thu được dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC nồng độ 500-530 ppm, trong đó vật liệu nZVM Fe-Cu-CMC là vật liệu nano lưỡng kim loại hóa trị 0 được biến tính bề mặt bằng carboxymetyl xenluloza gồm 2 phần Fe-Cu (Fe-Cu-CMC), lõi bên trong Fe thể hiện đặc tính của kim loại hóa trị 0 (chất khử) và vỏ oxi hóa $\text{Fe}_x\text{O}_y\text{-Cu}$ với các đặc tính của oxit (chất oxy hóa), bề mặt được biến tính bằng carboxymetyl xenluloza, ở dạng huyền phù màu đen, hoạt tính ổn định trong 90 ngày, khối lượng riêng 0,920-0,925 g/mL, kích thước hạt 40-75 nm, môi trường phân tán cồn- nước, nhóm chức và liên kết bề mặt gồm O-H, C-H, C=C, C-O-C, nồng độ kim loại tổng 6000 ppm;

Đưa dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC thu được đưa vào bồn trộn theo tỷ lệ thể tích đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý: dung dịch nZVM Fe-Cu-CMC là 25:6 ($\text{m}^3:\text{m}^3$);

Trộn đều đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý với vật liệu nZV Fe-Cu-CMC trong thời gian 45-60 phút;

Thực hiện điều chỉnh độ pH đến giá trị pH=6,2-7,0 bằng dung dịch NaOH 0,01 % hoặc dung dịch H₂SO₄ 0,01 %, và cấp nước sạch vào bồn xử lý để độ ẩm đạt 90-95 %, thực hiện trộn tiếp trong thời gian 15 phút;

(iii) Xử lý kết hợp phương pháp sinh học:

Tạo hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin bằng cách phối trộn mùn thu được sau khi trồng nấm sò *Pleurotus sajor caju* với các chất dinh dưỡng và dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật bao gồm *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 theo tỷ lệ khối lượng mùn:hỗn hợp các chất dinh dưỡng:dịch nuôi cấy hỗn hợp là 17:1:2, thu được hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin có mật độ vi sinh vật từ 10⁵ - 10⁷ CFU/g, độ ẩm 50%, dạng mùn nhỏ, màu nâu, mùi đặc trưng của hỗn hợp mùn vi sinh, trong đó:

- dịch nuôi cấy hỗn hợp 11 chủng vi sinh vật thu được bằng cách nuôi cấy riêng rẽ các chủng *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 trong môi trường DSM đến khi đạt mật độ 10⁷ -10⁸ CFU/mL, thu dịch nuôi cấy từng loại vi sinh vật, sau đó thực hiện trộn lẫn các dịch nuôi cấy của 11 vi sinh vật này theo tỷ lệ mật độ vi sinh vật là 1:1:1:1:1:1:1:1:1:1:1, trong đó các chủng *Bacillus* sp. BPC1, *Bacillus* sp. BPC2, *Bacillus* sp. BPC11, *Bacillus* sp. BPC12; *Peanibacillus* sp. BPC3, *Peanibacillus* sp. BPC4, *Neobacillus* sp. BPC5, *Neobacillus* sp. BPC6, *Bacillus* sp. BPC8, *Bacillus* sp. BPC23, *Klebsiella* sp. BPC22 là các chủng được phân lập tại vị trí đất, trầm tích nhiễm dioxin tại sân bay Phù Cát, hiện nay đang được lưu giữ ở dạng thuần khiết về mặt sinh học tại Viện Công nghệ mới-Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, trong glycerol 20% ở -80°C;

- Hỗn hợp các chất dinh dưỡng bao gồm KH₂PO₄, MgSO₄, CaCl₂, cao nấm men, pepton với tỷ lệ 1:1:1:1:1 về khối lượng;

Bổ sung hỗn hợp sinh học xử lý đất, trầm tích nhiễm dioxin vào bồn trộn theo tỷ lệ đất, trầm tích nhiễm dioxin cần xử lý:hỗn hợp sinh học xử lý là 50 kg/tấn đất, trầm tích, trộn đều trong thời gian 30 phút;

(iv) Chôn lấp:

Thực hiện chôn lấp hỗn hợp đất, trầm tích sau xử lý thu được từ bước (iii) ở điều kiện thường, trong thời gian ít nhất 30 ngày, trong đó việc chôn lấp cần được thực hiện sao cho hỗn hợp đất, trầm tích được chôn lấp không tiếp xúc trực tiếp với môi trường đất xung quanh.