

TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ
PHÂN VIỆN CÔNG NGHỆ MỚI VÀ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

-----o0o-----

BÁO CÁO TỔNG KẾT KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
(Đề tài nhánh cấp Nhà nước)

**NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC ĐỂ XỬ LÝ
NƯỚC THẢI CÓ CHỨA CHẤT ĐỘC HẠI LÀ THÀNH PHẦN
THUỐC PHÒNG, THUỐC NỔ, THUỐC GỌI NỔ,
THUỐC NHUỘM VŨ KHÍ VÀ NHIÊN LIỆU TÊN LỬA**

(Đề tài cấp Nhà nước: Nghiên cứu công nghệ sinh học xử lý chất thải quốc
phòng đặc chủng và sự ô nhiễm VSV độc hại KC - 04 - 10)

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI
Đại tá, Ths. Lê Thị Đức

Hà Nội - 9/2004

5445-5

818/05

BÁO CÁO KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU KHOA HỌC

Tên đề tài nhánh: " *Nghiên cứu áp dụng công nghệ sinh học để xử lý nước thải có chứa chất độc hại là thành phần thuốc phòng, thuốc nổ, thuốc gọi nổ, thuốc nhuộm vũ khí và nhiên liệu tên lửa*"

Thuộc đề tài cấp Nhà nước: " *Nghiên cứu công nghệ sinh học xử lý chất thải quốc phòng đặc chủng và sự ô nhiễm VSV độc hại*"

Cơ quan chủ quản: Bộ Khoa học Công nghệ

Cơ quan chủ trì: Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ Môi trường, TT KHKT - CNQS
Số 8, Láng Hạ, Ba Đình, Hà Nội

Chủ nhiệm đề tài nhánh: Đại tá Lê Thị Đức

Học vị: Thạc sỹ

Chức vụ: Trưởng phòng Công nghệ Sinh học

Những người thực hiện:

- | | |
|----------------------------|---|
| 1. Ths. Lê Thị Đức | Trưởng phòng CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 2. GS. TSKH. Đỗ Ngọc Khuê | Phó phân viện trưởng - Pv CNM & BVMT |
| 3. TS. Nguyễn Văn Đạt | Trưởng phòng CNMT - Pv CNM & BVMT |
| 4. Ths. Nguyễn Thị Nhung | Cán bộ nghiên cứu P. CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 5. Ths. Nguyễn Tâm Thư | Cán bộ nghiên cứu P. CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 6. CN. Trần Thị Thu Hường | Cán bộ nghiên cứu P. CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 7. CN. Bùi Thu Hà | Cán bộ nghiên cứu P. CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 8. CN. Lê Huy Hoàng | Cán bộ nghiên cứu P. CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 9. Ths. Nguyễn Lê Tú Quỳnh | Cán bộ nghiên cứu P. CNSH - Pv CNM & BVMT |
| 10. CN. Đỗ Bình Minh | Cán bộ nghiên cứu P. CNMT - Pv CNM & BVMT |

Những cơ quan phối hợp chính:

- Các nhà máy, cơ sở sản xuất thuộc Bộ Quốc phòng: Z121, Z115, Z192, Z113...
- Phòng Công nghệ Bảo vệ Môi trường - Phân viện CNM & BVMT.

Thời gian thực hiện: 10/2001 - 10/2004

Ngày 10 tháng 9 năm 2004

CƠ QUAN CHỦ TRÌ
Phân viện trưởng

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI

CHỦ NHIỆM NHÁNH



Đại tá *Son Duong*

Đại tá GS.TSKH *Đỗ Ngọc Khuê*

Đại tá Ths. *Lê Thị Đức*

CÁC CHỮ VIẾT TẮT TRONG TÀI LIỆU

2A4,6DNT	2-amino-4,6-dinitrotoluen
4A2,6DNT	4-amino-2,6-dinitrotoluen
2A4NT	2-amino-4-nitrotoluen
4A2NT	4-amino 2-nitrotoluen
AS	Axit Styphnic
ATC	Chu trình axit tricacboxylic (chu trình Krebs)
ATO	5-amino-1,2,4-triazol-3-one
C	Cacbon
COD	Nhu cầu ôxy hoá học
BDT	Bột đậu tương
BOD ₅	Nhu cầu ôxy sinh hoá
N	Nitơ
DNT	Dinitrotoluene
HMX	Octohydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazocine
LC ₅₀	Lethal concentration - nồng độ gây chết 50% sinh vật
LD ₅₀	Lethal dose - liều gây chết 50% sinh vật
MNT	Mononitrotoluene
NC	Nitrocelluloza
NB	Nitrobenzoat
NG	Nitroglyxerin
NP	Nitrophenol
NT	Nitrotoluen
NTO	5-nitro-1,2,4-triazol-3-one
OD	Mật độ quang học
RDX	Hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine
TAT	2,4,6-triaminotoluen
TNB	Trinitrobenzen
TNT	Trinitrotoluen
VSV	Vi sinh vật

BÀI TÓM TẮT

" Nghiên cứu áp dụng CNSH để xử lý nước thải có chứa chất độc hại là thành phần thuốc phóng, thuốc nổ, thuốc gọt nổ, thuốc nhuộm đen vũ khí và nhiên liệu tên lửa" là một nhánh của đề tài Nhà nước KC.04.10: "Nghiên cứu CNSH xử lý chất thải quốc phòng đặc chủng và sự ô nhiễm VSV độc hại". Mục tiêu chính của đề tài nhánh là ứng dụng thành tựu Công nghệ vi sinh (dựa trên khả năng phân huỷ chất thải của VSV trong tự nhiên) để xây dựng quy trình công nghệ xử lý nước thải ô nhiễm các chất độc hại khó phân huỷ của công nghiệp quốc phòng (TNT, DNT, AS... và các hợp chất độc hại khác). Các phương pháp nghiên cứu để thực hiện đề tài là các phương pháp nuôi cấy VSV cơ bản, các phương pháp nghiên cứu sinh phân huỷ các hợp chất nitro vòng thơm bởi VSV và các phương pháp phân tích nồng độ các chất độc hại trong môi trường nước [4, 6, 12, 19]. Các phương pháp đều cho kết quả đáng tin cậy.

Sau 3 năm nghiên cứu đề tài đã thu được một số kết quả sau:

- Đã đi khảo sát, thực địa và thu thập mẫu tại một số cơ sở sản xuất quốc phòng. Từ 105 mẫu đất, nước nhiễm thuốc súng đạn lâu năm đã phân lập được 113 chủng VSV có khả năng chuyển hoá và phân huỷ các chất nitro độc hại là thành phần thuốc phóng, thuốc nổ, thuốc gọt nổ như TNT, DNT, AS, NG, NC... ở các mức độ khác nhau.

- Sau hàng loạt các thí nghiệm sàng lọc trong 113 chủng VSV đã chọn được 42 chủng có khả năng chuyển hoá $\geq 50\%$ các chất độc hại đặc thù quốc phòng có trong nước thải, trong đó số chủng có khả năng phân huỷ TNT là 7 chủng, DNT là 12 chủng, AS là 7 chủng, NC là 6 chủng và NG là 10 chủng. Các chủng VSV này được thuần chủng, giữ giống trên môi trường thạch nghiêng có thành phần thích hợp, bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C .

- Đã nghiên cứu các yếu tố ngoại cảnh ảnh hưởng tới sự sinh trưởng, phát triển và khả năng phân huỷ các chất ô nhiễm độc hại của các VSV đã tuyển chọn.

- Lần đầu tiên ở trong nước đã chế tạo được 4 loại chế phẩm VSV có nồng độ VSV đạt $10^9 - 10^{10}$ CFU/g chế phẩm, có khả năng chuyển hoá và phân huỷ được trên 85% chất ô nhiễm là thành phần thuốc phóng, thuốc nổ, thuốc gọt nổ và các chất ô nhiễm đặc thù quốc phòng khác (TNT, DNT, AS, NG) có trong nước thải. Thời gian bảo quản chế phẩm ở nhiệt độ phòng tốt nhất là 6 tháng kể từ khi sản xuất.

- Đã xây dựng được 6 quy trình xử lý các loại nước thải từ các quá trình sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ, thuốc gọt nổ, quá trình nhuộm đen vũ khí và phục hồi nhiên liệu tên lửa lỏng (chất O). Nước thải sau khi xử lý theo các quy trình này đều đạt tiêu chuẩn nước thải loại B (TCVN). Giá thành xử lý theo các quy trình này phụ thuộc vào giá năng lượng điện tiêu thụ (giá chế phẩm VSV/m³ chỉ vào khoảng 800 - 900 đồng).

- Đã xây dựng được 1 pilot thử nghiệm xử lý nước thải dạng modul quy mô phòng thí nghiệm (30l/ngày) để kiểm tra kết quả nghiên cứu trước khi đưa ra thử nghiệm ngoài hiện trường.

- Đã góp phần đào tạo được 2 thạc sỹ, 1 cử nhân và 7 bài báo đã được công bố theo hướng nghiên cứu của đề tài.

MỤC LỤC

	trang
LỜI MỞ ĐẦU	10
NỘI DUNG CHÍNH CỦA BÁO CÁO.....	
Chương I:	
NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG CNSH ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA 2,4,6 TRINITROTOLUEN (TNT) VÀ DINITROTOLUEN (DNT) TỪ QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT THUỐC NỔ.....	13
1.1. Tình hình nghiên cứu trong nước và ngoài nước.....	13
1.1.1. Cơ chế phân huỷ, chuyển hoá 2,4,6 trinitrotoluen (TNT) và các hợp chất nitro vòng thơm bởi VSV	13
1.1.2. Các sản phẩm trung gian khi phân huỷ TNT và các hợp chất nitro vòng thơm.....	17
1.1.3. Các VSV có khả năng phân huỷ các hợp chất nitro vòng thơm.....	18
1.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân huỷ sinh học TNT, DNT và các hợp chất nitro vòng thơm khác.....	20
1.1.5. Các công nghệ xử lý môi trường bị ô nhiễm thuốc phóng, thuốc nổ bằng phương pháp sinh học.....	23
1.1.5.1 Xử lý đất ô nhiễm thuốc nổ.....	23
1.1.5.2. Xử lý nước ô nhiễm thuốc phóng, thuốc nổ.....	24
1.2. Nguyên liệu và phương pháp.....	25
1.2.1. Nguyên liệu.....	25
1.2.2 Phương pháp	25
1.2.2.1. Phương pháp phân lập các chủng VSV có khả năng phân huỷ các chất TNT, DNT trong điều kiện hiếu khí.....	26
1.2.2.2. Phương pháp tuyển chọn các VSV có khả năng phân huỷ TNT, DNT.....	26
1.2.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố ngoại cảnh tới sự sinh trưởng và khả năng phân huỷ TNT, DNT.....	27
1.2.2.4. Phương pháp phân tích TNT, DNT trong môi trường.....	28
1.2.2.5. Xây dựng quy trình sản xuất chế phẩm VSV xử lý môi trường.....	28

1.2.2.6. Đánh giá khả năng xử lý nước thải ở quy mô PTN.....	29
1.3. Kết quả và thảo luận.....	29
1.3.1. Phân huỷ TNT, DNT bằng phương pháp sinh học hiếu khí.....	29
1.3.1.1. Phân lập và sơ tuyển.....	29
1.3.1.2. Khả năng phân huỷ TNT, DNT của các chủng VSV đã phân lập.....	31
1.3.1.3. Ảnh hưởng của điều kiện ngoại cảnh đến khả năng phân huỷ và chuyển hoá TNT, DNT.....	34
1.3.1.4. Lựa chọn thành phần chất mang VSV - sản xuất chế phẩm.....	40
1.3.1.5. Sơ đồ quy trình xử lý nước thải chứa TNT, DNT hiếu khí.....	43
1.3.1.6. Kết quả xử lý nước thải Z121.....	44
1.3.1.7. Kết luận.....	45
1.3.2. Phân huỷ TNT bằng phương pháp sinh học kỵ khí.....	45
1.3.2.1. Lựa chọn tập đoàn VSV kỵ khí có khả năng chuyển hoá TNT cao....	45
1.3.2.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố ngoại cảnh đến hiệu suất chuyển hoá TNT kỵ khí của VSV	46
1.3.2.3. Quy trình xử lý nước thải chứa thuốc nổ bằng phương pháp kỵ khí..	49
1.3.2.4. Xử lý thử nghiệm nước thải chứa TNT của Z121 theo các điều kiện tối ưu đã nghiên cứu.....	50
1.3.2.5. Kết luận.....	51
1.3.3. Xử lý TNT bằng phương pháp kết hợp 2 quá trình sinh học hiếu khí và kỵ khí để loại bỏ sản phẩm trung gian.....	51
1.4. Một số kiến nghị khi xử lý nước thải chứa TNT, DNT từ quá trình sản xuất thuốc phóng thuốc nổ.....	52

Chương II:

NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG CNSH XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA AS TỪ QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT THUỐC GỌI NỔ.....	54
2.1. Tình hình nghiên cứu	54
2.2. Nguyên liệu và phương pháp	55
2.2.1. Thiết bị.....	55
2.2.2. Nguyên liệu.....	55
2.2.3. Phương pháp	57
2.2.3.1. Phương pháp phân lập và tuyển chọn các chủng VSV có khả năng phân huỷ AS.....	57

2.2.3.2. Định tên đến loài các chủng VSV đại diện có khả năng phân huỷ AS cao.....	58
2.2.3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện môi trường lên sinh trưởng và khả năng phân huỷ AS của các chủng VSV đã lựa chọn.....	58
2.2.3.4. Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải bị ô nhiễm AS bằng các chủng VSV đã tuyển chọn.....	60
2.2.3.5. Phương pháp xác định AS trong môi trường nuôi cấy.....	61
2.3. Kết quả và thảo luận.....	62
2.3.1. Kết quả phân lập và tuyển chọn các chủng VSV phân huỷ AS.....	62
2.3.1.1. Kết quả phân lập.....	62
2.3.1.2. Kết quả tuyển chọn các chủng VSV có khả năng phân huỷ AS cao..	64
2.3.2. Kết quả định tên 2 chủng VSV đại diện có khả năng phân huỷ AS cao....	66
2.3.3. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện môi trường lên sinh trưởng và khả năng phân huỷ AS của các chủng VSV đã lựa chọn.....	67
2.3.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	67
2.3.3.2. Ảnh hưởng của pH.....	70
2.3.3.3. Ảnh hưởng của nguồn dinh dưỡng.....	72
2.3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ AS.....	77
2.3.3.5. Động học quá trình sinh trưởng và phân huỷ AS.....	79
2.3.4. Kết quả xử lý nước thải nhiễm AS bằng các chủng đã tuyển chọn.....	83
2.3.5. Quy trình sản xuất chế phẩm VSV xử lý nước thải chứa AS.....	85
2.3.6. Xây dựng quy trình công nghệ xử lý sinh học nước thải chứa AS.....	86
2.3.7. Thử nghiệm xử lý nước thải ô nhiễm AS ở quy mô phòng thí nghiệm	87
2.3.8. Kết luận.....	88

Chương III:

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CNSH XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA NITROGLYCERIN (NG) VÀ NITROCELLULOSE (NC) TỪ QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT THUỐC PHÓNG.....	89
3.1. Tình hình nghiên cứu	89
3.1.1. Đặt vấn đề.....	89
3.1.2. Cơ chế phân huỷ NG.....	90
3.2. Nguyên liệu và phương pháp	91

3.2.1. Nguyên liệu.....	91
3.2.2. Phương pháp	92
3.2.2.1. Phân lập các chủng VSV có khả năng phát triển trên môi trường có NG, NC là nguồn hữu cơ duy nhất.....	92
3.2.2.2. Tuyển chọn các chủng VSV có khả năng phân huỷ NG, NC cao.....	92
3.2.2.3. Nghiên cứu đặc tính nuôi cấy	92
3.2.2.4. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ NG, NC của VSV (nhiệt độ, pH, bổ sung dinh dưỡng, nồng độ chất ô nhiễm, thời gian).....	92
3.2.2.5. Phương pháp xác định NG, NC trong môi trường.....	92
3.3. Kết quả và thảo luận.....	93
3.3.1. Phân lập các chủng VSV có khả năng phát triển trên môi trường có NG, NC là nguồn hữu cơ duy nhất.....	93
3.3.2. Tuyển chọn các chủng VSV có khả năng phân huỷ NG, NC cao.....	94
3.3.3. Nghiên cứu đặc tính nuôi cấy của các VSV đã lựa chọn.....	96
3.3.4. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ NG, NC của VSV (nhiệt độ, pH, bổ sung dinh dưỡng, nồng độ chất ô nhiễm, thời gian).....	99
3.3.5. Sản xuất chế phẩm.....	104
3.3.6. Quy trình xử lý nước thải từ quá trình sản xuất thuốc phóng.....	106
3.3.7. Áp dụng kết quả đã nghiên cứu xử lý thử nghiệm nước thải từ quá trình sản xuất thuốc phóng (1 và 2 gốc).....	107
3.3.8. Kết luận.....	107

Chương IV:

NGHIÊN CỨU ÁP DỤNG CNSH XỬ LÝ NƯỚC THẢI TỪ QUÁ TRÌNH NHUỘM ĐEN VŨ KHÍ VÀ PHỤC HỒI NHIÊN LIỆU TÊN LỬA LỎNG.....	109
4.1. Tình hình nghiên cứu	109
4.2. Nguyên liệu và phương pháp	113
4.2.1. Nguyên liệu.....	113
4.2.2. Phương pháp	113
4.2.2.1. Phương pháp làm giàu VSV	113

4.2.2.2. Phương pháp nuôi cấy vi khuẩn nitrat hoá để nghiên cứu các đặc điểm nuôi cấy và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phân huỷ nitrat, nitrit của VSV	113
4.2.2.3. Phương pháp xác định số lượng vi khuẩn nitrat hoá.....	113
4.2.2.4. Phương pháp xác định hàm lượng nitrat, nitrit.....	113
4.3. Kết quả và thảo luận	113
4.3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phát triển của vi khuẩn nitrat hoá....	114
4.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng chuyển hoá nitrat, nitrit của VSV....	116
4.3.3. Quy trình xử lý nước thải từ quá trình nhuộm đen vũ khí.....	119
4.3.4. Quy trình xử lý nước thải chứa nhiên liệu tên lửa.....	119
4.3.5. Thí nghiệm xử lý nước thải nhuộm đen tại một cơ sở sản xuất quốc phòng.....	119
4.4. Kết luận.....	120
Chương V:	
THIẾT KẾ HỆ THỐNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI DẠNG MODUL QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM CÔNG SUẤT 30L/NGÀY.....	121
5.1. Mở đầu.....	121
5.2. Phương pháp tính toán công nghệ.....	121
5.2.1. Tính toán các bể phản ứng	122
5.2.2. Tính toán thiết bị	125
5.2.3. Hệ thống thoát bùn	126
5.2.4. Hệ thống điện.....	126
5.3. Thiết kế và quy trình hệ thống	127
5.3.1. Thiết kế hệ thống	127
5.3.2. Quy trình hoạt động của hệ thống dạng modul.....	130
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	131
LỜI CẢM ƠN.....	133
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	134
PHỤ LỤC.....	142