

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**VIỆN SINH THÁI VÀ TÀI NGUYÊN SINH VẬT**

**NGUYỄN THỊ NHÀN**

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP A2O MÀNG  
SINH HỌC LƯU ĐỘNG VÀO XỬ LÝ NƯỚC THẢI VẬT  
LIỆU NỔ QUỐC PHÒNG NHIỄM TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC**

**Hà Nội – 2013**

**VIỆN SINH THÁI VÀ TÀI NGUYÊN SINH VẬT**

**LUẬN VĂN THẠC SĨ SINH HỌC**

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP A2O  
MÀNG SINH HỌC LƯU ĐỘNG VÀO XỬ LÝ  
NƯỚC THẢI VẬT LIỆU NỔ QUỐC PHÒNG  
NHIỄM TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$**

**Chuyên ngành: Vi Sinh Vật học**

**Mã số: 62420103**

**Học viên: Nguyễn Thị Nhân**

**Hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Lê Mai Hương**

**Ths. Vũ Duy Nhân**

**Hà Nội – 2013**

## MỞ ĐẦU

2,4,6-Trinitrotoluen (TNT) và Nitrat amoni ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) là những hóa chất được sử dụng rộng rãi trong quốc phòng và kinh tế. Trong công nghiệp sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ thải ra một lượng lớn nước thải có chứa các hóa chất độc hại như TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Thực tế cho thấy, khoảng 50 năm sau Thế chiến thứ hai, ở những nơi xây dựng nhà máy sản xuất thuốc súng, đạn, người ta vẫn tìm thấy lượng lớn TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  và các đồng phân của chúng. Điều đó chứng tỏ sự tồn tại lâu dài trong tự nhiên của các chất này hay nói cách khác chúng là những chất khó phân hủy sinh học. Vì thế, TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  được coi là một trong các vấn đề môi trường bức xúc của quân đội ta hiện nay.

Để xử lý các loại nước thải chứa các chất độc hại này, các nhà nghiên cứu thường sử dụng kết hợp các phương pháp vật lý, hóa học và sinh học.

Phương pháp vật lý thường sử dụng than hoạt tính dạng bột hoặc dạng hạt để hấp phụ. Phương pháp này có ưu điểm hiệu quả xử lý cao, triệt để tuy nhiên giá thành xử lý khá cao, mặt khác than hoạt tính sau khi xử lý sẽ gây ô nhiễm thứ cấp.

Các phương pháp hóa học thường sử dụng để xử lý nước thải chứa TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  là: phương pháp oxy hóa khử hóa học, điện hóa, oxy hóa bằng ozôn, ozôn-UV, Fenton, keo tụ, tách chiết... Các phương pháp này có nhược điểm khó áp dụng đối với các loại nước thải có chất thải nồng độ cao, đòi hỏi thiết bị máy móc phức tạp, chi phí xây dựng lớn, khó áp dụng quy mô lớn và thường gây ô nhiễm thứ cấp.

Các phương pháp sinh học thường được sử dụng là bùn hoạt tính hiếu khí, AO, A2O, SBR, UASB và sử dụng thực vật bậc cao thường được áp dụng để xử lý nước thải chứa TNT ở giai đoạn cuối sau khi nước thải đã trải qua giai đoạn tiền xử lý bằng các phương pháp vật lý hoặc hóa học.

Hiện nay có nhiều phương pháp sinh học được ứng dụng để xử lý nước thải công nghiệp. Tuy nhiên từ những năm 80 của thế kỷ 20 cho đến nay các phương pháp sinh học chủ yếu được ứng dụng vào xử lý nước thải là: phương pháp bùn hoạt tính hiếu khí, phương pháp AB, phương pháp AO, phương pháp A2O, phương pháp A2O màng sinh học, phương pháp UASB và phương pháp SBR... Các phương pháp này thường tồn tại một số nhược điểm như: thiết bị công kênh, lắp đặt phức tạp, chi phí xây dựng và vận hành cao, đặc biệt là đối với nước thải công nghiệp khó phân hủy có chứa hàm lượng COD và độc tính cao thì hiệu quả xử lý thấp, hệ vi sinh vật hoạt động kém ổn định, phát sinh hàm lượng bùn thải lớn.

Trong những năm gần đây các nhà nghiên cứu phát hiện và tập trung nghiên cứu phát triển phương pháp A2O màng sinh học giá thể lưu động. Phương pháp A2O (Anaerobic - Anoxic - Oxic) màng lọc sinh học giá thể lưu động MBBR (Moving Bed Biological Reactor) là hướng công nghệ mới.

Kỹ thuật màng sinh học giá thể lưu động (Moving Bed Biological Reactor) là bước tiến lớn của kỹ thuật xử lý nước thải. Màng sinh học giá thể lưu động trong bể phản ứng được cấu tạo từ các giá thể đơn lẻ bổ sung vào bể phản ứng với các tỷ lệ khác nhau. Giá thể được sử dụng có nhiều hình dạng, kích thước trong đó dạng hình cầu và dạng hình lập phương được sử dụng phổ biến bởi vì hai loại giá thể này có ưu điểm: diện tích tiếp xúc với nước thải lớn: từ  $400 \text{ m}^2$ - $1200 \text{ m}^2/1\text{m}^3$ , dễ chế tạo, giá thành rẻ, được chế tạo từ các vật liệu loại nhựa như HDPE thông dụng trên thị trường.

Khi hệ vi sinh vật trong nước thải tiếp xúc với bề mặt và các lớp bên trong giá thể, sau thời gian 15-30 ngày sẽ hình thành nên các màng vi sinh trên giá thể từ ngoài vào trong với mật độ vi sinh vật hữu ích cao. Do điều kiện nồng độ oxy ở các vị trí ngoài, trong khác nhau, do đó trên các giá thể lưu động hệ vi sinh sẽ hình thành nên nhiều dạng trao đổi chất khác nhau: hiếu khí-thiếu khí-ky khí (từ

ngoài vào trong) dẫn đến nâng cao được khả năng phân hủy các chất ô nhiễm của hệ phản ứng.

Bên cạnh đó nhờ có giá thể mà ảnh hưởng tác động của áp lực nước lên hệ vi sinh vật được giảm thiểu tối đa qua đó giúp cho hệ vi sinh vật hoạt động ổn định hơn, cường độ trao đổi chất cao hơn, dẫn đến hiệu quả xử lý được nâng cao hơn nhiều so với hệ thống xử lý không có giá thể.

Với hàm lượng không khí cung cấp cho quá trình xử lý hiếu khí đủ đảm bảo để giá thể lưu động tự do trong nước vì giá thể rất nhẹ, xấp xỉ trọng lượng riêng của nước. Do đó hệ vi sinh vật trên giá thể được di động khắp nơi trong bể, lúc xuống lúc lên, lúc trái lúc phải trong bể phản ứng. Chính nhờ vào các điều kiện này khiến cho hiệu suất tiếp xúc giữa vi sinh vật và chất ô nhiễm được tăng cao từ đó nâng cao cường độ trao đổi chất và phân hủy các chất thải của hệ vi sinh vật.

Nhằm mục đích tìm được giải pháp công nghệ xử lý nước thải nhiễm TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Chúng tôi đã tiến hành đề tài : ***Nghiên cứu ứng dụng phương pháp A2O màng sinh học lưu động (MBBR) để xử lý nước thải vật liệu nổ quốc phòng nhiễm TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$*** . Với nội dung chủ yếu sau :

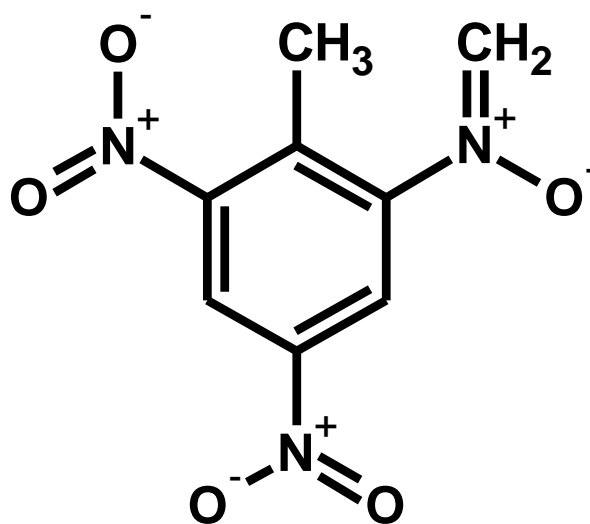
- 1- Tính chất đặc trưng của nước thải nhiễm TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  tại một số nhà máy Quốc phòng.
- 2- Khảo sát và phân lập các chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy TNT từ bùn hoạt của các nhà máy.
- 3- Khảo sát và phân lập các chủng vi sinh vật nitrit và nitrat từ bùn hoạt của các nhà máy.
- 4- Nghiên cứu phương pháp A2O-MBBR xử lý TNT và  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
- 5- Nghiên cứu kết hợp phương pháp nội điện phân và A2O-MBBR xử lý nước thải nhiễm TNT,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

# CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

## 1.1. HIỆN TRẠNG NƯỚC THẢI NHIỄM TNT

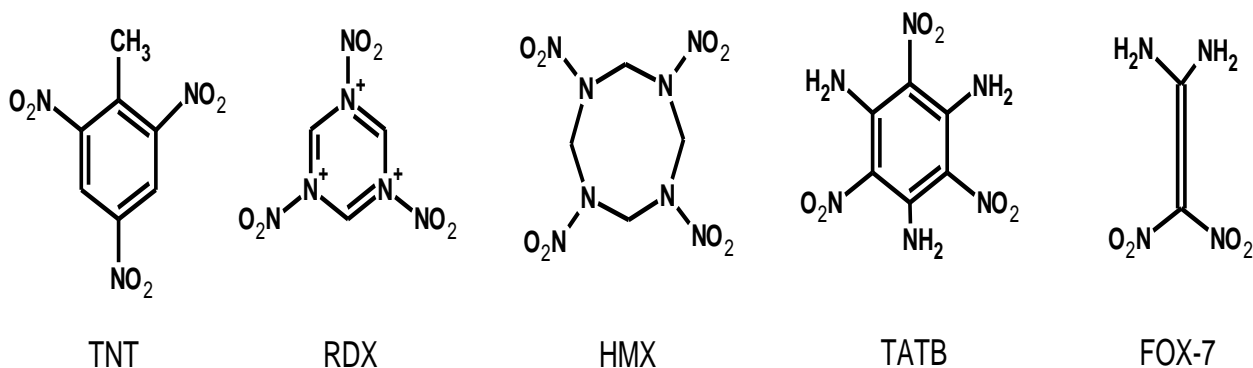
Một lượng lớn các nhà máy sản xuất và sử dụng các loại hóa chất tổng hợp như thuốc diệt cỏ, thuốc trừ sâu, nhựa plastic, thuốc nhuộm, dược phẩm, thuốc nổ và các sản phẩm phục vụ đời sống hàng ngày của chúng ta liên tục làm ô nhiễm môi trường đất, nước, không khí và gây ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến sức khỏe con người. Trong số các loại hóa chất này có nhiều loại có độc tính gây ra đột biến, ung thư ở người và động thực vật. Các hợp chất Nitroaromatics như nitrotoluene, nitrobenzene, nitrophenols, nitrobenzoates, nitroanilines được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất thuốc nổ, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, nhựa plastics và dược phẩm [10,11,14] và một số hợp chất là sản phẩm đốt không hết của các nguồn nhiên liệu hóa thạch [12]. Các báo cáo chỉ ra rằng hóa chất thuốc nổ phổ biến nhiễm trong đất và nước là TNT (2,4,6- Trinitrotoluene) và cả hai dạng khác là mono và dinitrotoluenes [13]. Tổ chức môi trường Hoa Kỳ ngày từ đầu thế kỷ 20 đã xác định TNT là một trong danh mục 1397 chất độc (USEPA)

### 1.1.1. Tính chất hóa lý của TNT (2,4,6 – Trinitrotoluen)[15,16]



Hình 1.1: Cấu trúc phân tử TNT

TNT hay còn gọi là 2,4,6 trinitrotoluen. Năm 1863 J. Willbrand tổng hợp thành công và được sử dụng làm thuốc nhuộm màu vàng, muộn hơn cho đến năm 1883 Claus, Becker đã xác định được cấu trúc cho đến năm 1891 thì TNT được sản xuất quy mô công nghiệp tại Đức, cho đến năm 1905 thì TNT được ứng dụng làm thuốc nổ quân sự. Năm 1951 Kirk và Othmer trộn nhôm với TNT thành thuốc nổ có năng lượng cao để sử dụng vào mục đích quân sự. Trong chiến tranh thế giới thứ nhất TNT sản xuất bị giới hạn do nguồn toluene được sản xuất từ than đá bị khan hiếm, sau năm 1940 nguồn toluene được sản xuất từ công nghiệp dầu mỏ trở nên phong phú hơn, do đó công nghiệp sản xuất TNT được mở rộng và sản xuất đại trà trong thế chiến thứ 2. Ngoài ra TNT còn được sử dụng làm nguồn nguyên liệu sản xuất cùng với các loại hóa chất khác để sản xuất ra loại thuốc nổ có năng lượng cao (bảng 1). Ngay từ đầu thế kỷ 20, các nhà khoa học đã nghiên cứu và sản xuất thành công hơn 60 loại thuốc nổ năng lượng cao là các hợp chất polynitroaromatic trong đó TNT được sử dụng làm nguyên liệu nhiều nhất như GTN (Glycerol trinitrate), PETN (Pentaerythritol tetra nitrate), RDX hay Hexogen hay Cyclonite (Royal Demolition Explosive/Research Department Explosive, HMX hay Octogen (High Melting Explosive). Gần đây một số loại thuốc nổ hợp chất nitro được phát triển sản xuất là TATB (Triaminotrinitrobenzene), FOX-7 (Diaminoditroethylene), CL-20 (2,4,6,8,10 hexantrio-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane).



## Hình 1. 2: Cấu trúc hóa học của một số loại thuốc nổ hợp chất Nitro

**Bảng 1.1: Các loại thuốc nổ quân sự sử dụng TNT**

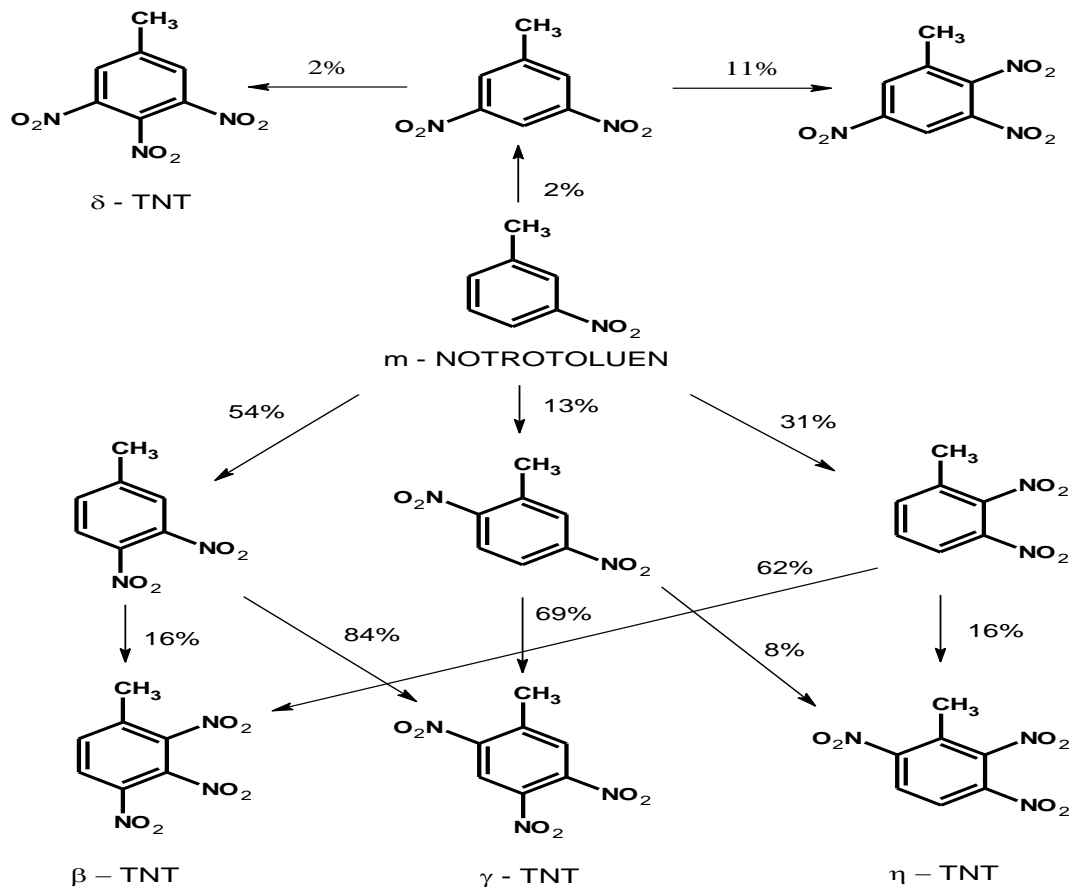
Loại thuốc nổ	Thành phần
Amatex	TNT, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , RDX
Ammonal	TNT, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , nhôm
Anatols	TNT, $\text{NH}_4\text{NO}_3$
Baratol	NT, barium nitrate
Comosition B	RDX (60%), TNT (39%), wax (1%)
Cyclotol	RDX, TNT
HTA-3	HMX, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , nhôm
Minol	TNT, $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , nhôm
Octol	HMX (70 -75%), TNT (25-30%).
Penolite	Ammonium picrate
Tetrytol	Tetryl, TNT
Torpex	RDX, TNT, nhôm
Tritonal	TNT (80%), nhôm (20%)

### 1.1.2. Con đường tổng hợp TNT [15,17]

Quá trình tổng hợp TNT được thực hiện khi nitrat hóa toluene với hỗn hợp acid nitric và axit sunlfuric . Có hai quá trình để sản xuất ra TNT, quá trình liên tục và quá trình gián đoạn ba bước.

Trừ  $\alpha$ -TNT là sản phẩm chính, quá trình sản xuất còn hình thành nên 5 dạng đồng phân khác của TNT, chiếm khoảng 4,5%, các loại này không sử dụng trực tiếp được mà cần phải tiếp tục chuyển hóa dạng  $\alpha$  -TNT.

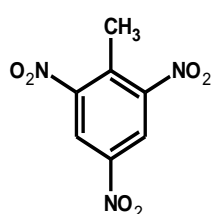




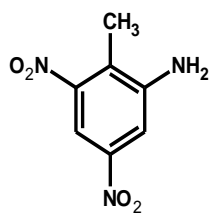
**Hình 1.3: Con đường tổng hợp TNT**

Hiện nay trên thế giới công nghệ sản xuất TNT rất hoàn thiện, các quá trình sản xuất đều được kiểm soát tốt, thiết bị sản xuất đơn giản, không đòi hỏi điều kiện chân không cao áp, dễ dàng tiến hành tự động hóa.

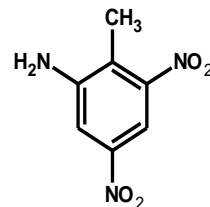
TNT có màu trắng, không mùi ở trạng thái kết tinh, sản phẩm công nghiệp có màu vàng, kết tinh ở dạng phiến nhỏ, có tính hút ẩm, trọng lượng riêng  $1.65\text{g/cm}^3$ , nhiệt độ nóng chảy  $80,2-88$ , điểm phát nổ  $290-295^\circ\text{C}$ , tốc độ phát nổ  $6800\text{m/s}$ , độ hòa tan  $130\text{mg/l}$  ở  $20^\circ\text{C}$ . Dưới tác dụng của ánh sáng sẽ làm biến đổi màu nhưng không làm ảnh hưởng đến tác dụng hóa nổ.



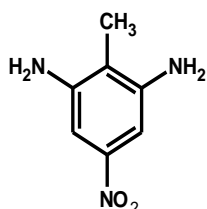
2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)



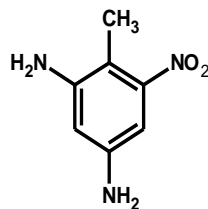
2-Amino-4,6-dinitrotoluene



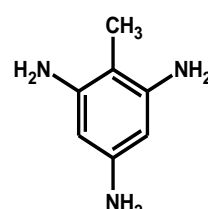
6-Amino-2,4-dinitrotoluene



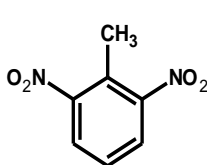
2,6-Diamino-4-nitrotoluene



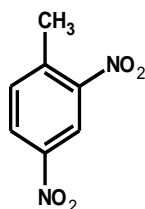
4,6-Diamino-2-nitrotoluene



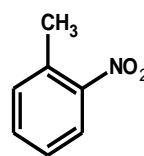
2,4,6-Triaminotoluene(TAT)



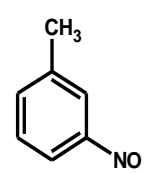
2,6-Dinitrotoluene



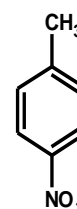
2,4-Dinitrotoluene



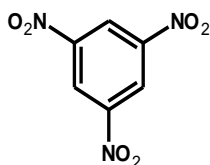
2-Nitrotoluene



3-Nitrotoluene



4-Nitrotoluene



2,4,6-Trinitrobenzene (TNB)

## Hình 1.4: TNT và các hợp chất trung gian

### 1.1.3. Các quá trình biến đổi TNT [14,16,17]

Dưới điều kiện kỵ khí, các vi khuẩn khử nhóm nitro của phân tử TNT thành các hợp chất trung gian monotriso, monohydroxylamino và monoamino. Hai nhóm vi khuẩn chính tham gia vào quá trình này là *Desulfovibrio sp.* và *Pseudomonas sp.* Esteve-Nenez và Ramos năm 1998 phát hiện chung *Pseudomonas sp.JLR11* chuyển hóa TNT thành các hợp chất 1.3.5-Trinitrobenzene và 3.5-Ditiroaniline.