



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0003474

(51) **C02F 1/00; C02F 1/72; C02F 9/00; C02F**
2022.01 1/22

(13) **Y**

(21) 2-2023-00355

(22) 16/08/2021

(67) 1-2021-05047

(45) 25/12/2023 429

(43) 25/10/2021 403

(73) Viện Công nghệ mới - Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự (VN)
Số 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

(72) Nguyễn Văn Huống (VN); Nguyễn Văn Hoàng (VN); Vũ Ngọc Toán (VN).

(54) QUY TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI TỪ DÂY CHUYỀN SẢN XUẤT 2,4,6-
TRINITROTOLUEN (TNT)

(57) Giải pháp đề cập đến quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất 2,4,6-
trinitrotoluen (TNT) bao gồm các bước:

(i) Điều hòa, lắng cặn;

(ii) Oxy hóa UV - Fenton;

(iii) Kết tủa và loại bỏ các kim loại nặng; và

(iv) Xử lý bằng phương pháp cơ học.

Quy trình theo giải pháp được thực hiện theo giải pháp UV - Fenton. Quy trình theo giải pháp vận hành đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao và nước thải sau quá trình xử lý các thông số đều đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp thuộc lĩnh vực xử lý nước thải. Cụ thể, giải pháp đề cập tới quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất 2,4,6-trinitrotoluen (TNT).

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Trong quá trình điều chế TNT, người ta thường sử dụng hệ tác nhân oxy hóa mạnh, thu được sản phẩm chính là 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). Tuy nhiên, dưới tác dụng của ion nitroni ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ sinh ra) sẽ hình thành một loạt các sản phẩm phụ như: mononitrotoluen, dinitrotoluen, nitrosotoluen, nitrophenol,... Thông thường sản phẩm gồm một số các đồng phân, phụ thuộc vào điều kiện nitro hóa và quá trình xử lý tiếp theo. Ngoài ra, trong quá trình điều chế thường chứa một số phụ phẩm. Chẳng hạn, trong sản phẩm kỹ thuật của DNT chứa một lượng tạp chất dạng dầu (hợp chảy của các đồng phân DNT), các sản phẩm sunfo hóa; các dẫn xuất styloben,... Hơn nữa, TNT được điều chế từ DNT cũng có rất nhiều phụ phẩm, trong đó phải kể đến trinitro benzandehyt, trinitrobenzoic, các sản phẩm sulfo hóa, các đồng phân quinoxim, nitroso phenol,... Tất cả các hợp chất nitro thom đều độc, chúng gây hại cho hệ thần kinh và chủ yếu lên máu, phá vỡ quá trình cung cấp oxy cho cơ thể. Mức độ độc hại của từng hợp chất nitro khác nhau. Nhìn chung độc tính giảm khi tăng số nhóm nitro và nếu có cùng số nhóm nitro thì khi có mặt nhóm methyl hoặc sulfonic mức độ độc hại giảm. Khi bị nhiễm độc nặng có thể dẫn đến viêm gan. Giới hạn cho phép đối với DNT và TNT trong nước thải tương ứng là 3,0 mg/L và 0,5 mg/L (theo tiêu chuẩn của Trung Quốc GB 14470.1-2002).

Kết quả nghiên cứu của Ronald J. Spanggord và cộng sự tiến hành năm 1982 cho thấy trong thành phần của nước thải sản xuất TNT chứa nhiều thành phần hữu cơ khó phân hủy là các dẫn xuất nitrotoluen, dinitrotoluen, nitrosomorpholine, methyl-nitrophenol, trinitrotoluen

Elaine N. Ribeiro và cộng sự tiến hành nghiên cứu đánh giá độc sinh thái của nước thải phát sinh trong quá trình sản xuất TNT cho thấy: trong quá trình sản xuất TNT có phát sinh rất nhiều sản phẩm phụ như: tro; khoáng chất; đồng phân bất đối (như: 2,3,4-trinitrotoluen; 2,4,5- trinitrotoluen; 2,3,6-trinitrotoluen) chiếm khoảng 4-5 %; các sản phẩm oxy hóa tiếp như nitrophenol, axit trinitrobenzoic, tetranitrometan; và các sản phẩm oxy hóa tạp chất có mặt trong nguyên liệu toluen (như: benzen, xylen). Hầu hết các tạp chất có thể loại bỏ bằng cách rửa với nước ngoại trừ DNT, nitrobenzen và xylen. TNT được rửa bằng nước nóng để loại bỏ lượng axit dư do đó hình thành nên nước thải màu vàng. Sản phẩm TNT sau đó tiếp tục được tinh chế để loại bỏ các đồng phân không mong muốn bằng cách rửa với natri sunfit. Khi đó nhóm sunfit sẽ phản ứng với một nhóm nitro ở vị trí meta và hình thành nên nhiều đồng phân dinitrotoluen sunfonat (DNTs). Các DNTs tan trong nước, được tách ra và nhiễm trong nước thải hình thành nên nước thải đỏ. Thành phần của nước thải đỏ cũng chứa rất nhiều các hợp chất hữu cơ độc hại như 2,4-dinitrotoluen và 2,6-dinitrotoluen,...

Ayoub và cộng sự sử dụng phương pháp phân tích LC-MS/MS đã xác định được 4 hợp chất trung gian vòng thơm là 2,4,6-trinitrobenzaldehyt; 2,4,6-trinitro-cyclohexa-2,4-dienol, 2,4,6-trinitrobenzylalcohol và các đồng phân dinitro-hydroxy-benzaldehyt. Tác giả này cũng không phát hiện được các hợp chất axit trinitrobenzoic hoặc trinitrobenzen mặc dù các nghiên cứu trước đó đã chỉ ra rằng đây là các sản phẩm phân hủy của rinitrobenzaldehyt.

Sử dụng phương pháp UV/Fenton, Yardin và Chiron đã nghiên cứu được quá trình chuyển hóa TNT. Sau khi hydroxyl hóa liên tiếp TNT, vòng thơm được mở một cách nhanh chóng, dẫn đến sự tích tụ axit cacboxylic mạch ngắn như oxalic và formic. Phân tích LC-MS cho thấy 4 sản phẩm trung gian chính là 2,4,6-trinitrophenol, hình thành do thay thế nhóm CH_3^- bằng OH^- . Tiếp đến là 3-hydroxy-2,4,6-trinitrophenol. Tiếp đó, vòng thơm mở tạo thành các hợp chất không vòng, chủ yếu là axit oxalic.

Theo Shmelling và Gray, quá trình chuyển hóa TNT dưới sự có mặt của xúc tác quang bao gồm cả quá trình oxy hóa và quá trình khử. Sản phẩm của quá trình oxy hóa bao gồm axit trinitrobenzoic, trinitrobenzen và trinitrophenol. Sản phẩm của quá trình khử là 3,5-dinitroanilin. Tuy nhiên, cơ chế của các tác giả này trình bày trong hình 4 chỉ ra rằng chỉ có benzen và benzoic được tạo thành mà không có sản phẩm khử.

Phương pháp vi điện phân hay còn gọi là nội điện phân: Đây là quá trình vật lý và hóa học để xử lý nước thải, sử dụng nguyên tắc phản ứng của pin galvanic Fe/C, oxy hóa và khử điện hóa kết hợp quá trình keo tụ, sa lắng. Phương pháp này có ưu điểm là thiết bị đơn giản, chi phí thấp, khoảng ứng dụng rộng, hiệu quả khử COD có thể lên đến 85%, sulfua trên 90% và giảm đáng kể màu, cải thiện khả năng phân hủy sinh học (Ai HN., và cộng sự, 2010). Tuy nhiên, đây là quá trình xử lý không triệt để, các thành phần nitro chủ yếu bị khử thành các hợp chất amin nên làm giảm màu của nước thải.

Sự phân hủy và chuyển hoá các hợp chất nitro bằng vi sinh vật đã được một số tác giả nước ngoài nghiên cứu. Theo Osmon J.L và cộng sự, một số vi khuẩn đã được thừa nhận là có khả năng chuyển hoá TNT trong môi trường có bổ sung thêm glucoza, đặc biệt chủng *Pseudomonas* sp. Có thể phát triển được trên môi trường có TNT là nguồn hữu cơ duy nhất.

Một trong những vi sinh vật được nhiều tác giả quan tâm khi nghiên cứu về sinh phân hủy TNT là vi nấm. Ngoài vi nấm, vi khuẩn và xạ khuẩn có khả năng phân hủy TNT cũng đã phân lập được từ đất, nước bị nhiễm thuốc nổ. Nhiều vi khuẩn trong nhóm *Pseudomonas* có khả năng phát triển trên môi trường chứa các hợp chất hữu cơ độc hại mà các vi khuẩn khác không thể. Đặc biệt, khi nuôi cấy *Pseudomonas* sp., Dugue và cộng sự đã nhận thấy nó có thể sử dụng TNT như nguồn nitơ. Đầu tiên, cơ chất được chuyển thành toluen bởi sự mất đi của nhóm nitơ. Tuy sản phẩm trung gian này không tham gia vào quá trình trao đổi chất của *Pseudomonas* nhưng nó lại bị đồng hoá bởi Plasmid TOL (loại plasmid có chứa gen sản xuất enzym phân hủy

toluen) sống cộng sinh với *Pseudomonas putida*, thành các đơn chất vô độc như: axetaldehyt, piruvat và những đơn chất này tiếp tục tham gia vào quá trình chuyển hoá của chính vi khuẩn chủ hoặc làm cơ chất cho các loại vi khuẩn thông thường khác.

Hiện nay người ta đã nghiên cứu nhiều phương pháp sinh phân hủy kị khí để xử lý nước thải ô nhiễm thuốc phóng, thuốc nổ trong đó phương pháp dùng bùn ao đã được công nhận là có hiệu quả. Mặc dù sự khoáng hoá TNT dưới điều kiện kị khí xảy ra khá triệt để, song lại cần đầu tư thiết bị khá đắt tiền vì vậy nếu bị ô nhiễm rộng, nồng độ ô nhiễm trung bình, phương pháp này khó áp dụng.

Nếu như sự phân hủy TNT bởi các vi sinh vật đã được các tác giả nước ngoài nghiên cứu tương đối nhiều và kỹ lưỡng, thậm chí đã có một số phương án xử lý TNT bằng công nghệ sinh học được công bố thì các nghiên cứu về sinh phân hủy cũng như phương án xử lý DNT và các hợp chất có tính nổ khác trong nước thải hầu như chưa được nhắc đến.

Tuy nhiên hầu hết các kết quả thử nghiệm trên đều mới dừng ở mức độ kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Chưa có giải pháp nào được triển khai áp dụng để xử lý nước thải ở quy mô rộng hay đã được thương mại hóa.

- *Phương pháp hấp thụ bằng than hoạt tính.*

Trong hướng nghiên cứu này các tác giả đã nghiên cứu và làm sáng tỏ đặc điểm động học quá trình hấp phụ từ pha lỏng lên than hoạt tính của các dẫn xuất nitro của toluen, phenol và một số hợp chất nitramin có tính nổ. Trên cơ sở đó đã đề xuất mô hình tính toán các thông số công nghệ của quy trình xử lý nước thải bị nhiễm các loại thuốc nổ trên bằng phương pháp hấp phụ. Có 2 loại than hoạt tính được thử nghiệm là than dạng hạt và than dạng bột. Than dạng hạt thường được sử dụng dưới dạng cột hoặc bể lọc; than dạng bột thường được sử dụng theo mẻ. Ưu điểm nổi bật của giải pháp này là có khả năng tách được nhanh và định lượng các chất ô nhiễm từ nước thải, và nhờ đó công nghệ này trong thời gian qua đã đang được áp dụng tại các dây chuyền sản xuất thuốc nổ TNT và AD1 tại các nhà máy quốc phòng như: Z131, Z121, Z115, Z113,... dưới dạng các dây chuyền thiết bị xử lý nước thải. Hạn chế của giải

pháp này là phải sử dụng vật liệu hấp phụ có cấu trúc xốp phù hợp thường đắt tiền và không có sẵn trên thị trường; quá trình xử lý nước thải sẽ tạo ra chất thải rắn nguy hại (thí dụ, than hoạt tính đã sử dụng bị nhiễm thuốc nổ) và chất thải này cần phải được tiếp tục xử lý bằng giải pháp công nghệ riêng (chủ yếu là phương pháp đốt). Phương pháp hấp phụ còn gặp khó khăn khi áp dụng cho đối tượng là nước thải có chứa đồng thời cả TNT, NH_4NO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 của một số dây chuyền sản xuất thuốc nổ công nghiệp trên nền amoni nitrat.

- *Phương pháp phân hủy trên cơ sở các phản ứng oxy hoá khử điện hoá*

Ta biết rằng, các hợp chất nitro thơm rất khó phân hủy bằng phản ứng oxy hoá hoá học hoặc sinh hoá. Trong khi đó các hợp chất amin đặc biệt là các polyamin lại dễ dàng bị oxy hoá trong môi trường kiềm dẫn đến sự phân hủy của chúng. Chính vì vậy, để làm sạch nước thải chứa các hợp chất nitro thơm trong đó có TNT, cách hợp lý nhất là chuyển các nhóm nitro thơm trong phân tử các hợp chất thơm thành nhóm amin bằng phản ứng khử điện hoá trên catod, tiếp theo là oxy hoá các sản phẩm thu được trên anod. Bằng cách này ta có thể phân hủy tương đối triệt để TNT trong nước thải.

Các tác giả đã nghiên cứu khả năng sử dụng phương pháp điện phân để xử lý nước thải bị nhiễm các hợp chất hữu cơ độc hại có tính nổ như TNT, DNT, TNR, RDX và Tetryl và làm sáng tỏ đặc điểm quá trình phân hủy điện hoá trên các điện cực rắn khác nhau (các tấm kim loại, grafit, các điện cực trơ có độ bền cao trên cơ sở các oxit kim loại quý hiếm như TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 ,...) trong điều kiện không có màng ngăn và có màng ngăn. Ngoài ra, các kết quả khảo sát cũng chỉ ra một số hạn chế khác của phương pháp điện phân như: phân hủy chậm phần lớn các hợp chất là dẫn xuất nitro của toluen và phenol như: DNT, TNT đồng thời cũng phân hủy rất chậm các hợp chất este nitrat trong đó có NG. Đặc biệt hiệu quả phân hủy các hợp chất nitramin như RDX, HMX bằng phương pháp điện phân đều rất thấp. Chính vì vậy, bằng phương pháp này khó thực hiện được việc phân hủy và khoáng hóa nhanh hỗn hợp các loại thuốc nổ.

- Phương pháp sinh học

Các hợp chất là thành phần vật liệu nổ (VLN) đa phần là các hợp chất độc hại đối với vi sinh vật, do đó giải pháp dùng vi sinh vật để phân hủy các chất này thường gặp nhiều khó khăn. Tuy nhiên, cho đến nay đã có khá nhiều công trình nghiên cứu trong nước đề cập đến vấn đề dùng vi sinh vật để phân hủy các thành phần vật liệu nổ. Các nghiên cứu chỉ ra, trong điều kiện cụ thể khi nồng độ chất ô nhiễm không cao ($< 30\text{mg/L}$) có thể phân hủy các thành phần VLN bằng các vi sinh vật hiếu khí hoặc kỵ khí với hiệu suất có thể lên tới 60-90% sau 4 ngày. Hạn chế của phương pháp: thời gian xử lý dài, nồng độ ban đầu đòi hỏi thấp, yêu cầu mặt bằng lớn, và đặc biệt là khả năng khoáng hoá các chất nổ chứa vòng thơm thấp. Thường phương pháp này dùng để kết hợp các phương pháp khác.

- Sử dụng vi sinh vật

Trong nước, các nghiên cứu về ứng dụng phương pháp vi sinh để xử lý nước thải chứa vật liệu nổ cũng ít được nghiên cứu. Một số thử nghiệm đã chứng minh rằng một số chủng vi sinh được phân lập, tuyển chọn từ vùng đất, nước bị ô nhiễm thuốc phóng, thuốc nổ có khả năng phân hủy tốt các hợp chất nitro thơm. Các thử nghiệm đã cho thấy khả năng phân huỷ TNT, DNT của vi sinh vật đạt tối đa trong môi trường pH = 7,0 và nồng độ chất ô nhiễm nhỏ hơn 30 mg/L ($\approx 1,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$). Thời gian xử lý thường kéo dài 3 - 4 ngày.

Từ thực nghiệm đã nhận thấy để đạt được hiệu suất sinh phân huỷ TNT là 68% cần phải có thời gian là 2 ngày (48 giờ). Còn trong trường hợp TNR - một dẫn xuất của phenol thì hiệu suất phân huỷ vi sinh càng kém hơn: phải sau 4 ngày (96 giờ) mới đạt được hiệu suất 65%. Như vậy, hạn chế rõ nhất của phương pháp vi sinh khi áp dụng vào thực tiễn xử lý môi trường bị nhiễm các hợp chất nitro thơm có tính nổ đó là vấn đề thời gian.

Ngoài ra, phương pháp phân huỷ vi sinh còn có hạn chế khác là chỉ có hiệu quả khi nồng độ chất ô nhiễm nitro thơm không cao ($\leq 30\text{ mg/L}$), trong khi trong thực tế thì phần lớn nước thải ở các cơ sở đã khảo sát thường có nồng độ TNT, TNR cao hơn

từ 2 đến 5 lần so với giá trị này. Do đó, để áp dụng được giải pháp vi sinh cần phải thực hiện việc pha loãng nguồn nước thải trước khi đưa vào hệ thống xử lý. Việc làm này sẽ đòi hỏi phải có sự đầu tư thêm về kinh phí và giá thành xử lý sẽ bị tăng lên. Đây chính là nguyên nhân đã làm chậm tiến độ triển khai các phương pháp vi sinh vào thực tiễn để giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường bởi các chất thải nhiễm các hóa chất hữu cơ có tính nổ.

- Sử dụng thực vật bậc cao

Trong thời gian qua đã có một số kết quả nghiên cứu về khả năng sử dụng thực vật bậc cao để xử lý các nguồn nước bị nhiễm kim loại nặng và các chất phú dưỡng (N, P). Tuy nhiên hầu như chưa có công trình nào đi sâu nghiên cứu về khả năng sử dụng thực vật bậc cao để xử lý nước thải nhiễm các hóa chất có tính nổ. Kết quả thực hiện các Nhiệm vụ khoa học công nghệ của Bộ Quốc phòng trong giai đoạn 2006-2008 cho thấy một số loại thực vật thủy sinh phổ biến ở nước ta, đặc biệt là các cây họ cói (thủy trúc, cỏ lẩn, cói, cỏ lác) cũng có khả năng hấp thu và chuyển hóa nhanh các chất nổ như TNT, DNT và NH_4NO_3 trong môi trường nước. Trên cơ sở các kết quả thu được đã thiết lập được giải pháp công nghệ sinh học xử lý các nguồn nước có lưu lượng không lớn và hàm lượng các chất ô nhiễm không cao.

- Phương pháp phân hủy bằng ozon

Sử dụng phản ứng oxy hóa bằng ozon là một trong những giải pháp hữu hiệu dùng để xử lý chất hữu cơ có độc tính trong nước thải. Phương pháp này dựa trên khả năng oxy hoá mạnh các chất hữu cơ của ozon đặc biệt là khả năng phản ứng của nó với các liên kết đôi trong phân tử các hợp chất phenol, polyphenol, nitro thơm trong đó có TNT, DNT, TNR, Teteryl,... Thí dụ, trong quá trình phản ứng, sau khi liên kết với nối đôi trong phân tử TNT sẽ xảy ra hiện tượng phá vòng. Quá trình oxy hoá tiếp tục xảy ra và sản phẩm cuối cùng tạo thành sẽ gồm CO_2 , H_2O và HNO_3 .

Phương pháp sử dụng ozon để xử lý nước thải chứa TNT có ưu điểm là trong quá trình xử lý ngoài việc tạo sản phẩm cuối cùng không gây ô nhiễm, các chất hữu cơ khác cùng có mặt với TNT trong nước thải cũng bị oxy hoá. Chính vì vậy, sau xử

lý, nước thải sẽ có các chỉ số COD, BOD giảm một cách đáng kể và chỉ số DO tăng lên. Cùng với quá trình phân hủy các chất hữu cơ, nước thải sau khi xử lý sẽ giảm đáng kể về độ màu, mùi và độ đục. Hiệu quả phương pháp phân hủy bằng ozon càng cao khi sử dụng các quá trình oxy hóa nâng cao với sự tham gia của bức xạ UV (hệ UV/O₃), hoặc các chất oxy hóa khác như hệ H₂O₂ (hệ H₂O₂/O₃ trong đó O₃ là chất xúc tác).

Gần đây, một số tác giả trong nước đã đi sâu nghiên cứu về khả năng sử dụng ozon làm tác nhân phân hủy các hợp chất nitro thơm như TNT, DNT, TNR, 3-nitrotoluen (3-NT), 4-nitrophenol (NP). Kết quả khảo sát cho thấy, ozon có thể phân hủy trực tiếp các hợp chất trên với hiệu suất khác nhau và hiệu suất phân hủy phụ thuộc vào nhiều yếu tố như pH, nhiệt độ môi trường, nồng độ và đặc điểm cấu tạo của các chất ô nhiễm. Càng tăng số nhóm NO₂ trong phân tử chất thơm càng giảm hiệu suất phân hủy bằng ozon.

- Phương pháp phân hủy bằng AOPs

Trong những năm qua, Viện Công nghệ mới/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự và trực tiếp là nhóm tác giả đã nghiên cứu về khả năng phân hủy các chất hữu cơ bền là thành phần thuốc phóng, thuốc nổ bằng các phương pháp oxy hóa tiên tiến: Fenton, UV-Fenton, plasma lạnh, Fenton-điện hóa, ozon... Các kết quả cho thấy, sau khoảng 30-60 phút các chất hữu cơ bền như: các dẫn xuất nitro của toluen, phenol và các hợp chất nitramin,... đều bị phân hủy trên 99%, trong điều kiện tối ưu đối với từng đối tượng: 2,4-DNT; 2,6-DNT; 2,4,6-TNT; 2-MNT; 4-MNT; 2,4-DNP; 2,6-DNP; 2,4,6-TNP; styphnic axit, HMX; RDX; tetryl. Năm 2017, Viện Công nghệ mới đã chủ trì đề tài nghiên cứu cấp Viện Khoa học và Công nghệ quân sự với tên đề tài “*Nghiên cứu xử lý nước thải dây chuyền sản xuất diazo dinitrophenol bằng giải pháp kết hợp sắt nano hóa trị 0 và fenton*” bước đầu nhóm thực hiện đề tài đã đạt được một số kết quả như: Đã lựa chọn được các điều kiện công nghệ để xử lý nước thải dây chuyền sản xuất Diazo dinitrophenol (DDNP) bằng giải pháp kết hợp sắt nano hóa trị 0 và UV-Fenton; Đã thiết lập được quy trình công nghệ xử lý nước thải dây chuyền sản xuất

DDNP bằng phương pháp kết hợp sắt nano hóa trị 0 và UV-Fenton; Đã tính toán, thiết kế và chế tạo được hệ thống xử lý quy mô pilot nước thải dây chuyền sản xuất DDNP với công suất là 8-10 m³/ngày, lắp đặt, thử nghiệm tại xí nghiệp 2/Nhà máy Z121 Tổng cục CNQP, vận hành thử nghiệm. Chất lượng nước thải sau xử lý đạt cột B, QCVN 40: 2011/ BTNMT.

-Phương pháp sử dụng sắt nano hóa trị 0:

Phương pháp sử dụng sắt nano hóa trị 0 để xử lý nước thải nước thải đã được nghiên cứu trong nhiệm vụ “Ứng dụng sử dụng vật liệu tổng hợp nano kim loại hóa trị 0 trên nền vật liệu nano sắt trong xử lý nước thải” của tác giả Thiều Quốc Hân và cộng sự. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc sử dụng sắt nano hóa trị 0 để khử nitrat, nitrit, khử crom (VI), khử asen; khử hydrocacbon clo hóa, các hóa chất dệt nhuộm, v.v., đem lại hiệu quả tương đối cao và kết quả của nhiệm vụ đã được áp dụng để xử lý nước thải Khu công nghiệp Thạch Thất – Quốc Oai, nước thải sau quá trình xử lý đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường. Tuy nhiên, công nghệ này chưa được nghiên cứu thử nghiệm và đánh giá hiệu quả trên các đối tượng là thành phần thuốc phóng thuốc nổ, đặc biệt là nước thải sản xuất TNT.

Chính vì vậy, mục đích của giải pháp là đưa ra được quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) với quy trình vận hành đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao. Đây là việc làm có ý nghĩa thiết thực, góp phần xử lý nước thải trong ngành đặc thù quốc phòng.

Bản chất của giải pháp hữu ích

Để khắc phục các nhược điểm và đạt được mục đích nêu trên, giải pháp đề xuất quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bằng giải pháp UV – Fenton.

Quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bằng giải pháp UV – Fenton theo giải pháp bao gồm các bước:

- (i) Điều hòa, lắng cặn
- (ii) Oxy hóa UV – Fenton;
- (iii) Kết tủa và loại bỏ các kim loại nặng
- (iv) Xử lý bằng phương pháp cơ học.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Nước thải từ dây chuyền sản xuất 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) từ các phân xưởng sản xuất (dưới đây được gọi tắt là nước thải sản xuất TNT) sẽ được thu gom để đưa vào xử lý theo quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất TNT theo sáng chế. Trong đó, từng bước của quy trình được thực hiện chi tiết như sau.

(i) Điều hòa, lắng cặn

Nước thải từ dây chuyền sản xuất TNT được thu gom vào bể điều hòa để ổn định lưu lượng và loại bỏ chất rắn và rác có trọng lượng lớn.

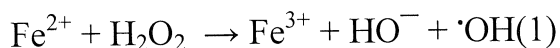
Trong đó, nước thải từ dây chuyền sản xuất TNT là nước thải đã được hủy tính nổ.

(ii) Oxy hóa UV – Fenton:

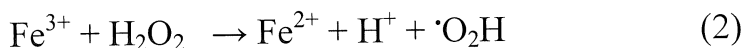
Trong bước này, nước thải sau khi được thu về bể điều hòa tiếp tục điều chỉnh pH về 3-3,5 và bổ sung H_2O_2 và $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 15$. Quá trình xử lý tiếp dựa trên quá trình oxy hóa của Fenton hoặc UV – Fenton để xử lý các hợp chất hữu cơ và độ màu. Nước thải được oxy hóa nâng cao bằng các tác nhân Fenton hoặc UV – Fenton để phân hủy các hợp chất ô nhiễm cơ bản đều sử dụng tác nhân oxy hóa dựa trên cơ sở gốc $\cdot\text{OH}$. Cơ chế hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ có thể tóm tắt như sau:

Trong hệ phản ứng Fenton, sự sản sinh ra gốc $\cdot\text{OH}$ theo cơ chế xúc tác của Fe^{2+} như sau:

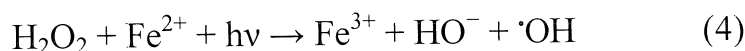
Đầu tiên xảy ra phản ứng tạo gốc $\cdot\text{OH}$:



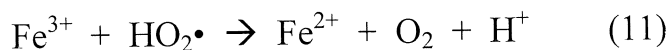
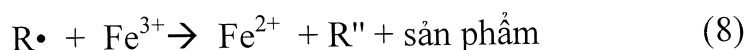
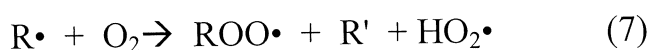
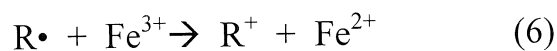
Sau đó xảy ra phản ứng phục hồi Fe^{2+} :



Khi có thêm tác nhân ánh sáng thì gốc $\cdot\text{OH}$ còn được tạo thành do sự tương tác của chùm tia UV với H_2O_2 :



Gốc $\cdot\text{OH}$ sinh ra từ phản ứng trên có thể tác dụng với một loạt các hợp chất hữu cơ (RH). Cơ chế phân hủy các hợp chất hữu cơ RH bằng $\cdot\text{OH}$ trong phản ứng Fenton và sự tái sinh xúc tác Fe^{2+} sẽ xảy ra theo phương trình sau:



Nước thải được chiếu tia UV bước sóng 254 nm với công suất 150 W trong thời gian 60 – 90 phút, đồng thời bố trí các đĩa phân phối khí với lưu lượng sục khí 1,4 m³/giờ làm tăng quá trình tiếp xúc của nước thải với đèn UV.

Sau thời gian nghiên cứu, các tác giả đã nhận thấy tia UV ở bước sóng 254 nm cho hiệu quả xử lý tốt nhất đối với nước thải TNT. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở các bước sóng 313 nm và bước sóng 185 nm cho hiệu suất và tốc độ xử lý thấp hơn so với ở bước sóng 254 nm với công suất 150 W. Việc sục khí giúp khuấy trộn lượng nước thải giúp cho đạt được hiệu quả xử lý tốt nhất.

Sau khi kết thúc bước này, thu được nước thải đã oxy hóa.

(iii) Kết tủa loại bỏ các kim loại nặng và chất rắn lơ lửng:

Bơm dung dịch NaOH 20% vào nước thải đã oxy hóa để điều chỉnh độ pH lên đến khoảng 7 – 7,5 kết hợp sục khí để cung cấp oxy tăng quá trình oxy hóa của Fe^{2+} còn dư thành Fe^{3+} ở dạng kết tủa, đồng thời quá trình sục khí sẽ đuổi được lượng H_2O_2 còn dư trong quá trình phản ứng, làm tăng quá trình lắng. Ở giá trị độ pH này, Fe^{3+} trong nước thải đã oxy hóa sẽ kết tủa dưới dạng hydroxit và được tách ra khỏi nước thải.

(iv) Xử lý bằng phương pháp cơ học:

Nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng được đưa sang bể lắng lamen. Dung hóa chất trợ lắng là phèn nhôm polyaluminium chloride (phèn PAC) làm tăng tốc độ lắng, thời gian nước thải ở bể lắng từ 20-25 phút. Ở đây toàn bộ lượng cặn có kích thước lớn sẽ được loại bỏ. Phần dung dịch nước phía trên được đưa qua bể lọc.

Lọc dung dịch nước sau bể lắng lamen bằng cột lọc chứa cát thạch anh và than hoạt tính hoặc vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt. Vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt có thể sử dụng vật liệu hấp phụ được chế tạo từ bùn đỏ Tây Nguyên.

Sau khi đi qua cột lọc, thu được nước thải sau quá trình xử lý. Nước thải sau quá trình xử lý có các thông số đều đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường (QCVN 40:2011/BTNMT, cột B).

Phần cặn sau quá trình xử lý sẽ được đưa ra bể phơi bùn, phần nước sẽ được qua bể lắng trước khi thải ra môi trường.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Áp dụng quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất TNT vào xử lý nước thải phát sinh từ dây chuyền sản xuất TNT của Nhà máy Z113/Tổng cục Công nghiệp quốc phòng (Nhà máy Z113/ Tổng cục CNQP).

Nước thải từ dây chuyền sản xuất TNT của Nhà máy Z113 sau khi hủy tính nổ được đưa về bể điều hòa thực hiện lắng cặn trong thời gian 20 phút trong bể chứa, thu được nước thải sau lắng cặn.

Nước thải sau lắng cặn được điều chỉnh độ pH lên khoảng từ 3-3,5 bằng dung dịch H_2SO_4 20% tạo môi trường thuận lợi để thực hiện quá trình UV – Fenton, thu được nước thải sau lắng cặn. Trong bước này, nước thải sau lắng cặn tiếp tục được bổ sung H_2O_2 và $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 15$.

Quá trình xử lý tiếp dựa trên quá trình oxy hóa của UV – Fenton để xử lý các hợp chất hữu cơ và độ màu.

Nước thải đã sau quá trình lắng cặn được chiếu tia UV bằng đèn UV ở điều kiện bước sóng 254 nm với công suất 150 W trong thời gian 60 - 90 phút, đồng thời sục khí với lưu lượng sục khí $1,4 \text{ m}^3/\text{giờ}$. Sau khi kết thúc bước này, thu được nước thải đã oxy hóa.

Bơm dung dịch NaOH 20% vào nước thải đã oxy hóa để điều chỉnh độ pH lên đến khoảng 7 – 7,5 kết hợp sục khí để kết tủa kim loại nặng.

Nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng được đưa sang bể lắng lamen. Dùng phèn PAC làm hóa chất trợ lắng, thời gian nước thải ở bể lắng là khoảng 20-25 phút.

Ở đây toàn bộ lượng cặn có kích thước lớn sẽ được loại bỏ. Phần dung dịch nước phía trên được đưa qua bể lọc.

Lọc dung dịch nước sau bể lắng lamen bằng cột lọc chứa cát thạch anh và than hoạt tính hoặc vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt.

Sau khi đi qua cột lọc, thu được nước thải sau quá trình xử lý. Nước thải sau quá trình xử lý đã được tiến hành lấy mẫu và phân tích. Kết quả phân tích các chỉ tiêu trong nước thải trước và sau xử lý được dẫn ra trên Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích nước thải trước và sau xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất TNT tại Nhà máy Z113/ Tổng cục CNQP.

TT	Thông số	Đơn vị	Phương pháp phân tích	Kết quả		QCVN40:2011 BTNMT (B) C _{max} : K _q = 0,9; K _f = 1,1
				NT1	NT2	
1	Nhiệt độ	°C	SMEWW 2250B:2012	25,3	26,0	40
2	Độ màu	Pt/Co	TCVN 6185:2008	560	20	150
3	pH	-	TCVN 6492-2011	1,31	7,16	5,5 - 9
4	BOD ₅ (20°C)	mg/L	TCVN 6001-1:2008	167	25,2	49,5
5	COD	mg/L	SMEWW 5220C:2012	530,6	56,3	148,5
6	TSS	mg/L	TCVN 6625-2000	420	38	108
7	Amoni (NH ₄ ⁺) (tính theo N)	mg/L	EPA Method 350.2	6,12	5,18	10,8
8	Asen (As)	mg/L	EPA Method 200.8	0,006	0,007	0,108
9	Thủy ngân	mg/L	EPA Method 200.8	0,0001	0,0001	0,0108
10	Crom	mg/L	SMEWW 3500Cr.B:2012	0,007	0,007	0,108
11	Xianua (CN ⁻)	mg/L	TCVN 7723-2007	KPH	KPH	0,108
12	Chì (Pb)	mg/L	EPA Method	0,010	0,011	0,54

TT	Thông số	Đơn vị	Phương pháp phân tích	Kết quả		QCVN40:2011 BTNMT (B) $C_{\max}: K_q = 0,9; K_f = 1,1$
				NT1	NT2	
			200.8			
13	Cadimi (Cd)	mg/L	EPA Method 200.8	0,0002	0,0002	0,108
14	Đồng (Cu)	mg/L	EPA Method 200.8	0,082	0,081	2,16
15	Niken (Ni)	mg/L	EPA Method 200.8	0,031	0,029	0,54
16	Crom III (Cr^{3+})	mg/L	SMEWW 3500Cr.B:2012	0,057	0,056	1,08
17	Tổng dầu, mỡ	mg/L	TCVN 5070:1995	5,98	4,5	10,8
18	TNT ^a	mg/L	TCVN/QS 658-2012	98,19	0,32	0,5

Ghi chú: * Tiêu chuẩn Trung Quốc; QCVN 40:2011/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp; Giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm $C_{\max} = C_x K_q K_f$ với $K_q = 0,9$ và $K_f = 1,2$; NT1: Nước thải trước xử lý tại dây chuyền sản xuất TNT của Nhà máy Z113. NT2: Nước thải sau xử lý, phân tích tại Viện Công nghệ mới/ Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Nhận xét: Kết quả phân tích mẫu nước thải sau hệ thống xử lý cho thấy các chỉ tiêu đều nằm dưới tiêu chuẩn cho phép của BTNMT (QCVN 40:2011, cột B).

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp đề xuất quy trình xử lý nước thải dây chuyền sản xuất 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bằng giải pháp UV-Fenton. Quy trình theo giải pháp có quy trình vận hành đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao. Nước thải sau quá trình xử lý các thông số đều đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường (QCVN 40:2011/BTNMT, cột B).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bao gồm các bước:

(i) điều hòa, lắng cặn:

thực hiện lắng cặn nước thải sản xuất TNT sau khi hủy tính nổ trong bể chứa, trong thời gian 20 phút, thu được nước thải sau lắng cặn;

(ii) oxy hóa UV – Fenton:

điều chỉnh độ pH xuống môi trường axit ở độ pH = 3,5 bằng dung dịch H_2SO_4 20% và bổ sung H_2O_2 và $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 15$ vào nước thải đã lắng cặn; chiếu tia UV bước sóng 254 nm với công suất 150 W trong thời gian 60 phút, đồng thời sục khí với lưu lượng sục khí $1,4 \text{ m}^3/\text{giờ}$, thu được nước thải đã oxy hóa;

(iii) kết tủa loại bỏ các kim loại nặng và chất rắn lơ lửng:

bơm dung dịch NaOH 20% vào nước thải đã oxy hóa để điều chỉnh độ pH lên đến khoảng 7,5 kết hợp sục khí, thu được nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng và chất lơ lửng; và

(iv) xử lý bằng phương pháp cơ học:

đưa nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng sang bể lắng lamen; dùng phèn PAC làm tăng tốc độ lắng, thời gian nước thải ở bể lắng là 25 phút, thu phần dung dịch nước phía trên; lọc dung dịch nước sau bể lắng lamen bằng cột lọc chứa cát thạch anh và than hoạt tính hoặc vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt, thu được nước thải sau quá trình xử lý.