

Báo cáo kết quả đề tài nhánh cấp thuộc đề tài cấp Nhà nước (2001-2004)

R

Tên đề tài: Ứng dụng các kỹ thuật phân tích hiện đại để điều tra hiện trạng và đánh giá hiệu quả xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng bằng phương pháp sinh học (Mã số KC.04.10.06)

Thuộc đề tài cấp Nhà nước: Nghiên cứu ứng dụng công nghệ sinh học xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng và sự ô nhiễm vi sinh vật độc hại

Cấp quản lý: Nhà nước

Mã số: KC- 04 - 10

Cơ quan chủ trì thực hiện: Phân viện CNM - BVMT

Chủ nhiệm đề tài: Tiến sĩ Nguyễn Văn Đạt

Chức vụ: Trưởng phòng Công nghệ bảo vệ môi trường

Đơn vị: Phân viện CNM - BVMT

Những người thực hiện và phối hợp chính:

- | | | |
|--------------------------|-------------------|------------|
| 1. GS, TSKH Đỗ Ngọc Khuê | Phân viện phó | PVCNM-BVMT |
| 2. Th.S Phạm Hoài Nam | Cán bộ nghiên cứu | PVCNM-BVMT |
| 3. CN Đỗ Bình Minh | Cán bộ nghiên cứu | PVCNM-BVMT |
| 4. CN Tô Văn Thiệp | Cán bộ nghiên cứu | PVCNM-BVMT |
| 5. CN Nguyễn Việt Hoa | Cán bộ nghiên cứu | PVCNM-BVMT |
| 6. KS Nguyễn Cao Tuấn | Cán bộ nghiên cứu | PVCNM-BVMT |

Cơ quan phối hợp chính: Các nhà máy quốc phòng - TCCNQP, các Kho Cục Quân khí - Tổng cục Kỹ thuật

Kinh phí: 80 triệu đồng

Thời gian thực hiện : Năm 2001-2004

Ngày tháng 10 năm 2004
CƠ QUAN CHỦ TRÌ THỰC HIỆN



Đại tá Phạm Sơn Dương

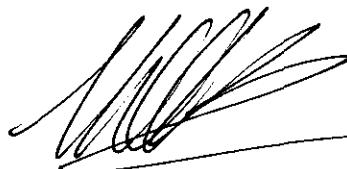
Ngày tháng năm 2004
CƠ QUAN CHỦ TRÌ

Đại tá Phạm Sơn Dương

Ngày 11 tháng 10 năm 2004
CHỦ TRÌ ĐỀ TÀI NHÁNH

TS Nguyễn Văn Đạt

Ngày tháng 10 năm 2004
CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI KC.04.10



GS. TSKH Đỗ Ngọc Khuê



5415.9

8/8/05

MỤC LỤC

Mở đầu	2
I. Các chất thải đặc chủng quốc phòng	3
I.1. Các chất thải trong sản xuất thuốc nổ	3
I.1.1. Các loại chất thải là thuốc nổ sơ cấp.....	3
I.1.2. Các loại chất thải là thuốc nổ thứ cấp.....	3
I.2. Các loại chất thải là thành phần thuốc phóng	5
I.2.1. Thuốc phóng đen:	5
I.2.2. Thuốc phóng keo:	5
I.3 Các loại chất thải là nhiên liệu tên lửa lỏng.....	8
I.3.1 Xylidin	8
I.3.2 Triethylamin.....	9
I.4. Các loại chất thải là xăng dầu mỡ.....	9
I.5. Các loại chất thải trong sản xuất gia công cơ khí và xử lý bề mặt	9
I.5.1. Các kim loại nặng và các muối vô cơ	9
I.5.2. Các dung môi hữu cơ	9
II. Tính chất độc hại của một số chất là thành phần thuốc phóng thuốc nổ.....	10
II.1. Các chất mồi nổ thủy ngân fulminat và chì azotua	10
II.2. 2, 4, 6- Trinitroyoluen (TNT)	10
II.3. Hexogen (RDX)	11
II.4. Tetryl	11
II.5. Nitroglycerin	12
II.6. Dinitrotoluен.....	12
III. Những quá trình công nghệ của một số nhà máy Quốc phòng có khả năng phát sinh các chất thải làm ô nhiễm nước và không khí	13
III.1.Các quá trình công nghệ của các nhà máy quốc phòng	13
III.1.1. Nhà máy Z157.....	13
III.1.2. Nhà máy Z551.....	13
III.1.3. Nhà máy Z153.....	14
III.1.4. Xưởng X1	15
III.1.5. Nhà máy Z131.....	16
III.1.6. Nhà máy Z121.....	17
III.1.7. Nhà máy Z143.....	18
III.1.8. Nhà máy Z192.....	20
III.1.9. Nhà máy Z176.....	21
III.1.10. Công ty xăng dầu quân đội	22
III.2. Hiện trạng chất lượng nước thải tại một số nhà máy quốc phòng	25
IV. Phương án xử lý nước thải bằng công nghệ sinh học	35
IV.1. Xử lý nước thải từ các phân xưởng nhuộm đen vải khí	35
IV.2. Xử lý nước thải chứa dầu mỡ và TNT.....	36
V. Các quy trình phân tích các chất thải quốc phòng đặc chủng phục vụ điều tra hiện trạng môi trường , nghiên cứu và đánh giá hiệu quả xử lý bằng phương pháp sinh học	39

V.1. Quy trình phân tích TNT trong khí thải và nước thải bằng phương pháp sắc kí lỏng cao áp (SKLCA).....	39
V.1.1. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu.	39
V.1.2. Máy móc, thiết bị, hoá chất.....	39
V.1.3. Điều kiện phân tích sắc ký lỏng cao áp.....	40
V.1.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác định TNT.....	40
V.2. Quy trình phân tích DNT và NG bằng sắc ký lỏng cao áp.....	40
V.2.1. Phương pháp lấy mẫu và chuẩn bị mẫu.....	40
V.2.2. Máy móc thiết bị hoá chất.....	40
V.2.3. Điều kiện phân tích	40
V.2.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác định DNT và NG	40
V.3. Quy trình phân tích axit styphnic bằng phương pháp sắc kí lỏng cao áp... 41	
V.3.1. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu	41
V.3.2. Máy móc, thiết bị và hoá chất.....	41
V.3.3. Điều kiện phân tích sắc ký lỏng cao áp.....	41
V.3.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác định axit styphnic.....	41
V.4. Quy trình phân tích chất G bằng sắc ký khí.....	42
V.4.1. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu	42
V.4.2. Máy móc, thiết bị và hoá chất.....	42
V.4.3. Điều kiện phân tích sắc ký khí.....	42
V.4.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác ký khí xác định xylidin và triethylamin.	43
Kết luận	44

MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp quốc phòng một trong những ngành chiếm vị trí quan trọng hàng đầu là sản xuất các loại thuốc phóng, các loại nhiên liệu cho các loại bom đạn và tên lửa. Trong quá trình sản xuất và bảo quản những loại thuốc phóng, thuốc nổ, nhiên liệu và vũ khí bom mìn tạo ra những loại chất thải mang đặc thù riêng. Những loại chất thải này không những gây ô nhiễm trong các khu vực sản xuất quốc phòng, trong các căn cứ, kho tàng quân sự mà sẽ dần lan tới các khu vực bên ngoài. Đặc biệt hiện nay khi các nền kinh tế càng phát triển, tốc độ đô thị hoá nhanh, các khu dân cư và công nghiệp ngày càng áp sát các cơ sở quốc phòng thì nhu cầu quan trắc và kiểm soát các chất ô nhiễm môi trường trên càng trở lên bức thiết hơn bao giờ hết.

Mục đích của quan trắc là bảo tồn chất lượng môi trường. Thông qua việc thu thập các thông tin về nồng độ các chất độc hại hoặc có hại tiềm tàng, các thông số đối với chất lượng không khí, chất lượng nước, chất lượng đất, quan trắc và phân tích chính xác, nhạy và kịp thời sẽ cảnh báo sớm tác động của các chất ô nhiễm tới môi trường và sức khoẻ cộng đồng. Đồng thời giúp cho các nhà khoa học tìm được các giải pháp hợp lý nhằm khống chế tác hại của các chất ô nhiễm. Trước khi tiến hành nghiên cứu các phương pháp phân tích quan trắc chất thải quốc phòng tiến hành tìm hiểu một số quá trình sản xuất của các nhà máy Quốc phòng trong quá trình hoạt động có thể phát sinh các chất thải làm ô nhiễm môi trường nước và không khí. Bước tiếp theo đề xuất phương án xử lý bằng công nghệ sinh học các chất thải nói trên. Đây là nội dung chính của đề tài nhánh “Ứng dụng các kỹ thuật phân tích hiện đại để điều tra hiện trạng và đánh giá hiệu quả xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng bằng phương pháp sinh học” sẽ được trình bày ở các phần tiếp theo.

I. CÁC CHẤT THẢI ĐẶC CHỨNG QUỐC PHÒNG

I.1. Các chất thải trong sản xuất thuốc nổ

I.1.1. Các loại chất thải là thuốc nổ sơ cấp

Các loại thuốc nổ sơ cấp bao gồm các loại thuốc sử dụng làm mồi nổ bao gồm: thủy ngân fulminat, chì azotua, chì styphnat, tertrazan, diazodinitrophenol.

Thủy ngân fulminat có thể được sử dụng ở dạng đơn chất như trong kíp nổ hoặc ở dạng hỗn hợp, chẳng hạn với kali clorat và antimon sulfua trong hạt lửa. Trước khi có azotua chì, thủy ngân fulminat có những nhược điểm sau: nếu bị ẩm khả năng kích nổ giảm xuống nhanh, độ nhạy của thuốc cũng giảm, độ bền nhiệt kém, khả năng kích nổ kém azotua chì.

Chì azotua là thuốc mồi nổ quan trọng nhất hiện nay. So với thủy ngân fulminat, chì azotua có nhiều ưu điểm như chịu nóng và chịu ẩm tốt, không bị “nén chết” như thủy ngân fulminat, khả năng kích nổ mạnh hơn. Chì azotua có hai nhược điểm. Nhược điểm thứ nhất là khi bị ẩm, tác dụng với đồng tạo thành đồng azotua hết sức nhạy nổ. Để khắc phục nhược điểm này, vỏ kíp nổ chứa chì azotua làm bằng nhôm hoặc sơn vỏ đồng không cho thuốc tiếp xúc trực tiếp với đồng. Nhược điểm thứ hai là ít nhạy nổ với ngọn lửa. Để tăng độ bắt lửa cho chì azotua, người ta thường cho thêm chì styphnat.

Chì styphnat rất nhạy nổ đối với cọ sát, va đập, phỏng tĩnh điện, rất dễ bắt lửa, ít hút ẩm, khả năng kích nổ yếu. Chì styphnat rất thích hợp dùng làm thành phần trong hỗn hợp mồi nổ với chì azotua để tăng độ bắt lửa cho thuốc này. Chì styphnat còn dùng làm thành phần chính trong hỗn hợp mồi cháy không gây rỉ cho thuốc phỏng cùng với vài phần trăm tetrazan và một ít phụ gia khác.

Tetrazan là thuốc mồi nổ yếu, không thể làm thuốc mồi nổ cho các thuốc mồi nổ mạnh dùng trong quân sự. Độ nhạy va đập và cọ sát của tetrazan tương đương với thủy ngân fulminat. Tetrazan khi phân hủy không để lại tàn tro nên thường được làm thuốc mồi cháy trong hỗn hợp với chì styphnat.

Diazodinitrophenol nổ mạnh hơn fulminat thủy ngân nhưng yếu hơn chì azotua chút ít, độ bền nhiệt ít hơn thủy ngân fulminat và được dùng làm thuốc mồi nổ trong kíp nổ, đặc biệt ở Mỹ.

I.1.2. Các loại chất thải là thuốc nổ thứ cấp

Các thuốc nổ thứ cấp dùng trong quân sự bao gồm: các thuốc nổ đơn chất và hỗn hợp.

+) Các thuốc nổ đơn chất

Các hợp chất nitro:

- Trinitrotoluen (TNT), còn gọi là tôlit, là thuốc nổ quan trọng nhất, thường làm thuốc nổ chính trong bom, đạn, mìn v.v...dưới dạng đúc hay hay dạng ép.
- Dinitrotoluen (DNT) thường được dùng làm thuốc thành phần trong thuốc phóng.

Bảng 1. Một số đặc trưng nhiệt động học và tính năng của các thuốc nổ sơ cấp chủ yếu.

Đặc trưng động học và các tính năng	Fulminat thủy ngân	Azotua chì	Syphnat chì	Tetrazen	Diazodinitrophenol
Công thức tổng quát	$C_2N_2O_2Hg$	N_6Pb	$C_6HN_3O_8Pb$	$C_6H_8N_{10}O$	$C_6H_2N_4O_3$
Phân tử lượng	284,6	291,3	468,3	188,2	210,1
Tỷ trọng, g/cm ³	4,42	4,8	3,0	1,7	1,63
Năng lượng tạo thành, Kcal/kg	+229	+397,6	-426,6	+270,2	-349
Nhiệt lượng nổ, Kcal/kg	427	367	457	658	820
Nhiệt độ bùng cháy, °C	210	345	280	130	170
Thể tích sản phẩm nổ, l/kg	24,3	308	468	1190	865
Khả năng hút ẩm ở 30 °C và độ ẩm tương đối 90%, %	0,02	0,84	0,02	0,77	0,04

Các nitramin mạch vòng:

- Tetryl (trinitro phenylnitramin) dùng làm trạm nổ phụ và lượng nổ tăng cường trong kíp nổ.

Các nitramin mạch thẳng:

- Hexogen (RDX) và octogen (HMK) thường được dùng trong các hỗn hợp thuốc có sức phá mạnh.

- Nitroguanidin làm thành phần chính trong thuốc súng có nhiệt lượng nổ thấp và trong thuốc phóng đạn thủy lực.

- Nitroglycerin (NG) là thành phần rất quan trọng trong thuốc súng, trong thuốc đạn phản lực tên lửa và còn được sử dụng rộng rãi trong thuốc nổ công nghiệp.

- Pentrit là thuốc nổ mạnh, được dùng trong gây nổ, hàm lượng nổ thứ cấp trong kíp nổ.

- Diglycol dinitrat được dùng trong thuốc phóng không khói.

- Nitroxenlulo là thành phần quan trọng nhất trong thuốc súng một gốc, hai gốc và trong thuốc phóng nhiều gốc cho đạn phản lực tên lửa. Nó còn được dùng để keo hoá NG trong thuốc nổ công nghiệp.

Polyvinyl nitrat là một thành phần trong thuốc phóng tên lửa.

+) Các loại chất thải là thuốc nổ hỗn hợp

Các thuốc nổ ít được sử dụng ở dạng đơn chất mà phần lớn ở dạng hỗn hợp từ hai đến ba thành phần. Các thuốc nổ hỗn hợp dùng trong quân sự phần lớn dựa trên cơ sở những thuốc hexogen, octogen, pentrit, tòlit.

I.2. Các loại chất thải là thành phần thuốc phóng

I.2.1. Thuốc phóng đen:

Thuốc phóng đầu tiên là thuốc đen, gồm hỗn hợp cơ học của kali nitrat, lưu huỳnh và bột than với tỷ lệ là 75, 10, 15 %. Các thành phần này được nén ép, tạo hạt và đánh bóng bằng graphit.

Thuốc phóng rắn quan trọng hiện nay gồm hai loại chính: thuốc phóng keo và thuốc phóng hỗn hợp.

I.2.2. Thuốc phóng keo:

Thành phần cơ bản của thuốc phóng keo là nitroxenlulo được hoá keo bằng các dung môi khác nhau. Căn cứ vào các thành phần cung cấp năng lượng trong thuốc, thuốc phóng keo được phân loại thành thuốc 1 gốc, thuốc 2 gốc, thuốc 3 gốc hay thuốc nhiều gốc.

Bảng 2. Đặc trưng của thuốc nổ thứ cấp

Các đặc trưng	Tolit	Tertyl	Hexogen	Octogen	Pentrit	Nitro glyxerin	Nitro xenlulo	Nitro guanidin	Diglycol dinitrat
Công thức tổng quát	$C_7H_5N_3O_8$	$C_7H_5N_5O_8$	$C_3H_6N_6O_6$	$C_4H_8N_8O_8$	$C_5H_8N_4O_{12}$	$C_3H_5N_3O_9$	$C_{12}H_{14}N_6O_{22}$	$CH_4N_4O_2$	$C_4H_8N_2O$
Phân tử lượng	227,1	287,1	222,1	296,2	316,2	227,1		104,1	196,1
Thể tích sản phẩm nổ, l/kg	620	672		782	780	715	841	895	886,3
Nhiệt lượng nổ, Kcal/kg	1210	1320	1439	1435	1408	1510	968	889	1160
Tỷ trọng, g/m ³	1,654	1,73	1,82	1,91	1,76	1,6	1,67	1,71	1,38
Nhiệt độ nóng chảy, °C	80,8	129,5	204	282	141,3	13,2	phân huỷ	232	2
Nhiệt độ bùng cháy, °C	300	185	230	287	202	217	230	Phân huỷ tại điểm nóng chảy	190
Tốc độ nổ, m/giây	6900	7570	8750	9100	8400				

Bảng 3. Đặc trưng một số hỗn hợp thuốc nổ trên cơ sở hexogen

Thuốc nổ	Tỷ trọng nạp	Độ nhạy va đập	Độ nhạy cọ sát, kg	Tốc độ nổ, m/s	Hệ số sử dụng thực tế
Hexogen	1,1 1,3 1,71	0,75	12	66,4 7030 8520	135
Hexogen/sáp mg 95/5	1,76	0,95	18	8621	127
Hexogen/lynon 95/5	1,73	0,63	24,1	8600	126
C4	1,59-1,60	2kg ở 45cm (Tolit 35cm)		8040	
Hexogen/TNT 30/70	1,2 1,6		40% ở 36kg	5700	105
Hexogen/TNT 50/50	1,1 1,6 1,64	2,67	40% ở 36kg	6260	113
Hexogen/TNT 60/40	1,1 1,5 1,6 1,7			6340 7160 7470 7800	116 122
Hexogen/TNT 70/30	1,1 1,73	1,69	29	6460 8060	129
Hexogen/TNT 80/20	1,2	1,56	23,1	6460	130
Hexogen/TNT 90/10	1,2 1,6			6470 8200	130

Thuốc một gốc dựa trên cơ sở NC nên còn được gọi là thuốc NC, chủ yếu được sử dụng cho các vũ khí nhẹ. Thuốc 2 gốc, ngoài NC, còn có thành phần thứ 2 cung cấp năng lượng là nitro glyxerin (thuốc phóng NG) hay glycoldinitrat (thuốc phóng diglycol) được sử dụng chủ yếu cho các đạn, vũ khí săn. Thuốc 3 gốc, ngoài NC, NG còn có thêm nitroguanidin là thành phần cung cấp năng lượng thứ ba. Thuốc phóng ba gốc được sử dụng trong những trường hợp đặc biệt cho

các đạn súng pháo cỡ lớn. Thuốc phóng NG có năng lượng khoảng 1700 kcal/kg cao hơn thuốc phóng NC. Hàm lượng NG trong thuốc phóng hai gốc chiếm từ 25 đến 50%. Hàm lượng NG càng cao thì năng lượng của thuốc càng lớn, nhưng độ bền của thuốc lại giảm và gây xói mòn nòng súng pháo nhiều hơn. Đối với các cỡ súng pháo cỡ lớn tuổi thọ của nòng rất quan trọng. Thuốc phóng diglycol, còn gọi là thuốc phóng lạnh, có năng lượng khoảng 1000kcal/kg thấp hơn thuốc phóng NG nên ít gây xói mòn nòng súng pháo hơn. Đối với cùng một loại vũ khí, việc sử dụng thuốc phóng diglycol có thể tăng tuổi thọ của nòng súng lên 4 – 6 lần.

Việc cho thêm nitroguanidin vào thuốc phóng ba gốc giúp cho năng lượng của loại thuốc này còn giảm thấp hơn thuốc phóng diglycol do đó càng tăng thêm tuổi thọ của súng pháo.

Thuốc phóng keo là loại thuốc phóng quan trọng nhất hiện nay dùng trong súng pháo. Thuốc keo hai gốc còn được sử dụng rộng rãi trong các tên lửa cỡ nhỏ và làm các bộ gia tốc, các thiết bị sinh khí.

I.3 Các loại chất thải là nhiên liệu tên lửa lỏng

I.3.1 Xylidin

Xylidin còn gọi là aminoxylool, aminodimetyl benzen có công thức $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$. Xylidin có sáu đồng phân tất cả, tất cả đều ở dạng lỏng. Xylidin hòa tan tốt trong ete, axeton, cloroform, benzen và rượu kém tan trong nước, nhiệt độ bắt lửa 98^0C . Các đặc trưng của các đồng phân xylidin được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4.Các đặc trưng của các đồng phân xylidin

Các đồng phân	Nhiệt độ nóng chảy 0C	Nhiệt độ sôi 0C	d_4^{14}	n_{D}^{20}
2,4-Xylidin (O-xylidin)	-15	221÷222	0,9931 (20^0C)	1,5684
2,4-Xylidin (không đối xứng m-Xylen)	16	216	0,974 (20^0C)	1,5569
2,5-Xylidin (p-xylidin)	15,5	213,5	0,979 (21^0C)	1,5591
3,4-Xylidin (không đối xứng O-Xylen)	51	226	1,076 (50^0C)	1,5612
2,6-Xylidin (m-xylidin)	11,2	216,9	0,9796 (20^0C)	1,5612
3,5-Xylidin (không đối xứng m-Xylen)	9,8	220÷221	0,9721 (20^0C)	1,5581

Tính chất hoá học:

- Xylidin có tính kiềm nên dễ dàng phản ứng với axit anhydric và halogen anhydric, các amin, với HNO_2 tạo nên muối diazo hoá.

Phương pháp điều chế:

- Xylidin được điều chế bằng phương pháp nitro hoá xylen , bước tiếp theo là khử các hợp chất nitro thu được.

- Sản phẩm kỹ thuật gồm 40÷60%, m- Xylidin đối xứng, 10÷20% p-Xylidin. Các sản phẩm cũng được phân tách bằng kết tinh phân đoạn các muối của nó (clohydrat, axetat).

Những ứng dụng chính của Xylidin

- Xylidin được sử dụng làm chất phụ gia có chỉ số octan cao trong xăng máy bay, làm chất xúc tiến cho quá trình lưu hoá cao su, làm chất tạo hạt trong tuyển quặng, làm chất chống oxy hoá. Xylidin còn được sử dụng trong chế tạo thuốc nhuộm và đặc biệt là trong nhiên liệu tên lửa. Nồng độ cho phép trong không khí của Xylidin là 3 mg/m³

I.3.2 Triethylamin

Triethylamin có công thức $(C_2H_5)_3N$, trọng lượng phân tử 101,19 là chất lỏng không màu, có mùi amoniac, nhiệt độ nóng chảy -115,3°C, $d^{20}_{20} = 0,7293$, $n^{20}_D = 1,4009$. Triethylamin khó tan trong nước khi nhiệt độ trên 18,7°C, tan trong rượu, etc, nhiệt độ tự bốc cháy là 519°C, nhiệt độ bắt lửa -12°C.

Triethylamin được tổng hợp từ chất halogenua của etyl với NH₃.

Triethylamin được sử dụng trong sản xuất các chất xúc tiến lưu hoá. Triethylamin còn được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn.

Triethylamin gây thích ứng nhẹ niêm mạc mắt và hệ hô hấp.

I.4. Các loại chất thải là xăng dầu mỡ

Các chất thải xăng, dầu, mỡ thường gặp nhiều ở các cơ sở sau: kho tàng chứa xăng, dầu mỡ, các nhà máy sửa chữa ô tô, thiết giáp, các kho bảo quản vũ khí các loại.

I.5. Các loại chất thải trong sản xuất gia công cơ khí và xử lý bề mặt

I.5.1. Các kim loại nặng và các muối vô cơ

Các chất thải chứa các kim loại nặng bát nguồn từ các phân xưởng cơ khí, gia công, xử lý bề mặt và các xưởng mạ bao gồm các kim loại sau: Pb, Cr, Cu, Ni, Fe, Al và Zn.

I.5.2. Các dung môi hữu cơ

Các dung môi được sử dụng trong sản xuất thuốc phóng thuốc nổ, trong sửa chữa khí tài quang học : etc ethylic, rượu ethylic.

Các dung môi được sử dụng trong xử lý bề mặt:toluen, xăng công nghiệp và các loại dung môi sơn khác.

II. TÍNH CHẤT ĐỘC HẠI CỦA MỘT SỐ CHẤT LÀ THÀNH PHẦN THUỐC PHÓNG THUỐC NỔ.

II.1. Các chất mồi nổ thủy ngân fulminat và chì azotua

Đối với những thuốc mồi nổ này, nguy hiểm nổ lớn hơn là nguy cơ nhiễm độc. Nồng độ cho phép chủ thủy ngân fulminat trong không khí là $0,1 \text{ mg/m}^3$. Chì azotua gây nhức đầu và làm giảm huyết áp. Nồng độ chì azotua trong không khí là $0,2 \text{ mg/m}^3$.

II.2. 2, 4, 6- Trinitroyoluen (TNT)

Các biểu hiện lâm sàng nhiễm độc TNT gồm 6 loại.

- Các triệu chứng đầu tiên là các thay đổi trong máu làm cho bàn tay, mặt và tóc có màu da cam. Triệu chứng này thường xuất hiện sau khi tiếp xúc với thuốc và tuân lẽ và không được nhầm với bệnh vàng da.

- Bệnh da, nói chung bệnh da bắt đầu ở hai bàn tay biểu hiện sự tróc da rõ nhất là ở các ngón tay rồi phát triển ra 2 bàn tay và cánh tay. Các đám da cọ sát với quần áo là chỗ dễ gây mắc bệnh.

- Chứng xanh tím khu trú trên môi, lưỡi, các móng nhầy có màu xám nhạt hoa cà đặc trưng. Người ta không phát hiện thấy chứng thiếu máu thật sự.

- Viêm dạ dày là triệu chứng nhiễm độc TNT.

- Chứng vàng da độc là biểu hiện hiếm xảy ra và rất đáng lo ngại.

- Chứng teo thiểu não là biểu hiện lâm sàng nặng nhất và hiểm nhất.

Một số biểu hiện khác biểu hiện nhiễm độc TNT: đối với thận biểu hiện tốc độ lọc tăng. Trong trường hợp nhiễm độc nhẹ sinh ra đáy rát và buốt.

Người nhiễm độc TNT cảm thấy đắng miệng, thường xuyên có nhiều nước bọt, buồn nôn, mửa và đau dạ dày. Đau dạ dày là do sự bài tiết enzym tuyến tụy.

Nhiễm độc TNT có ảnh hưởng tới mắt và suy nhược thần kinh nhưng không gây ung thư.

Phải giữ cho hàm lượng bụi TNT trong không khí nơi làm việc không được quá $1,0 \text{ mg/m}^3$ (theo tiêu chuẩn của Liên Xô trước đây) hoặc $1,5 \text{ mg/m}^3$ (Theo tiêu chuẩn của cơ quan liên bang về an toàn sức khoẻ của Mỹ). Tiêu chuẩn quân đội Mỹ đề ra khắt khe hơn là TNT không được vượt quá $0,5 \text{ mg/m}^3$.

II.3. Hexogen (RDX)

Những người làm việc lâu dài với RDX có thể mắc những độc cấp chủ yếu do hít phải bụi thuốc và một phần theo đường tiêu hoá. Các lính Mỹ đôi khi nhiễm độc RDX do nhai thuốc nổ C₄ (loại thuốc nổ dẻo của Mỹ chứa 91% RDX) để tạo cảm giác ngà ngà men rượu hay khi sử dụng thuốc C₄ làm chất đốt để đun nấu. Trong trường hợp làm chất đốt những người bị nạn là do hít phải khói hay vô tình để lắn vào thực phẩm. Các triệu chứng cấp phát sinh trong vòng vài giờ nhiễm độc tức là sau một thời gian ủ. Diễn biến nhiễm độc cấp RDX thường được biểu hiện theo trình tự chung đó là: bồn chồn, rất dễ bị kích thích, nhức đầu mệt mỏi chóng mặt, nôn mửa nghiêm trọng, co giật, bất tỉnh giữa hay sau những cơn co giật, quặn bắp thịt và đau đớn. Trạng thái mê mè, mê sảng, ngơ ngác và lẩn lộn, hồi phục dần kèm theo chứng quên lúc ban đầu. Trong một số trường hợp, người nhiễm độc bị chứng kích thích ở da, các màng nhầy và màng kết ở bắp do các hạt nhỏ của RDX.

Các triệu chứng lâm sàng nhiễm độc DNX có thể bao gồm: sốt, mạch đập nhanh, nước tiểu có máu hay hồng huyết bào do các hiệu ứng ở những ống đầu gân thận, chứng đái protein, tăng hàm lượng urê trong nước tiểu, đôi khi thiếu máu nhẹ, tăng bạch cầu, thí nghiệm SGOT (men chuyển hoá amin) tăng, điều này giải thích sự quặn đau bắp thịt, có nitrit trong dịch vị dạ dày và các điểm bất thường trong điện não đồ, không có sự rối loạn gan và chất lỏng não tuỷ bình thường.

Bệnh nhân sẽ hồi phục hoàn toàn, thời gian hồi phục phụ thuộc vào mức độ nhiễm độc, có thể từ vài ngày đến khoảng 3 tháng.

Như vậy nhiễm độc RDX bao gồm những ảnh hưởng đến dạ dày-ruột hệ thần kinh trung ương và thận. Những đường nhiễm độc chính là hít phải bụi hay khói thuốc hoặc đường tiêu hoá.

Hấp thu ở da rất khó xảy ra vì RDX là chất rắn có độ nóng chảy cao, rất ít hòa tan trong lipit. Mặc dù các triệu chứng có thể rất nghiêm trọng, nhưng tử vong hiếm, không có hậu quả lâu dài ở những người nhiễm độc.

II.4. Tetryl

Còn có những bất đồng ý kiến trong việc đánh giá tính thường xuyên và mức độ độc hại của tetryl, nhưng những đánh giá chung như sau: Tetryl là một chất kích thích vừa phải, gây đau cấp tại một chỗ và gây đau cấp có tính hệ thống theo đường hít phải bụi và đường tiêu hoá và cũng đau kinh niên tại một chỗ và gây đau cấp tính hệ thống. Tetryl có tác động mạnh đến da, sinh ra các triệu chứng mang tính chất dị ứng, da chuyển màu vàng (lòng bàn tay, mũi, mặt, tóc) và viêm da phát triển. Vì vậy công nhân làm việc với tetryl phải mặc quần áo bảo hộ. Các

phần của cơ thể tiếp xúc với bụi tetryl cần được thoa kem có chứa 10% perborat natri và tắm rửa hàng ngày. Bụi tetryl trong không khí gây kích ứng niêm mạc các đường hô hấp trên gây hắt hơi, sổ mũi.

Hàm lượng tetryl cho phép trong không khí nơi làm việc là 1,5 mg/m³.

II.5. Nitroglycerin

Nitroglycerin gây giãn nở mạch mạnh, làm giảm huyết áp. Trong y học NG được sử dụng để chữa bệnh huyết áp cao. Các triệu chứng nhiễm độc NG là:

a) Nhiễm độc cấp thường gặp ở những công nhân tiếp xúc lần đầu với NG do hít phải hơi hoặc hấp phụ qua đường da. Trong công nghệ thuốc phóng giai đoạn cán thuốc, thuốc bị sấy nóng làm cho NC bay hơi, cần phải quan tâm nhiều nhất.

b) Các biểu hiện thông thường: triệu chứng ban đầu là nhức đầu ở vùng phía trước, sau là đến chỏm đầu và sau gáy. Nhức đầu đôi khi kèm theo những hiện tượng hạ huyết áp.

II.6. Dinitrotoluen

Trong công nghiệp đạn dược, DNT vừa là sản phẩm sinh ra trong khi sản xuất TNT, vừa là thành phần trong nước thải ngưng tụ của TNT và cũng là một chất có tác dụng hoá keo nitroxenlulo nên được sử dụng làm thành phần thuốc phóng và bọc một lớp ngoài khối thuốc phóng. DNT là hỗn hợp sáu chất đồng phân nhưng là thành phần chính là 2,4-DNT, kế đến là 2,6-DNT và tỷ lệ nhỏ các đồng phân khác.

DNT ảnh hưởng đến sức khỏe bằng đường hấp thụ qua da vì nó hòa tan trong mỡ, DNT là một chất rắn có điểm nóng chảy thấp, phụ thuộc vào nhiệt độ và tỷ lệ các chất đồng phân. Cũng có thể nhẽm độc DNT bằng đường hô hấp (hít phải hơi DNT) hoặc đường tiêu hoá (do rửa tay không sạch sau khi tiếp xúc với DNT). Triệu chứng thông thường nhất đầu tiên nhiễm độc DNT là cảm thấy vị đắng nhẹ. Các triệu chứng khác có thể bao gồm: đau mỏi cơ bắp, mệt mỏi, nhức đầu, ăn mất ngon, chóng mặt, cảm giác say rượu, nôn mửa, khó thở, tim đập mạnh, khó ngủ, phản ứng chậm chạp. Nhiều trường hợp bị viêm gan độc cấp với bệnh vàng da. Triệu chứng lâm sàng chủ yếu là nhợt nhạt, chứng xanh tím xanh xao. Bệnh nhân có thể hồi phục hoàn toàn khỏi nhiễm độc DNT.

III. NHỮNG QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ CỦA MỘT SỐ NHÀ MÁY QUỐC PHÒNG CÓ KHẢ NĂNG PHÁT SINH CÁC CHẤT THẢI LÀM Ô NHIỄM NƯỚC VÀ KHÔNG KHÍ

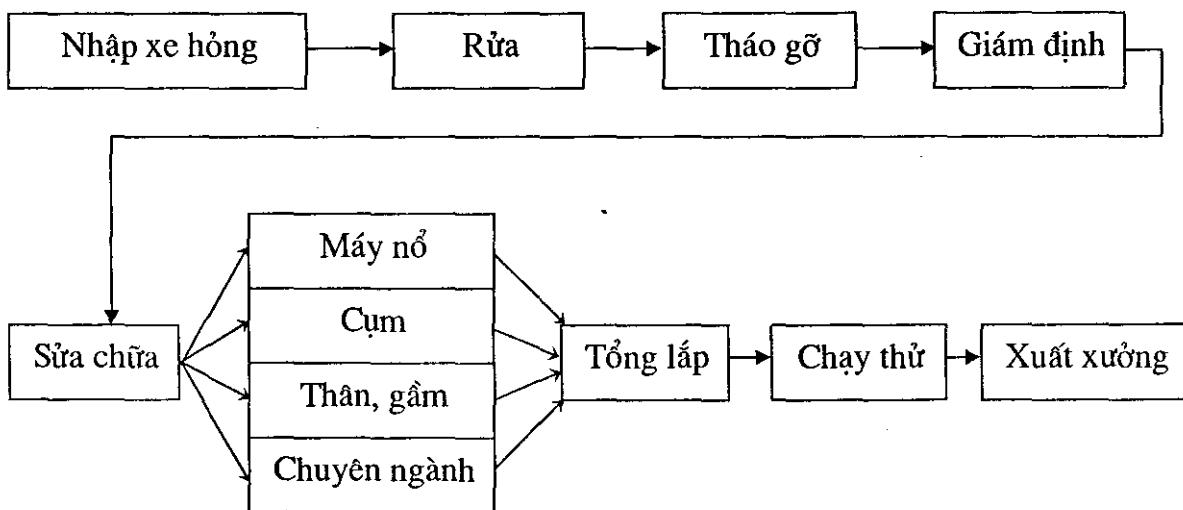
III.1.Các quá trình công nghệ của các nhà máy quốc phòng

III.1.1. Nhà máy Z157

Nhà máy Z157 thuộc Tổng cục Kỹ thuật có diện tích 5,8 ha, địa điểm đóng quân tại 3 khu vực: Khu A tại thị trấn Cầu Diễn, huyện Từ Liêm, thành phố Hà Nội; khu B tại Linh Nam, huyện Thanh Trì, Hà Nội; khu C tại thị trấn Văn Điển, Hà Nội.

Nhiệm vụ chính của nhà máy là sửa chữa ô tô. Công tác sửa chữa gồm có sửa chữa máy ô tô, gầm xe. Ngoài ra nhà máy còn sản xuất gia công cơ khí, cơ điện, sản xuất phụ tùng, kiểm định.

Dây chuyền công nghệ của nhà máy Z157 như sau:



Các chất thải gây ô nhiễm môi trường bao gồm:

- Nước thải từ các khâu rửa, tháo gỡ ở phân xưởng máy gầm và tổng lắp, chứa dầu mỡ, dung môi sơn.
- Chất thải rắn gồm có phoi tiện, khoan, giẻ lâu dính dầu mỡ, bã đất đèn.

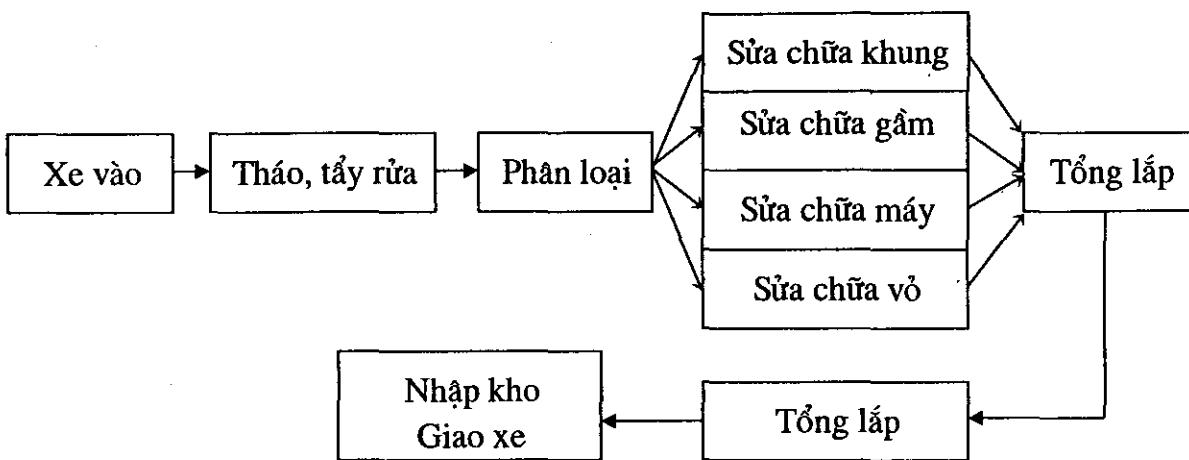
III.1.2. Nhà máy Z551

Nhà máy Z551 thuộc sự quản lý của Tổng cục kỹ thuật, có diện tích 55 ha, địa điểm đóng quân tại thị xã Sơn Tây.

Nhiệm vụ chính của nhà máy là sửa chữa ô tô các loại và sửa chữa trạm nguồn điện, lắp ráp xe chỉ huy, sản xuất các loại xe ô tô.

Dây chuyền công nghệ chính của nhà máy gồm:

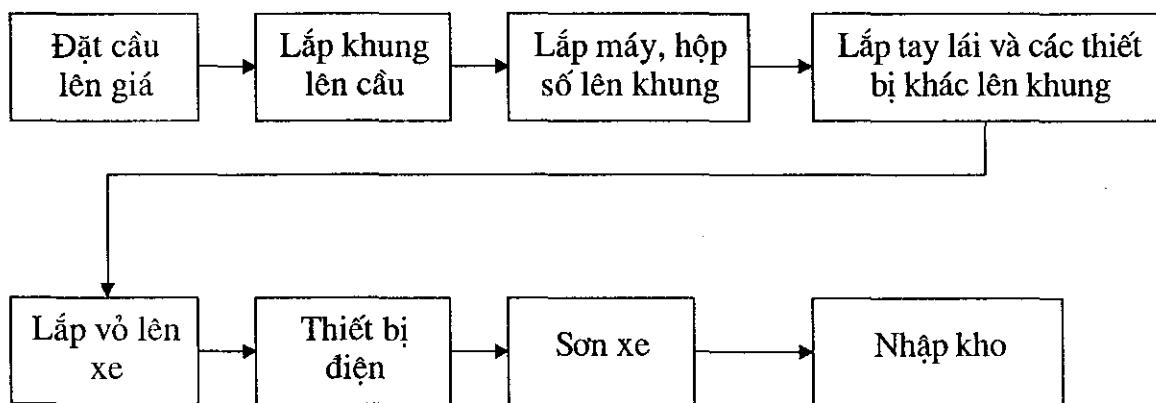
a/ Dây chuyền sửa chữa xe và tram nguồn



Các yếu tố ảnh hưởng đến môi trường trong dây chuyền là:

- Nước thải chứa các chất tẩy rửa, xăng, dầu, mỡ.
- Chất thải rắn: dầu mỡ thải, giẻ lau, bã sơn.
- Khí thải chứa hơi xăng, dầu, dung môi sơn.

b/ Dây chuyền công nghệ lắp ráp xe



Các yếu tố ảnh hưởng tới môi trường:

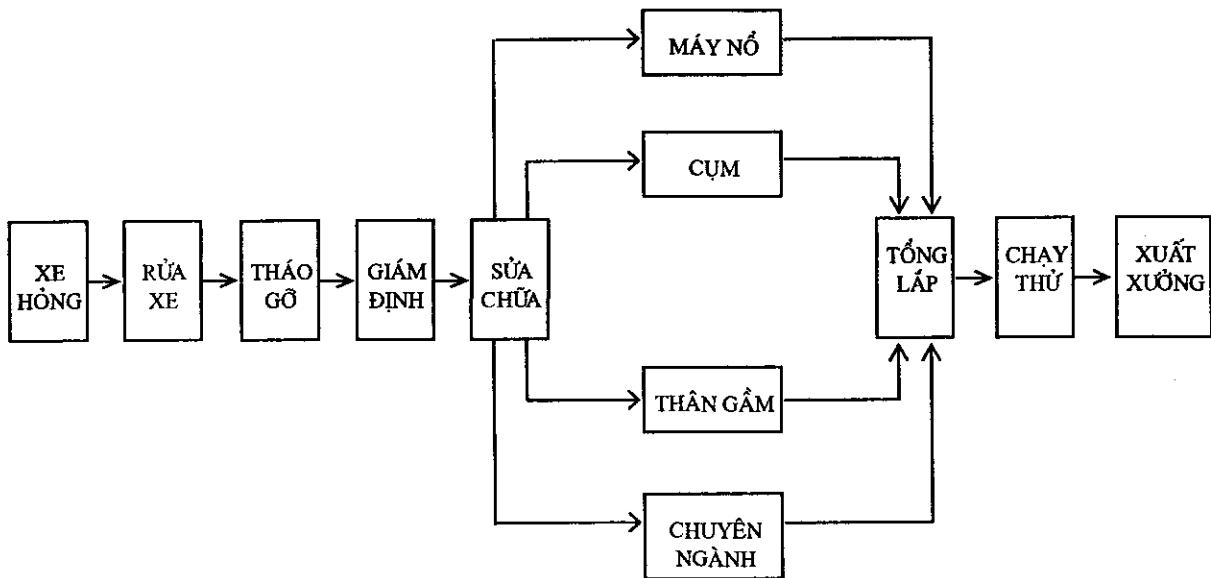
- Nước thải chứa dầu mỡ, hoá chất tẩy rửa.
- Chất thải rắn, dầu mỡ cũ, bã sơn.

III.1.3. Nhà máy Z153

Nhà máy Z153 thuộc sự quản lý của Tổng cục kỹ thuật, địa điểm đóng quân tại thị trấn Đông Anh, Hà Nội. Nhiệm vụ chính của nhà máy là sửa chữa xe tăng, thiết giáp, máy và cụm theo xe.

Dây chuyền công nghệ chính của nhà máy bao gồm:

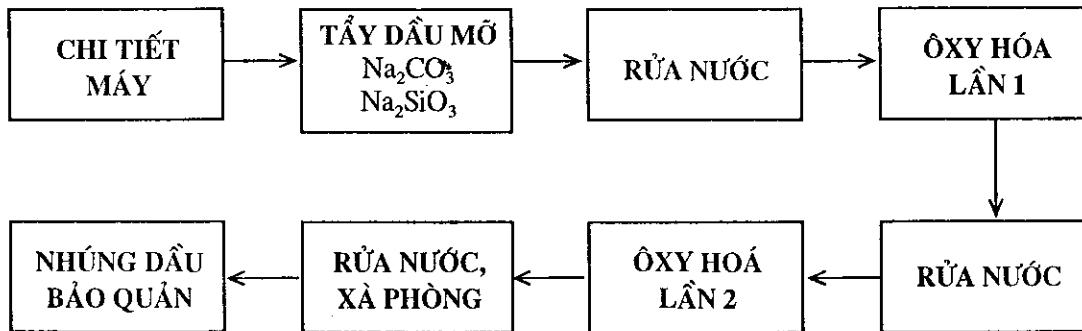
a/ Dây chuyền sửa chữa xe tăng



Các yếu tố ảnh hưởng tới môi trường gồm:

- Nước thải chứa hóa chất tẩy rửa, dầu mỡ, ion kim loại nặng.
- Khí thải chứa hơi xăng, dung môi sơn.
- Chất thải rắn: đất bùn, dầu mỡ cũ, giẻ lau.

b/ Sơ đồ công nghệ nhuộm đen:



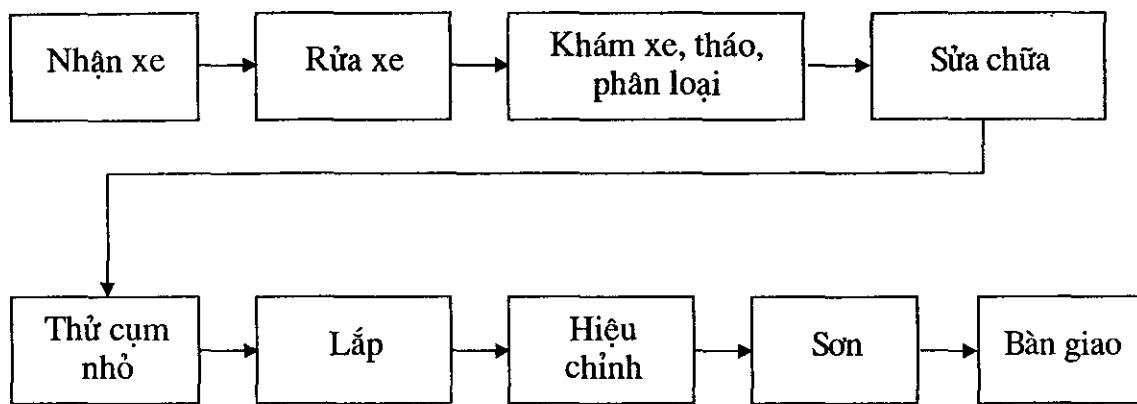
Các yếu tố gây ô nhiễm môi trường:

- Nước thải chứa các hóa chất, NO_2^- , NO_3^- , SiO_3^{2-} , dầu mỡ.
- Khí thải chứa hơi xăng dầu.

III.1.4. Xưởng X1

Xưởng X1 thuộc sự quản lý của Tổng cục kỹ thuật, đóng quân trên địa bàn Sóc Sơn, Hà Nội. Nhiệm vụ chính là sửa chữa xe tăng, xe thiết giáp. Xưởng X1 có dây chuyền công nghệ chính như sau:

Dây chuyền công nghệ sửa chữa xe tăng, thiết giáp



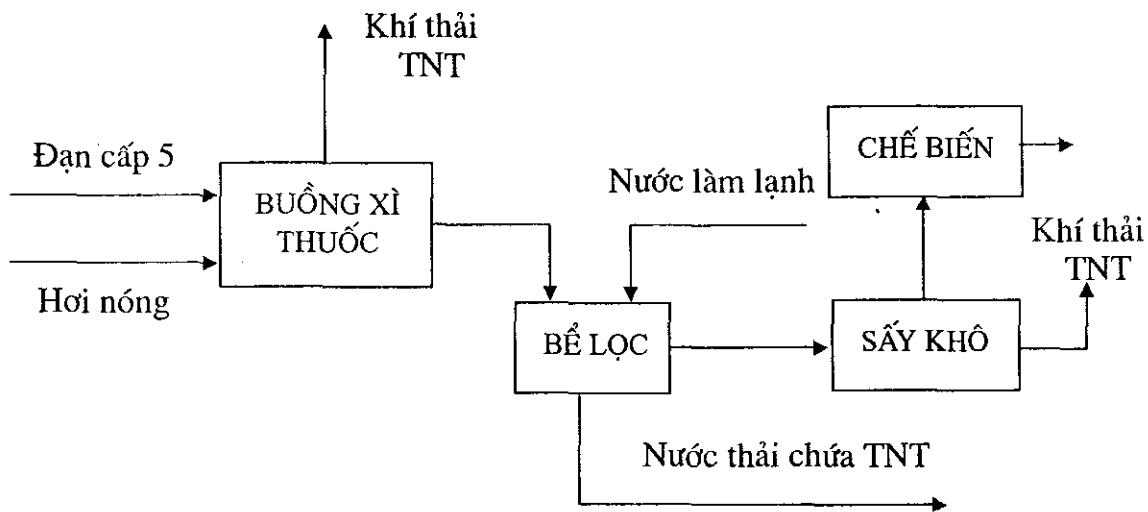
Những yếu tố ảnh hưởng đến môi trường gồm:

- Nước thải chứa hóa chất tẩy rửa, dầu, mỡ
- Khí thải hơi xăng dầu, dung môi sơn
- Chất thải rắn gồm dầu mỡ hỏng, giẻ lau, bã đất đèn

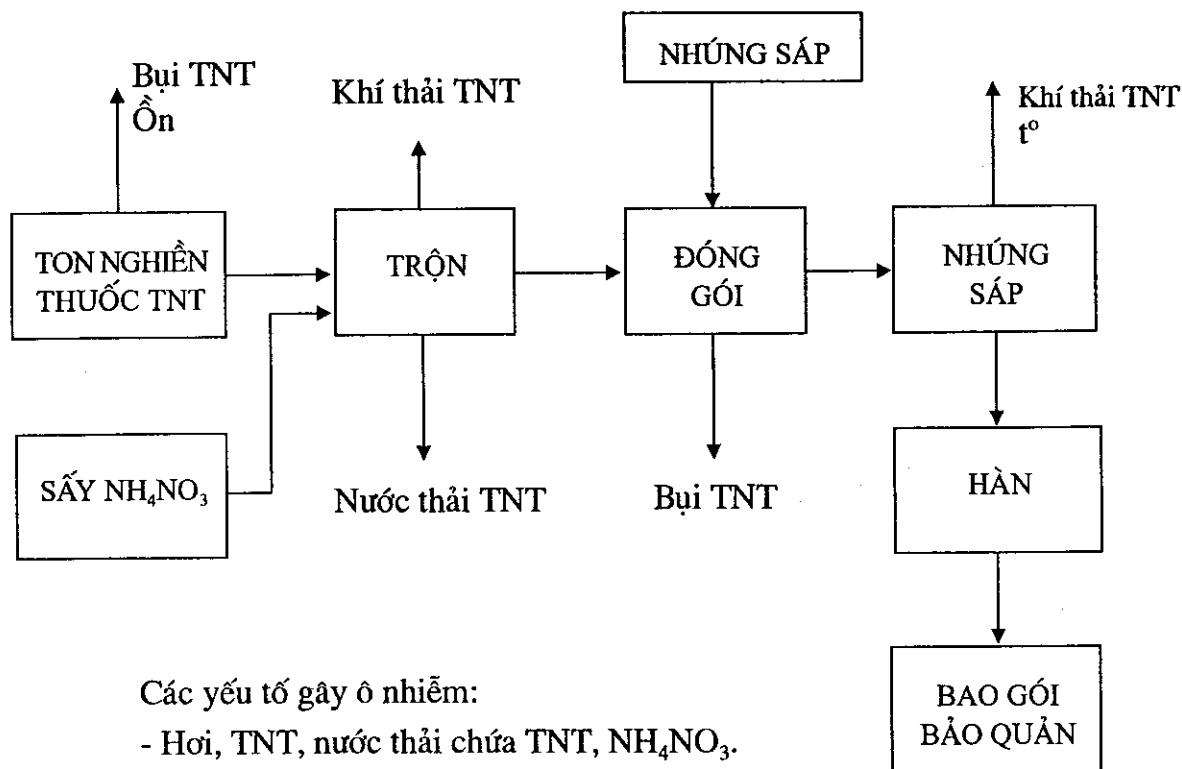
III.1.5. Nhà máy Z131

Nhà máy Z131 thuộc sự quản lý của Tổng cục CNQP. Nhiệm vụ chính của nhà máy sản xuất gia công chế biến thuốc nổ quân sự và thuốc nổ công nghiệp. Dây chuyền công nghệ chính của nhà máy Z131 gồm có:

a/ Dây chuyền thu hồi TNT và hecxogen



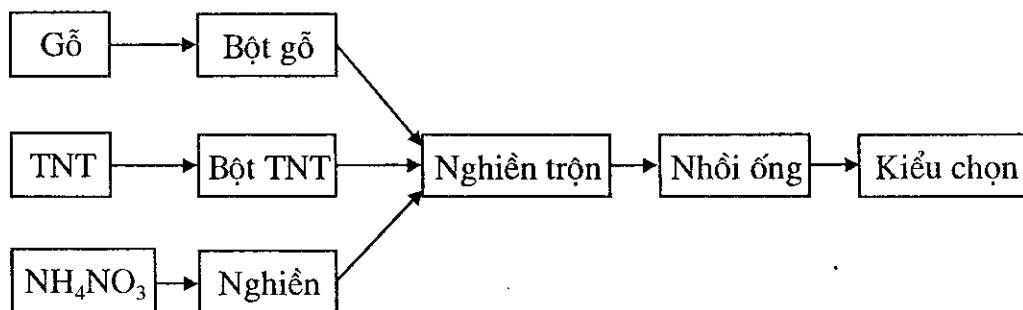
b/ Dây chuyền sản xuất thuốc nổ AD1



III.1.6. Nhà máy Z121

Nhà máy Z121 thuộc sự quản lý của Tổng cục CNQP, đóng quân trên địa bàn Phú Thọ. Nhiệm vụ chính là sản xuất các loại thuốc nổ và vật liệu nổ.

a/ Dây chuyền sản xuất thuốc nổ AD1



b/ Dây chuyền sản xuất các chất горючие

c/ Dây chuyền ma

Các yếu tố gây ô nhiễm môi trường bao gồm:

- Nước thải chứa TNT, NH_4NO_3 , chì, axit stypnic, Cr^{6+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , CN^-

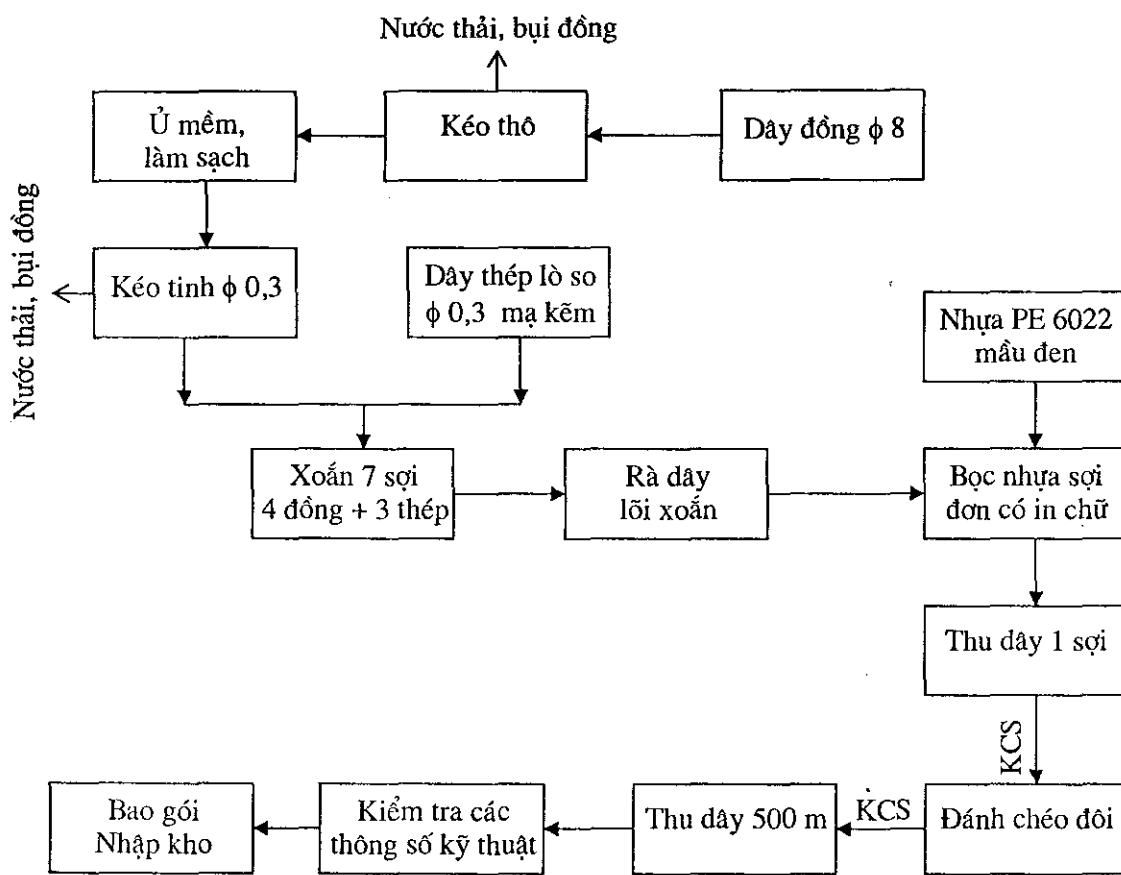
- Khí thải chứa hơi TNT, dung môi
- Chất thải rắn: bao bì, thuốc nổ, nhựa đường...

III.1.7. Nhà máy Z143

Nhà máy Z143 thuộc Tổng cục CNQP. Nhiệm vụ chính là sản xuất các loại dây cáp điện, điện thoại và khí cụ điện.

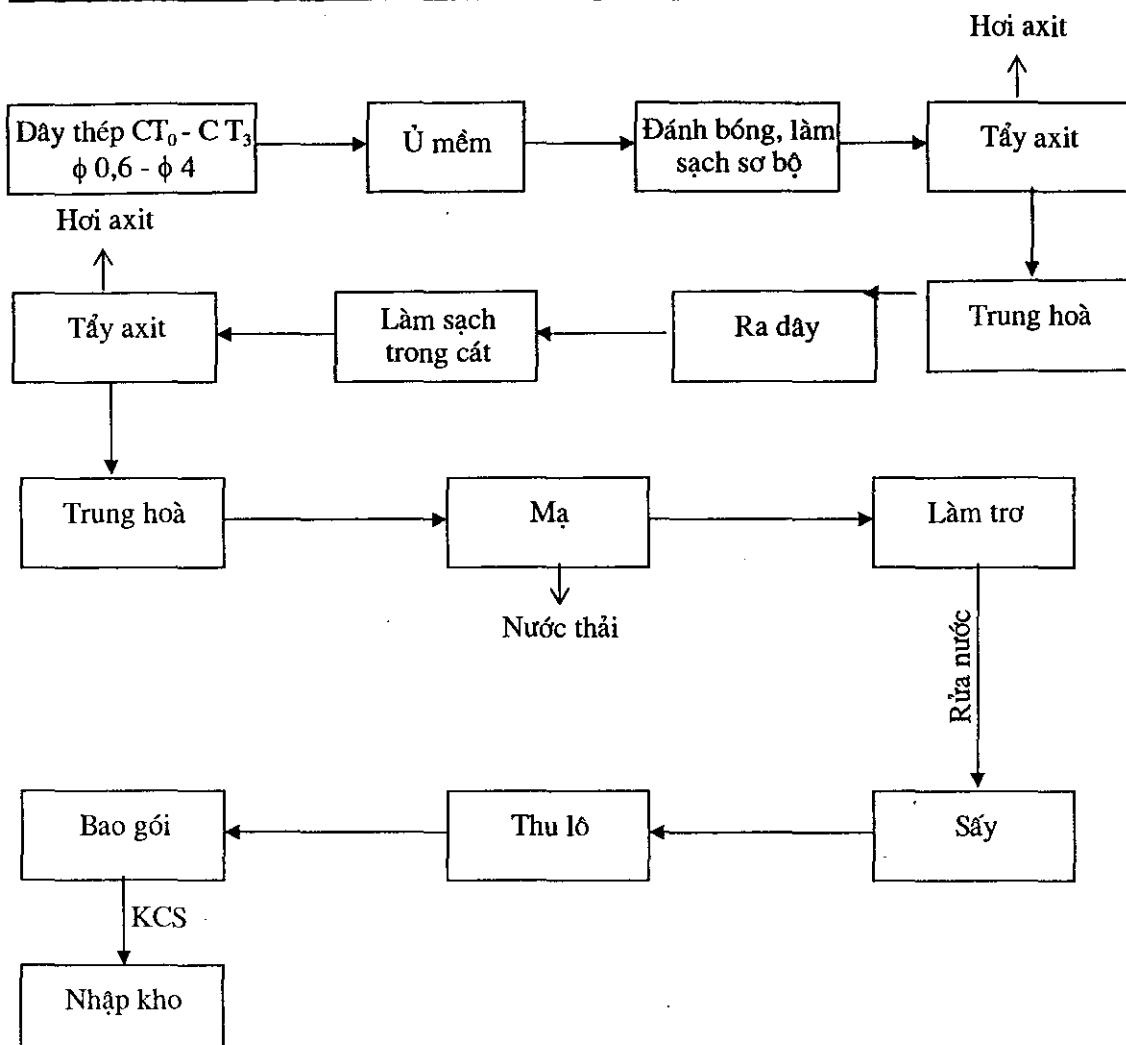
Các quy trình sản xuất chính của Z143 gồm có:

a/ Dây chuyên công nghệ sản xuất dây thông tin dã chiến

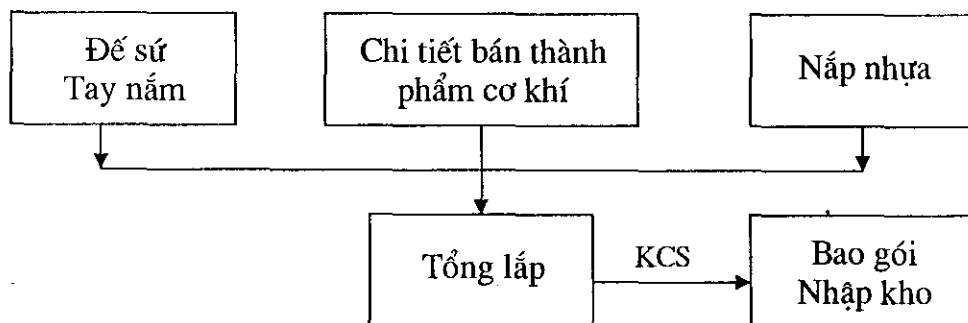


Yếu tố gây ô nhiễm là nước thải chứa bụi đồng, các chất hữu cơ phân hủy từ nhựa nóng, khí thải do nhựa phân hủy.

b/ Dây chuyền công nghệ sản xuất dây thép ma kẽm



c/ Dây chuyền công nghệ sản xuất cầu dao 30A, 60A và 100A



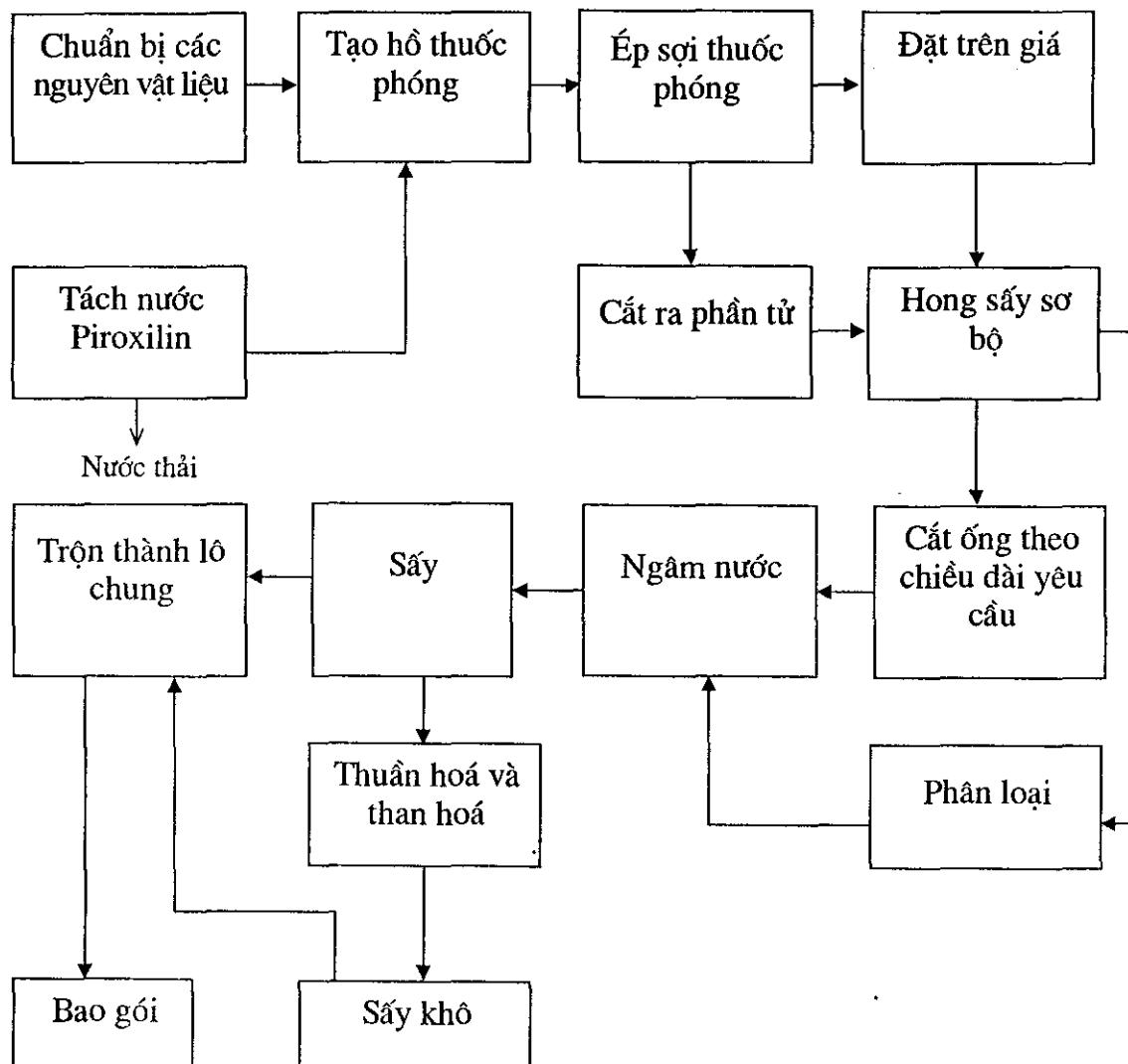
Các yếu tố gây ô nhiễm môi trường của nhà máy Z143 bao gồm

- Nước thải chứa các hóa chất tẩy rửa, axit, kiềm, kim loại nặng Cu, Cr, Zn, Fe...
- Khí thải chứa hơi axit, hơi nhựa nhiệt phân.

III.1.8. Nhà máy ZI92

Nhà máy Z192 thuộc sự quản lý của Tổng cục CNQP. Nhiệm vụ chủ yếu là sản xuất các loại thuốc phóng và các loại hòm hộp bảo quản thuốc phóng. Các dây chuyền công nghệ sản xuất chính của nhà máy như sau:

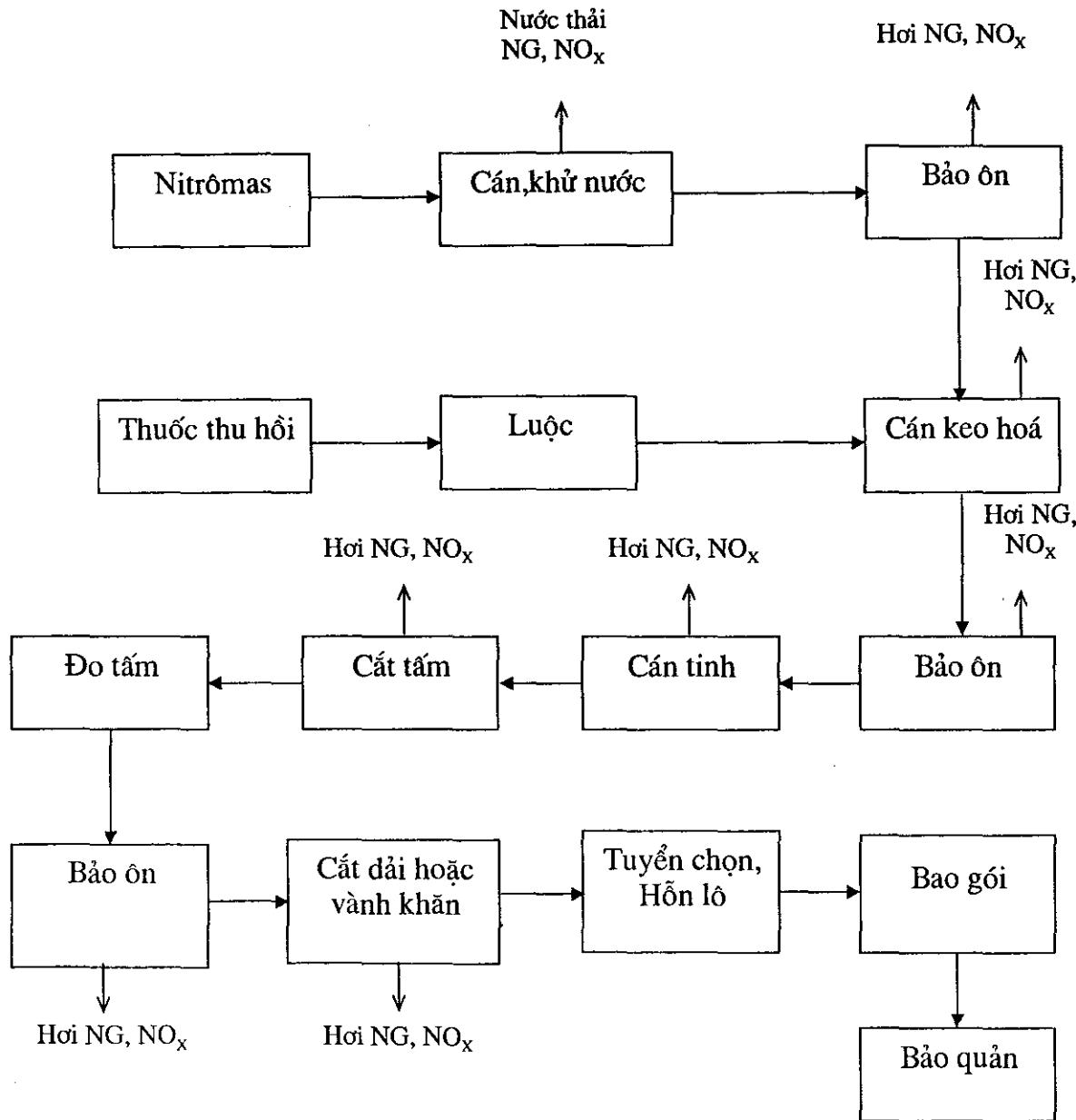
a) Dây chuyền sản xuất thuốc phóng 1 gốc



Các yếu tố tác động đến môi trường là:

- Nước chứa thành phần thuốc phóng.
 - Nước thải chứa hơi ete, NO_x .

b/ Dây chuyền công nghệ sản xuất thuốc phóng 2 gốc hình lá



Các yếu tố ảnh hưởng đến môi trường

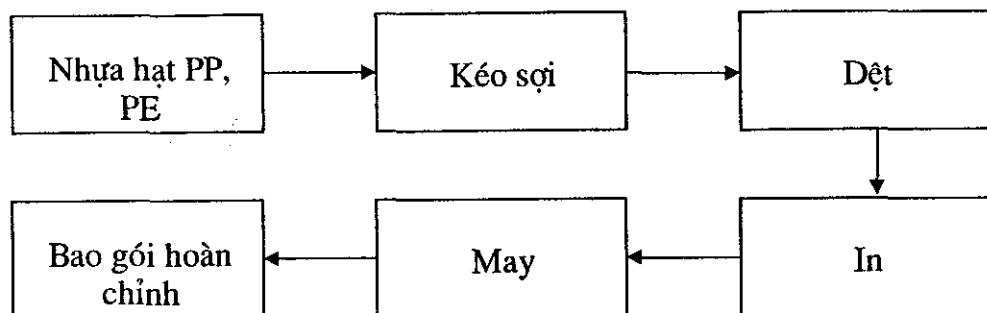
- Nước thải chứa NG, cent 2
- Khí thải chứa NG, cent 2, NO_x.

III.1.9. Nhà máy Z176

Nhà máy Z176 thuộc sự quản lý của Tổng cục CNQP. Có nhiệm vụ sản xuất bao bì và sơn các loại phục vụ quốc phòng và kinh tế.

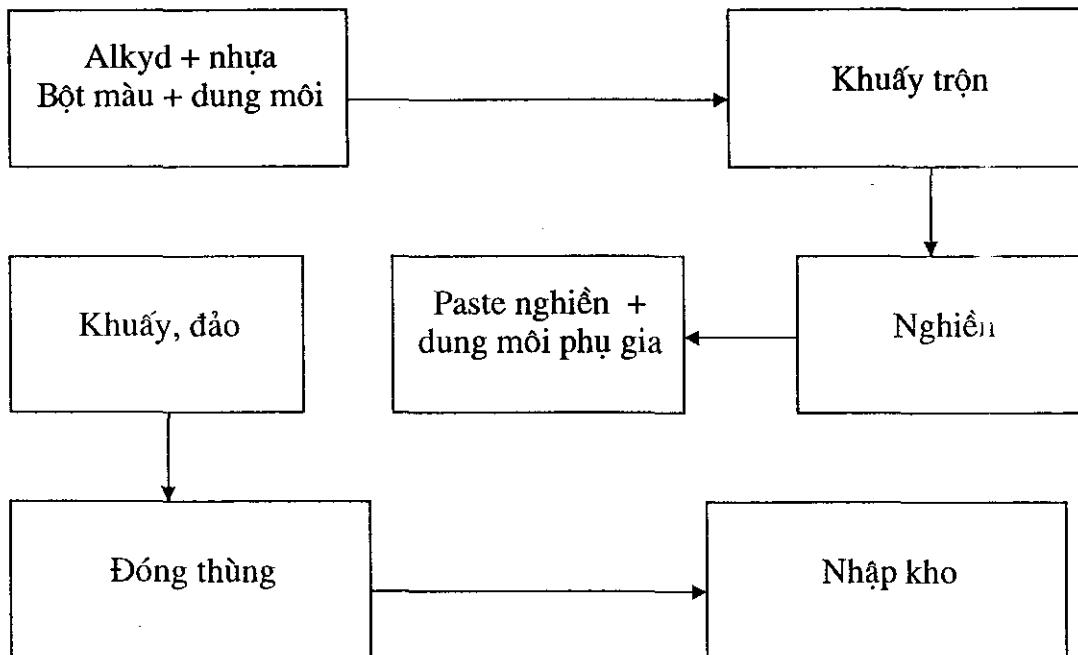
Dây chuyền công nghệ sản xuất chính như sau:

a/ Dây chuyền sản xuất bao PE và PP



Các yếu tố ảnh hưởng đến môi trường là: tiếng ồn, bụi.

b/ Dây chuyền công nghệ sản xuất sơn



Yếu tố gây ô nhiễm: hơi dung môi

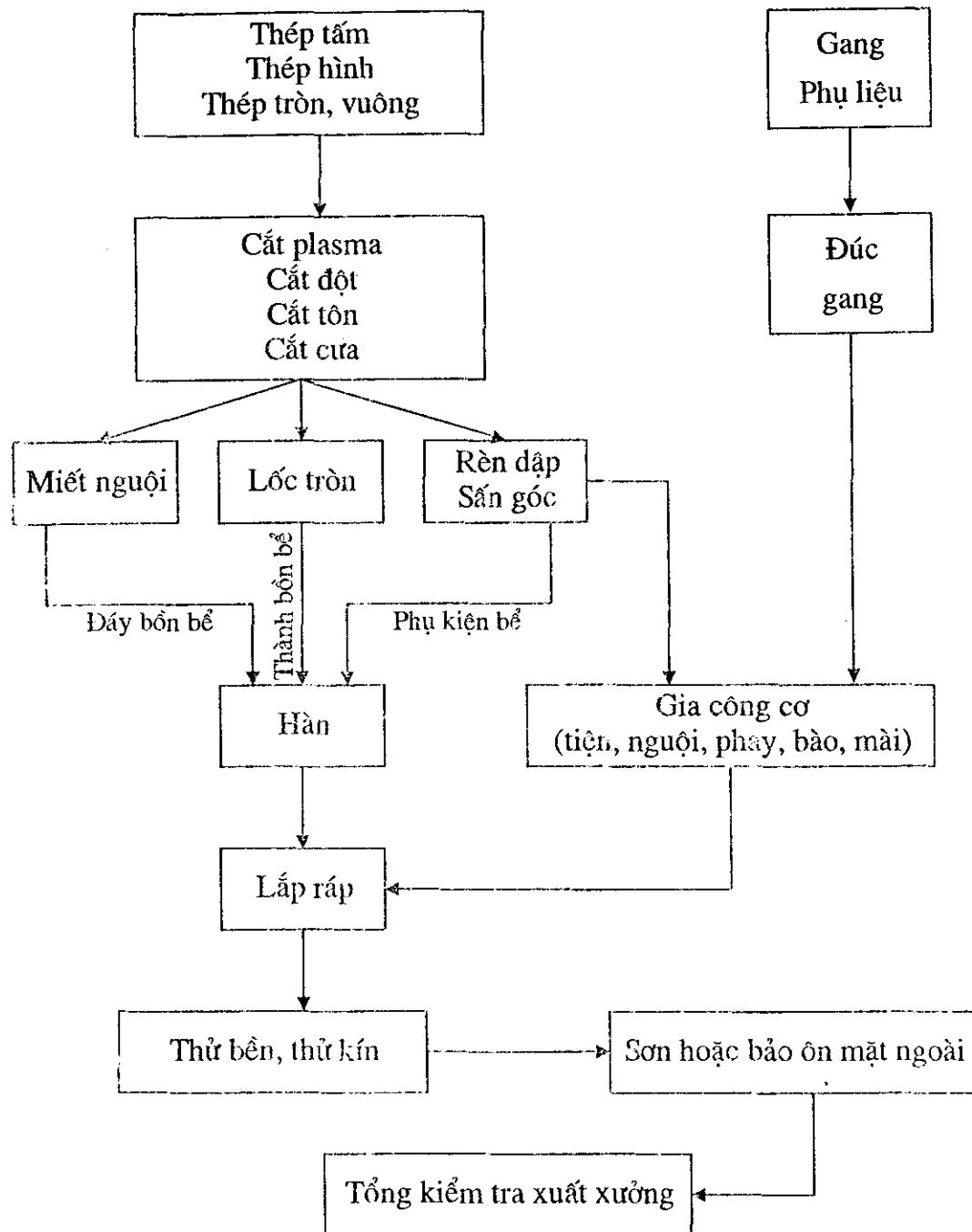
III.1.10. Công ty xăng dầu quân đội

Công ty xăng dầu quân đội thuộc Tổng cục Hậu cần, có nhiệm vụ cung ứng xăng dầu và sản xuất các trang thiết bị phục vụ ngành xăng dầu.

Dây chuyền công nghệ của công ty như sau:

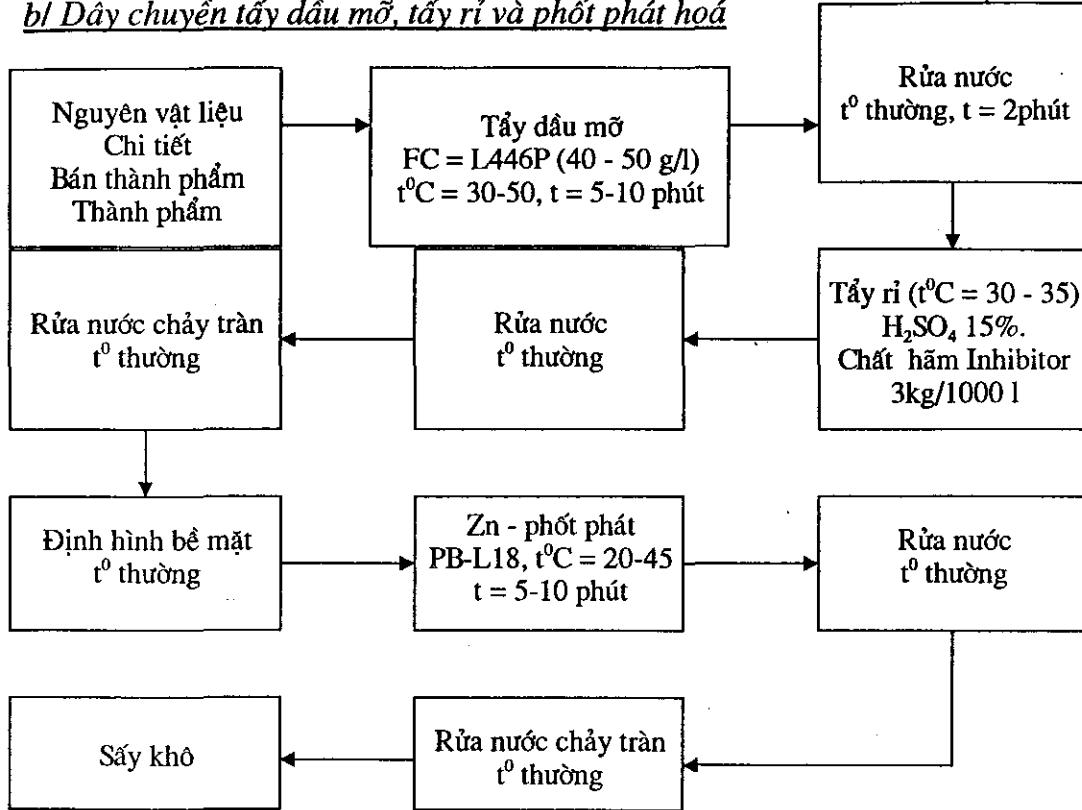
a/ Dây chuyền công nghệ sản xuất bồn, bể, xitec

Sơ đồ dây chuyền công nghệ như sau:



Các yếu tố gây ô nhiễm môi trường gồm: hơi khí độc CO, NO_x, bụi đất, bụi sơn, nhiệt độ, tiếng ồn.

b/ Dây chuyền tẩy dầu mỡ, tẩy rỉ và phốt phát hoá



Các yếu tố gây ô nhiễm môi trường gồm: hơi axit, nước thải chứa axit, chứa dầu mỡ và kim loại nặng, Fe^{3+} , Zn^{2+} , các anion SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ...

III.2. Hiện trạng chất lượng nước thải tại một số nhà máy quốc phòng

Chất lượng nước thải được phân tích, xác định, kết quả được trình bày ở các bảng sau:

Bảng 5. Kết quả phân tích chất lượng nước thải của Nhà máy Z551

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	M2	TCVN 5945-1995	
					A	B
1	pH		8,7	8,2	6 - 9	5,5 - 9
2	Độ dẫn	µS/cm	468	411	-	-
3	NaCl	%	0,2	0,2	-	-
4	TS	mg/l	421	217	-	-
5	SS	mg/l	198	20	50	100
6	DO	mg/l	0,9	0,8	-	-
7	Độ đục	NTU	30	25	-	-
8	NO ₂ ⁻ N	mg/l	0,05	0,03	-	-
9	NO ₃ ⁻ N	mg/l	4,5	4,3	-	-
10	SO ₄ ²⁻	mg/l	47	43	-	-
11	Mn	mg/l	1,7	1,0	0,2	1
12	CN ⁻	mg/l	0,35	0,00	0,05	0,1
13	Fe ts	mg/l	0,8	-	1	5
14	Cr(VI)	mg/l	0,60	0,21	0,05	0,1
15	Cu	mg/l	0,3824	0,2330	0,2	1
16	Pb	mg/l	0,0415	0,0205	0,1	0,5
17	Cd	mg/l	0,0034	0,0025	0,01	0,02
18	As	mg/l	0,0021	KPHĐ	0,05	0,1
19	Hg	mg/l	0,0015		0,005	0,005
20	COD	mg/l	75,3	53,0	50	100
21	BOD ₅	mg/l	34,0	26,0	20	50
22	Coliform	MPN/100ml	5000	7500	5000	10000
23	Feacial coliform	MPN/100ml	-	-	-	-

Trong đó: M1: nước thải Z551 - Phân xưởng mạ

M2: nước thải Z551 - Sau xử lý dầu (thải ra môi trường)

Bảng 6. Kết quả phân tích chất lượng nước thải của Nhà máy Z157

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	TCVN 5945-1995	
				A	B
1	pH		7,91	6 - 9	5,5 - 9
2	Độ dẫn	µS/cm	236	-	-
3	NaCl	%	0,1	-	-
4	TS	mg/l	120	-	-
5	SS	mg/l	9	50	100
6	DO	mg/l	2,3	-	-
7	Độ đục	NTU	4,5	-	-
8	NO ₂ ⁻ -N	mg/l	-	-	-
9	NO ₃ ⁻ -N	mg/l	0,3	-	-
10	SO ₄ ²⁻	mg/l	20	-	-
11	Mn	mg/l	0,3	0,2	1
12	Fe ts	mg/l	2,4	1	5
13	Cr(VI)	mg/l	0,05	0,05	0,1
14	Cu	mg/l	0,03	0,2	1
15	Pb	mg/l	0,05	0,1	0,5
16	Cd	mg/l	0,001	0,01	0,02
17	As	mg/l	0,002	0,05	0,1
18	Hg	mg/l	KPH	0,005	0,005
19	COD	mg/l	78	50	100
20	BOD _s	mg/l	38	20	50
21	Coliform	MPN/100ml	250	5000	10000
22	Feacial coliform	MPN/100ml	95	-	-

Trong đó:

M1: Nước thải Z157 đã xử lý

Bảng 7. Chất lượng các nguồn nước thải của nhà máy Z153

STT	Chỉ tiêu	M2		M3		M4		TCVN (B)
		1996	2001	1996	2001	1996	2001	
1	pH	6,5	5,0	6,9	6,5	6,86	6,2	5,5 - 9,0
2	Cặn lắng, mg/l	250	300	--	350	550	500	750-1500
3	DO, mg/l	1,2	1,5	Rất lớn	Rất lớn	2,5	2,6	--
4	COD (oxy hoá), mg/l	30	50	Rất lớn	Rất lớn	255	300	100
5	BOD ₅ , mg/l	19	25	--	190	140	170	50 ¹
6	Fe, mg/l	--	3,0	--	--	--	1,8	5
7	Cr, mg/l	0,01	1,5	--	--	--	0,5	0,1
8	Pb, mg/l	0,08	0,5	--	--	--	0,1	0,5
9	Độ cứng toàn phần	--	--	--	--	--	--	--
10	NH ₃ , mg/l	--	--	--	--	1,5	1,0	1
11	NO ₂ , mg/l	--	--	--	--	--	--	--
12	Dầu khoáng, mg/l	--	5,0	Rất lớn	Rất lớn	3,5	3,6	1
13	Coliform, (MPN/100ml)	12.000	11.000	12.000	13.000	13.000	12.000	10.000

Trong đó:

M3: Nước thải ở khu máy nổ

M2: Nước thải ở khu mạ

M4: Nước thải chung ở phía Đông Bắc nhà máy

Bảng 8. Hiện trạng chất lượng nước thải nhà máy Z131

STT	Mẫu Chỉ tiêu	M1	M2	M3	M4	M5	M6	TCVN 5945-95 (B)
1	pH	9,0	8,9	8,1	3,1	1,8	9,0	5-9
2	Màu	Vàng	Vàng	Vàng nhạt	Không màu	Không màu	Vàng	
3	DO mg/l	8,0	7,0	6,2	1,7	1,63	6,8	-
4	Cặn tổng mg/l	245	165	158	235	595	203	100
5	COD mg/l	140	125	112	75	108	130	100
6	BOD ₅ mg/l	85	81	59	10,2	41	77	50
7	TNT mg/l	31	17	0,9	-	-	21	0,5
8	Pb mg/l	0	0	0	0	0		0,1
9	Fe mg/l	0,3	0,25	0,25	1,2	1,3	0,3	5
10	Cu mg/l	-	-	-	0,12	0,3	-	1
11	Cr mg/l	-	-	-	0,15	0,52	-	1
12	Ni mg/l	-	-	-	0,1	0,15	-	1

Trong đó:

M1: Mẫu nước thải tại nhà xì thuốc TNT

M2: Mẫu nước thải ở nhà nấu đồ TNT

M3: Mẫu nước thải ở mương thải chung chảy qua hàng rào thải vào cánh đồng.

M4: Nước thải khu xử lý bể mặt lúc đầu ca sản xuất

M5: Nước thải khu xử lý bể mặt lúc giữa ca sản xuất

M6: Nước thải khu A7

Bảng 9. Kết quả phân tích nước thải nhà máy Z121

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	M2	M3	M4	TCVN 5945 (B)
1	PH		2,6	6,0	7,1	7,25	5,5 - 9
2	Độ đục	NTU	28	31	25	27	--
3	COD	mg/l	750	650	590	450	100
4	BOD ₅	mg/l	28	290	350	210	50
5	SS	mg/l	600	390	210	290	100
6	Pb	mg/l	0,8	1,5	0,001	--	0,5
7	Ni	mg/l	2,5	--	--	Vết	1
8	Cu	mg/l	6,1	--		Vết	1
9	Zn	mg/l	5,3	--	--	--	2
10	Fe	mg/l	0,06	0,05	0,05	--	5,0
11	Hg	mg/l	0,001	0,3	--	--	0,005
12	CN ⁻	mg/l	5,7	--	--	--	0,1
13	Cr (VI)	mg/l	7,6	--	--	--	0,1
14	Cr (III)	mg/l	3,8	--	--	--	1,0
15	Sulfua	mg/l	0,001	1,6	0,001	--	0,5
16	Amoniac	mg/l	0,001	0,001	--	--	1,0
17	Styphnat Na	mg/l	--	25	31	--	--
18	TNT	mg/l	--	--	--	38	--

Trong đó:

M1: Nước thải khu mạ (Khu I)

M2: Nước thải khu sản xuất Styphnat Pb, Hg(OCN)₂, Pb(N₃)₂ (Khu II)

M3: Nước thải sản xuất styphnat Na (Khu II)

M4: Nước thải khu III

Bảng 10. Hiện trạng chất lượng nước thải của nhà máy Z143

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	M2	M3	M4	TCVN 5944-1995 (B)
1	Nhiệt độ	°C	25,1	24,8	45	27	40
2	PH	--	2	2,5	6	8,5	5,5 - 9
3	BOD ₅ (20°C)	mg/l	5	112	79	68,5	50
4	COD	mg/l	30	241	144	149	100
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	150	195	210	250	100
6	Asen	mg/l	--	--	--	--	0,1
7	Chì	mg/l	--	0,03	--	--	0,5
8	Cr (III)	mg/l	9,5	0,01	0,01	0,01	0,1
9	Cr (VI)	mg/l	3,6	2,50	0,00	0,00	1
10	Dầu mỡ khoáng	mg/l	0,7	3,1	2,03	1,75	1
11	Đồng	mg/l	6,5	0,6	0,01	3,1	1
12	Kẽm	mg/l	0,5	15,4	0,31	0,32	2
13	Mangan	mg/l	0,18	0,18	0,19	0,18	1
14	Niken	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,02	1
15	Sắt	mg/l	3,18	8,60	0,3	0,3	5
16	Tổng Nitơ	mg/l	75	65	15	15	60
17	Coliform	MPN/100ml	0	0	15.000	24.000	10.000

Trong đó:

- M1: Nước thải tẩy rửa và cromat hoá các chi tiết cầu dao
- M2: Nước thải bể mạ và xử lý bể mạ
- M3: Nước thải phân xưởng bọc nhựa
- M4: Nước thải phân xưởng kéo chuốt dây

**Bảng 11. Hiện trạng chất lượng nước thải phân xưởng sản xuất
thuốc phóng nhà máy Z192**

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Mẫu nước thải				TCVN 5945-1995(B)
			M1	M2	M3	M4	
1	pH		7,60	8,20	7,90	7,65	5,5 - 9
2	BOD ₅ (20°C)	mg/l	125	205	150	120	50
3	COD	mg/l	235	685	400	210	100
4	Chất rắn lơ lửng	mg/l	165	1300	1015	180	100
5	Chì	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,5
6	Crom (VI)	mg/l	0,001	0,001	0,001	0,001	0,1
7	Dầu mỡ khoáng	mg/l	0,05	0,20	0,08	0,02	1
8	Đồng	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	1
9	Kẽm	mg/l	0,05	0,05	0,05	0,05	2
10	Mangan	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	1
11	Sắt	mg/l	0,35	0,36	0,36	0,36	5
12	Tổng nitơ	mg/l	65,0	90,5	66,0	65,0	60
13	Nitroglyxerin	g/l	0,07	0,80	0,49	0,06	--
14	Keo arabic	g/l	0,15	7,00	1,01	0,13	--
15	Na ₂ SO ₄	g/l	--	25,0	--	--	--
16	NaCl	g/l	--	20,0	--	--	--
17	Na ₂ CO ₃	g/l	--	0,60	--	--	--
18	Coliform	MPN/100ml	660	650	670	670	10.000

Trong đó:

- M1: Nước thải tại hố ga trước khi xả
- M2: Nước thải sau tạo cầu (khi xả)
- M3: Nước thải sau tẩm phủ (khi xả)
- M4: Nước thải tại hố ga sau khi xả

Bảng 12. Kết quả phân tích chất lượng nước thải của nhà máy Z117

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	TCVN 5945 -1995	
				A	B
1	pH		8,7	6 – 9	5,5 - 9
2	Độ dẫn	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2780	-	-
3	NaCl	$^{\circ}/_{\text{oo}}$	1,4	-	-
4	TS	mg/l	2690	-	-
5	SS	mg/l	1300	50	100
6	DO	mg/l	1,2	-	-
7	Độ đục	NTU	300	-	-
8	NO_2^- -N	mg/l	-	-	-
9	NO_3^- -N	mg/l	13,4	-	-
10	SO_4^{2-}	mg/l	32	-	-
11	Mn	mg/l	0,5	0,2	1
12	Fe ts	mg/l	-	1	5
13	Cr (VI)	mg/l	0,0452	0,05	0,1
14	Cu	mg/l	0,7260	0,2	1
15	Pb	mg/l	0,0583	0,1	0,5
16	Cd	mg/l	0,0067	0,01	0,02
17	As	mg/l	0,0034	0,05	0,1
18	Hg	mg/l	0,0018	0,005	0,005
19	COD	mg/l	58,0	50	100
20	BOD_5	mg/l	10,1	20	50
21	Coliform	MPN/100ml	2100	5000	10000
22	Feacial coliform	MPN/100ml	-	-	-

Trong đó:

M1: Nước thải của nhà máy Z117

Bảng 13. Hiện trạng chất lượng nước thải của nhà máy Z176

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	M2	M3	M4	TCVN 5944-1995 (B)
1	Nhiệt độ	°C	30,5	31,1	28,0	26,7	40
2	pH	--	7,15	7,01	7,0	7,0	5,5 - 9
3	BOD ₅ (20°C)	mg/l	9	7	12	11	50
4	COD	mg/l	66	123	78	79	100
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	155	153	130	125	100
6	Asen	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1
7	Chì	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,5
8	Cr (III)	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	0,1
9	Cr (VI)	mg/l	0	0	0	0	1
10	Dầu mỡ khoáng	mg/l	1,90	1,06	1,04	1,03	1
11	Đồng	mg/l	0,01	0,01	0,01	0,01	1
12	Kẽm	mg/l	0,2	0,05	0,05	0,04	2
13	Mangan	mg/l	0,2	0,06	0,07	0,05	1
14	Niken	mg/l	0	0	0	0	1
15	Sắt	mg/l	0,4	0,5	0,6	0,5	5
16	NH ₃ (tính theo N)	mg/l	0,05	0,06	0,05	0,06	1
17	Tổng Nitơ	mg/l	26	20	22	21	60
18	Coliform	MPN/ 100ml	15.000	10.000	14.000	13.000	10.000

Trong đó:

- M1: Nước thải phân xưởng A6
- M2: Nước thải phân xưởng A7
- M3: Nước thải phân xưởng A8
- M4: Nước thải ở cuối mương thải

Bảng 14. Hiện trạng chất lượng nước thải của Công ty xăng dầu quân đội

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	M1	M2	TCVN 5945-1995 (B)
1	Nhiệt độ	°C	28	27,5	40
2	PH	--	5	5,4	5,5 - 9
3	BOD ₅ (20°C)	mg/l	45	49	50
4	COD	mg/l	110	105	100
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	175	190	100
6	Asen	mg/l	0	0	0,1
7	Chì	mg/l	0,01	0,01	0,5
8	Cr (VI)	mg/l	0	0	0,1
9	Cr (III)	mg/l	0	0	1
10	Dầu mỡ khoáng	mg/l	1,2	1,5	1
11	Đồng	mg/l	0,08	0,05	1
12	Kẽm	mg/l	7,5	3,7	2
13	Mangan	mg/l	0,3	0,25	1
14	Niken	mg/l	0	0	1
15	Sắt	mg/l	9,1	6,6	5
16	NH ₃ (tính theo N)	mg/l	1	0,5	1
17	Tổng Nitơ	mg/l	35	37	60
18	Coliform	MPN/ 100ml	12.000	12.500	10.000

Trong đó:

M1: Nước thải lấy tại điểm sau khi qua bể chứa

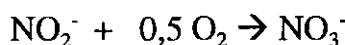
M2: Nước thải lấy tại cuối rãnh thoát

IV. PHƯƠNG ÁN XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC

IV.1. Xử lý nước thải từ các phân xưởng nhuộm đen vũ khí

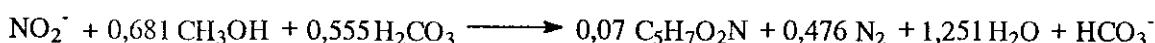
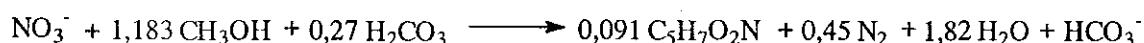
Nước thải ở khu vực nhuộm đen có các thông số đặc trưng là giá trị pH rất cao ($\text{pH} > 10$), hàm lượng muối NO_2^- và NO_3^- lớn. Quy trình xử lý nguồn nước thải này dựa trên nguyên lý phương pháp sinh học gồm 2 giai đoạn sau:

- Giai đoạn 1: oxy hoá NO_2^- thành NO_3^- do tác dụng của vi khuẩn nitrat

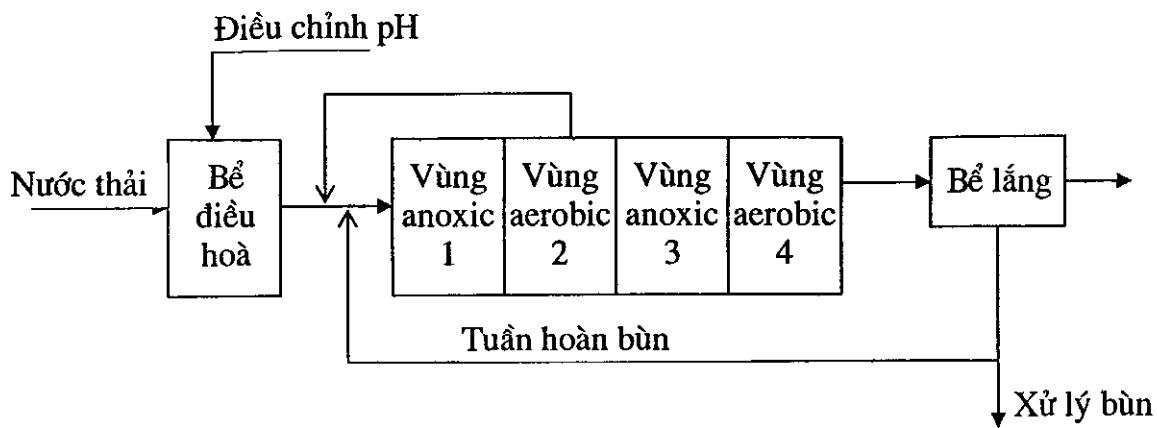


- Giai đoạn 2: Khử NO_3^- bằng phương pháp sinh học. Quá trình khử sinh học NO_3^- thành khí N_2 diễn ra trong môi trường kỵ khí, NO_3^- đóng vai trò nhận electron. Trong thực tế xử lý nước thải, NO_3^- thường được khử trong điều kiện thiếu oxy (anoxic process) tức là không cấp oxy từ bên ngoài vào. Vì khuẩn thu năng lượng để tăng trưởng từ quá trình chuyển hoá NO_3^- thành khí N_2 và cần có nguồn cacbon để tổng hợp tế bào. Do đó khi khử NO_3^- bằng công đoạn riêng, sau các công đoạn khử BOD và nitrat hoá, hoặc khi xử lý nước thải công nghiệp có hàm lượng NO_2^- , NO_3^- cao mà thiếu các hợp chất hữu cơ chứa cacbon thì phải thêm các hợp chất chứa cacbon vào nước thải (ví dụ như CH_3OH) để vi khuẩn thu nhận làm nguồn tổng hợp tế bào.

Quá trình khử nitơ có thể miêu tả bằng các phản ứng sau:



Trong thực tế xử lý nước thải người ta ít khi áp dụng quy trình khử NO_3^- riêng biệt mà thường thiết kế các công trình xử lý tổng hợp để khử BOD, nitrat hoá NO_2^- và khử NO_3^- . Làm như vậy sẽ tận dụng được lượng cacbon khi khử BOD mà không cần phải cấp từ ngoài vào khi khử NO_3^- . Dưới đây là sơ đồ quá trình xử lý kết hợp khử BOD, NO_2^- và NO_3^- .



Hình 1. Sơ đồ quá trình xử lý kết hợp khử BOD , NO_2^- và NO_3^-

IV.2. Xử lý nước thải chứa dầu mỡ và TNT

Nước thải chứa dầu của K850, K680, Z133 có nguồn gốc từ phân xưởng tẩy rửa dầu, mỡ bảo quản cũ và nhúng dầu mỡ mới. Nước hoà tan hơi dầu mỡ từ hệ thống hút hơi khí độc. Hàm lượng dầu mỡ khoáng hoà tan trong nước thải lên tới 58,5 mg/l; pH của nước thải là 9.

Nước thải chứa TNT và các thành phần thuốc nổ, thuốc phóng có nguồn gốc từ các phân xưởng sản xuất, gia công chế biến trong thuốc phóng thuốc nổ của các nhà máy Z192, Z195, Z121, Z131, Z113, Z115 và X264. Hàm lượng trung bình TNT trong nước thải khoảng: 50-60mg/l; nồng độ NG khoảng 120-130mg/l.

Để xử lý triệt để nước thải đạt mức cho phép của TCVN 5944 - 1995 (B), với hàm lượng dầu mỡ khoáng ≤ 1 mg/l, nồng độ TNT đạm $\leq 0,5$ mg/l, chúng tôi đề xuất phương án xử lý bao gồm các bước sau:

- 1- Xử lý cơ học
 - 2- Xử lý sinh học
 - 3- Lắng, lọc
- +) Xử lý cơ học

Trong công đoạn xử lý cơ học sẽ tiến hành các bước để dầu thải lắng, tách phần dầu nổi trên mặt nước, làm sạch các tạp chất phân tán trong nước (các tạp chất rắn, mỡ). Dầu mỡ tách ra được đem đi tái sử dụng hoặc thiêu đốt. Cặn và

huyền phù TNT thu được trong quá trình xử lý cơ học sẽ được thiêu hủy trong lò đốt chuyên dụng.

+) Xử lý sinh học

Nước thải chứa dầu mỡ và nước thải chứa TNT được xử lý tiếp theo bằng phương pháp sinh học.

Quá trình xử lý sinh học gồm 2 giai đoạn:

- Giai đoạn kị khí
- Giai đoạn hiếu khí

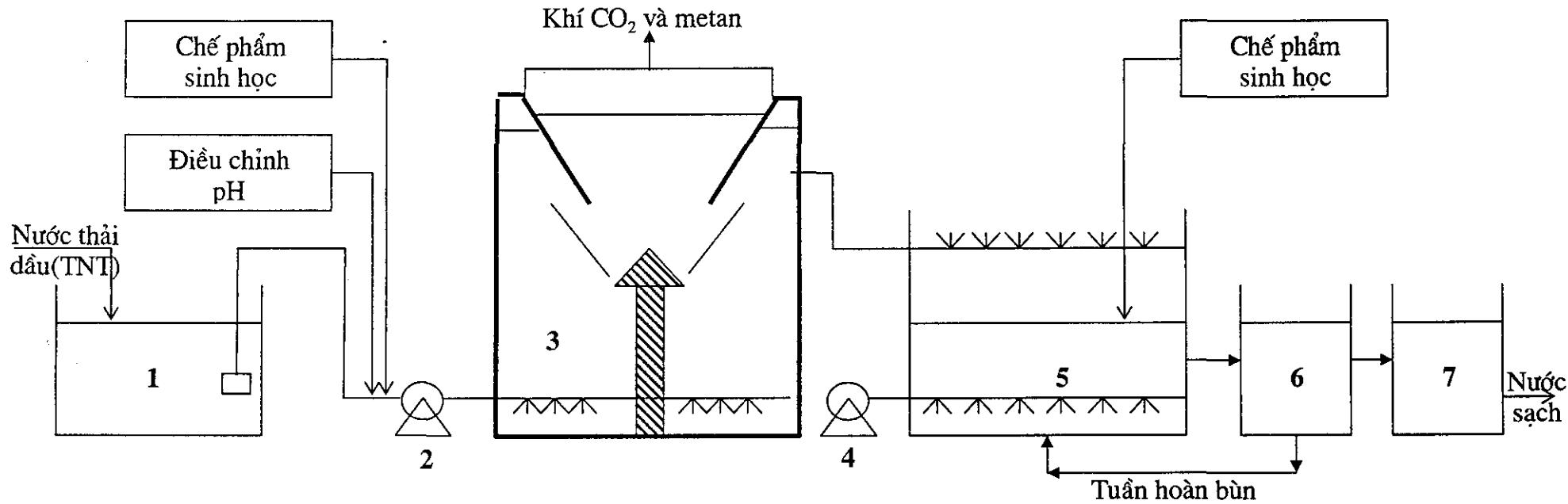
Nước thải sau khi được xử lý bằng phương pháp cơ học được chuyển đến bể xử lý kị khí theo nguyên lý quy trình xử lý dòng ngược qua lớp bùn kị khí (UASB).

Trước khi nạp nước thải vào bể xử lý kị khí, điều chỉnh pH tới giá trị trung tính, bổ sung các chế phẩm sinh học. Tại bể xử lý kị khí dầu mỡ hoặc TNT được phân hủy phần lớn, tạo thành khí CO₂ và metan qua ống thu thoát ra ngoài, còn lại phần dầu (TNT) chưa phân hủy trong nước thải được chuyển tới bể xử lý hiếu khí. Tại công đoạn này được bổ sung chế phẩm vi sinh thích hợp và được cung cấp oxy qua bơm sục khí. Sau khi được xử lý tại bể xử lý hiếu khí nước thải được dẫn đến bể lắng và bể lọc.

Nước sau khi xử lý có hàm lượng dầu khoáng ≤ 1 mg/l, nếu là TNT nồng độ còn lại $\leq 0,5$ mg/l được tái sử dụng hoặc có thể thải vào môi trường xung quanh.

Sơ đồ xử lý nước thải chứa dầu hoặc TNT được trình bày ở sơ đồ hình 2.

HÌNH 2. SƠ ĐỒ XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA DẦU HOẶC TNT



Ghi chú:

- | | |
|-----------------------|----------------|
| 1- Bể làm sạch cơ học | 2- Bơm |
| 3- Bể xử lý khí khí | 4- Máy nén khí |
| 5- Bể xử lý hiệu khí | 6- Bể lắng |
| 7- Bể lọc | |

V. CÁC QUY TRÌNH PHÂN TÍCH CÁC CHẤT THẢI QUỐC PHÒNG ĐẶC CHỨNG PHỤC VỤ ĐIỀU TRA HIỆN TRẠNG MÔI TRƯỜNG , NGHIÊN CỨU VÀ ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC

V.1. Quy trình phân tích TNT trong khí thải và nước thải bằng phương pháp sắc kí lỏng cao áp (SKLCA)

V.1.1. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu.

a) Lấy mẫu trong khí thải

TNT trong khí thải tồn tại dưới dạng bụi và hơi. Dựa vào tính chất hoà tan tốt của TNT trong dung môi hữu cơ, tiến hành lấy mẫu bằng cách hấp thụ hơi, bụi TNT trong hỗn hợp dung môi hữu cơ và nước. Hỗn hợp gồm axeton : rượu ethylic : nước cất tỷ lệ 20 : 30 : 50 theo thể tích.

b) Lấy mẫu TNT trong nước thải

TNT trong nước thải ở các công đoạn sản xuất khác nhau có nồng độ cũng rất khác nhau. TNT có nồng độ lớn nhất được xác định ở công đoạn xì thu hồi TNT bằng hơi nước. Nếu nồng độ TNT trong nước thải nhỏ hơn 1mg/l thì phải chiết làm giàu trước khi tiến hành phân tích.

Quá trình tiến hành như sau: Lấy 500 ml môi trường nước thải chứa TNT cho vào phễu chiết dung tích 1000 ml môi trường, thêm vào phễu chiết 10ml axeton và 10ml cloroform có độ sạch phân tích. Lắc trong 10 phút sau đó để yên 60 phút cho tách lớp, chiết lấy phần dung môi hữu cơ có chứa TNT để phân tích.

c) Lấy mẫu TNT trong quá trình xử lý bằng phương pháp vi sinh

Trong quá trình nghiên cứu xử lý TNT bằng phương pháp vi sinh đã đưa thêm vào nhiều chất làm môi trường và trong quá trình xử lý tạo nên nhiều bùn lơ lửng do đó không thể xác định trực tiếp. Mẫu phải được ly tâm ở tốc độ cao để tách phần bùn. Nếu ly tâm không tách được thì phải sử dụng màng lọc đặc biệt có kích thước lỗ 0,45 µm, lọc dưới áp lực của xy lanh chuyên dụng.

V.1.2. Máy móc, thiết bị, hóa chất

Phân tích trên máy SKLCA HP 1100 (Mỹ) trang bị dedecter Diode Array có bước sóng đo $\lambda=190\div900$ nm máy.

- Cloroform pA
- Axeton pA
- Axetonitril độ sạch sắc ký
- Nước cất 2 lần

V.1.3. Điều kiện phân tích sắc ký lỏng cao áp

- Pha tĩnh sử dụng cột spesiorb ODS C18 kích thước hạt 5 μ m.
- Pha động sử dụng hỗn hợp axetonitril: nước tỷ lệ 60 : 40 theo thể tích.
- Tốc độ pha động 0,8 ml/phút.
- Nhiệt độ cột 25°C.
- Tín hiệu đo $\lambda_1=200$ nm, $\lambda_2=250$ nm, $\lambda_3=350$ nm, $\lambda_4=400$ nm.

V.1.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác định TNT

- Pha 5 dung dịch chuẩn có nồng độ TNT tương ứng là 2,5; 5,0; 10; 20; 50mg/l.
 - Xác định trên máy sắc ký lỏng cao áp các diện tích pic tương ứng của từng dung dịch.
 - Xây dựng đồ thị chuẩn theo hàm số $S=f(c)$
 - Đồ thị chuẩn và bảng nồng độ chuẩn được trình bày ở trang sau.

V.2. Quy trình phân tích DNT và NG bằng sắc ký lỏng cao áp

V.2.1. Phương pháp lấy mẫu và chuẩn bị mẫu.

a) Lấy mẫu DNT trong nước thải

DNT có trong nước thải của các phân xưởng sản xuất thuốc phóng hình cầu và hình ống. DNT hoà tan ít trong nước vì vậy nếu nồng độ DNT có trong nước thải nhỏ hơn 1mg/ cần phải tiến hành làm giàu mẫu. Cách tiến hành như ở phần V.1.1.

b) Lấy mẫu NG trong nước thải

NG có trong nước thải của các phân xưởng sản xuất thuốc phóng 2 gốc: gồm thuốc phóng hình lá, thuốc phóng hình cầu và thuốc phóng hình ống. NG tan trong nước với tỷ lệ 1 : 5000 vì vậy không cần phải làm giàu.

c) Lấy mẫu trong quá trình nghiên cứu xử lý bằng phương pháp sinh học.

Lấy mẫu DNT và NG trong quá trình nghiên cứu xử lý bằng phương pháp sinh học tiến hành như phần V.1.1. mục c.

V.2.2. Máy móc thiết bị hóa chất

Các máy móc, thiết bị và hoá chất để phân tích sắc ký lỏng cao áp DNT như phần V.1.2.

V.2.3. Điều kiện phân tích

Điều kiện phân tích như phần V.1.3.

V.2.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác định DNT và NG

a) Xây dựng đồ thị xác định DNT:

===== Calibration Table =====

Calib. Data Modified : 19 February 2004 11:11:17 PM
 Calculate : External Standard
 Based on : Peak Area
 Rel. Reference Window : 1.000 %
 Abs. Reference Window : 2.800 min
 Rel. Non-ref. Window : 1.000 %
 Abs. Non-ref. Window : 0.500 min
 Uncalibrated Peaks : using compound TNT
 Partial Calibration : No recalibration if peaks missing
 Curve Type : Linear
 Origin : Connected
 Weight : Linear (Resp)
 Recalibration Settings:
 Average Response : Average all calibrations
 Average Retention Time: Average all calibrations
 Calibration Report Options :
 Printout of recalibrations within a sequence:
 Calibration Table before Recalibration
 Normal Report before Recalibration
 Calibration Report before Recalibration
 Calibration Table after Recalibration
 Normal Report after Recalibration
 If the sequence is done with bracketing:
 Results of first cycle (ending previous bracket)
 Results of second cycle (starting next bracket)

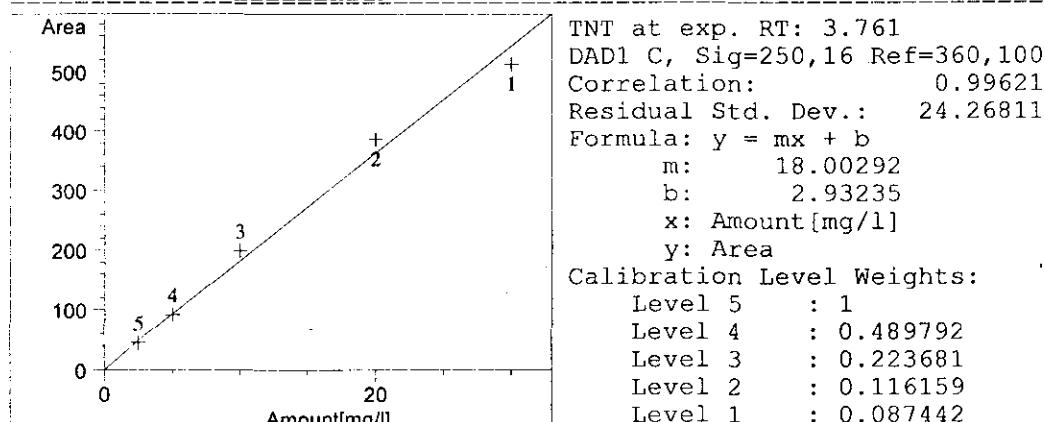
Signal 1: DAD1 C, Sig=250,16 Ref=360,100

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [mg/l]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
3.761	1 5	2.50000	44.80732	5.57945e-2	TNT
	4	5.00000	91.48231	5.46554e-2	
	3	10.00000	200.31827	4.99206e-2	
	2	20.00000	385.74075	5.18483e-2	
	1	30.00000	512.42506	5.85451e-2	

===== Peak Sum Table =====

No Entries in table

===== Calibration Curves =====



- Pha 5 dung dịch chuẩn có nồng độ DNT tương ứng là 3,13; 6,25; 12,5; 25; 50mg/l.

- Xác định trên máy sắc ký lỏng cao áp các diện tích pic tương ứng của từng dung dịch.

- Xây dựng đồ thị chuẩn theo hàm số $S=f(c)$

- Đồ thị chuẩn và bảng nồng độ chuẩn được trình bày ở trang sau.

b) Xây dựng đồ thị xác định NG:

- Pha 5 dung dịch chuẩn có nồng độ NG tương ứng là 0,02; 0,06; 0,1; 0,14; 0,18 g/l.

- Xác định trên máy sắc ký lỏng cao áp các diện tích pic tương ứng của từng dung dịch.

- Xây dựng đồ thị chuẩn theo hàm số $S=f(c)$

- Đồ thị chuẩn và bảng nồng độ chuẩn được trình bày ở trang sau.

V.3. Quy trình phân tích axit stypnic bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp

V.3.1. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu

a) Lấy mẫu axit stypnic trong nước thải

Axit stypnic có trong nước thải của nhà máy sản xuất thuốc mồi nổ chì stypnat. Axit stypnic tan nhiều trong nước nên nồng độ của nó trong nước thải khá cao vì vậy không phải làm giàu mẫu.

b) Lấy mẫu axit stypnic trong quá trình xử lý bằng phương pháp vi sinh.

Lấy mẫu axit stypnic trong quá trình xử lý bằng phương pháp vi sinh tiến hành như ở phần V.1.1. mục c.

V.3.2. Máy móc, thiết bị và hóa chất

Các máy móc, thiết bị và hóa chất sử dụng để phân tích axit stypnic như phần V.1.2.

V.3.3. Điều kiện phân tích sắc ký lỏng cao áp

- Pha tĩnh sử dụng cột spesiorb ODS C18 kích thước hạt 5 μ m.

- Pha động sử dụng hỗn hợp axetonitril: nước tỷ lệ 60 : 40 theo thể tích.

- Tốc độ pha động 0,8 ml/phút.

- Nhiệt độ cột 25°C.

- Tín hiệu đo $\lambda=200$ nm, $\lambda_2=250$ nm, $\lambda_4=350$ nm, $\lambda_5=400$ nm.

V.3.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại xác định axit stypnic.

- Pha 5 dung dịch chuẩn có nồng độ axit stypnic tương ứng là 2,5; 5; 10; 20; 30 mg/l.

=====
Calibration Table
=====

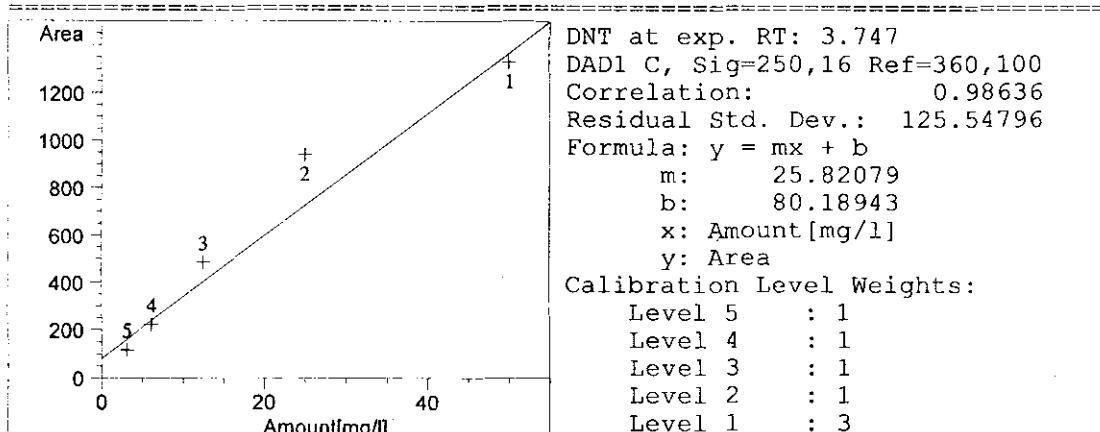
Calib. Data Modified : 19 February 2004 11:13:03 PM
 Calculate : External Standard
 Based on : Peak Area
 Rel. Reference Window : 15.000 %
 Abs. Reference Window : 3.600 min
 Rel. Non-ref. Window : 15.000 %
 Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
 Uncalibrated Peaks : not reported
 Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
 Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks
 Curve Type : Linear
 Origin : Included
 Weight : # Calibrations
 Recalibration Settings:
 Average Response : Average all calibrations
 Average Retention Time: Floating Average New 75%
 Calibration Report Options :
 Printout of recalibrations within a sequence:
 Calibration Table before Recalibration
 Normal Report before Recalibration
 Calibration Report before Recalibration
 Calibration Table after Recalibration
 Normal Report after Recalibration
 If the sequence is done with bracketing:
 Results of first cycle (ending previous bracket)
 Results of second cycle (starting next bracket)

Signal 1: DAD1 C, Sig=250,16 Ref=360,100

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [mg/l]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name	
3.747	1	5	3.12500	117.12509	2.66809e-2	DNT
		4	6.25000	222.70720	2.80638e-2	
		3	12.50000	486.94101	2.56705e-2	
		2	25.00000	939.30035	2.66156e-2	
		1	50.00000	1330.32876	3.75847e-2	

=====
Peak Sum Table
=====

No Entries in table

=====
Calibration Curves
=====

=====
Calibration Table
=====

Calib. Data Modified : 24 November 2003 10:36:00 PM

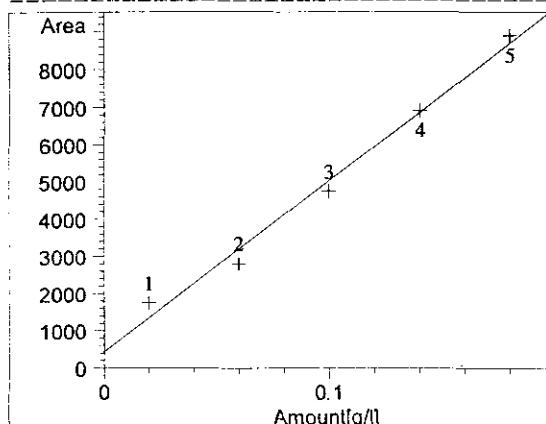
Calculate : External Standard
Based on : Peak AreaRel. Reference Window : 10.000 %
Abs. Reference Window : 2.260 min
Rel. Non-ref. Window : 10.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Uncalibrated peaks RF : 0.00000
Partial Calibration : No recalibration if peaks missingCurve Type : Linear
Origin : Ignored
Weight : EqualRecalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Average all calibrationsCalibration Report Options :
Printout of recalibrations within a sequence:
Calibration Table before Recalibration
Normal Report before Recalibration
Calibration Report before Recalibration
Calibration Table after Recalibration
Normal Report after Recalibration

Signal 1: DAD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [g/l]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
2.275	1	2.00000e-2	1752.02649	1.14154e-5	NG
	2	6.00000e-2	2800.80000	2.14225e-5	
	3	1.00000e-1	4747.20000	2.10650e-5	
	4	1.40000e-1	6900.00000	2.02899e-5	
	5	1.80000e-1	8900.00000	2.02247e-5	

Peak Sum Table
=====

No Entries in table

Calibration Curves
=====

NG at exp. RT: 2.275
DAD1 A, Sig=210,16 Ref=360,100
Correlation: 0.99371
Residual Std. Dev.: 378.40717
Formula: $y = mx + b$
m: 45987.86755
b: 421.21854
x: Amount[g/l]
y: Area

- Xác định trên máy sắc ký lỏng cao áp các diện tích pic tương ứng của từng dung dịch.
- Xây dựng đồ thị chuẩn theo hàm số $S=f(c)$
- Đồ thị chuẩn và bảng nồng độ chuẩn được trình bày ở trang sau.

V.4. Quy trình phân tích chất G bằng sắc ký khí

V.4.1. Phương pháp lấy mẫu và xử lý mẫu

Chất G là một thành phần quan trọng của nhiên liệu tên lửa, có 2 thành phần chính là xylidin và triethylamin là các hợp chất dễ bay hơi nên ngay trong quá trình cất giữ ở kho đã gây ô nhiễm không khí.

Trong quá trình phục hồi xylidin và triethylamin gây ô nhiễm không chỉ không khí mà cả cho nguồn nước và đất.

a) Lấy mẫu xylidin và triethylamin trong không khí.

Xylidin và triethylamin tan rất tốt trong các dung môi hữu cơ vì vậy tiến hành lấy mẫu bằng cách hấp thụ trong dung dịch rượu ethylic: nước tỷ lệ 50 : 50 theo thể tích. Sau đó xác định trên máy sắc ký khí dedectơ ion hoá ngọn lửa.

b) Lấy mẫu xylidin và triethylamin trong nước.

- Xylidin và triethylamin tan rất kém trong nước vì vậy phải tiến hành làm giàu bằng cách chiết với hỗn hợptoluen : rượu ethylic tỷ lệ 70 : 30 theo thể tích.

- Lấy 500 ml mẫu vào phễu chiết dung tích 1000 ml, thêm vào 14 mltoluen và 6 ml rượu ethylic lắc kỹ trong 10 phút. Để yên trong 60 phút sau đó tách lấy phần dung môi hữu cơ. Làm khô phần dung môi hữu cơ bằng 2g Na_2SO_4 khan.

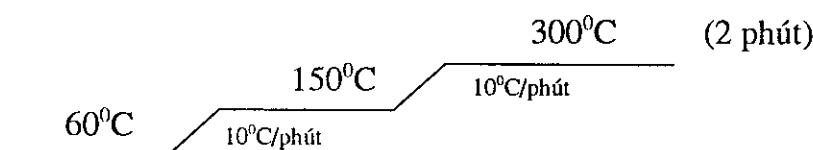
- Xác định nồng độ xylidin và triethylamin trong dung môi bằng sắc ký khí.

V.4.2. Máy móc, thiết bị và hóa chất

- Máy sắc ký khí Agilent 6890 N (Mỹ) dedectơ ion hoá ngọn lửa.
- Toluen pA
- Rượu ethylic pA

V.4.3. Điều kiện phân tích sắc ký khí.

- Cột HP-5% Phenyl Metyl Siloxane, capillary 30,0m x 320 μm x 0,25 μm
- Khí mang nitơ, tốc độ khí mang 4ml/phút.
- Chương trình nhiệt độ:



=====
Calibration Table
=====

Calib. Data Modified : 07/10/03 15:26:37 PM

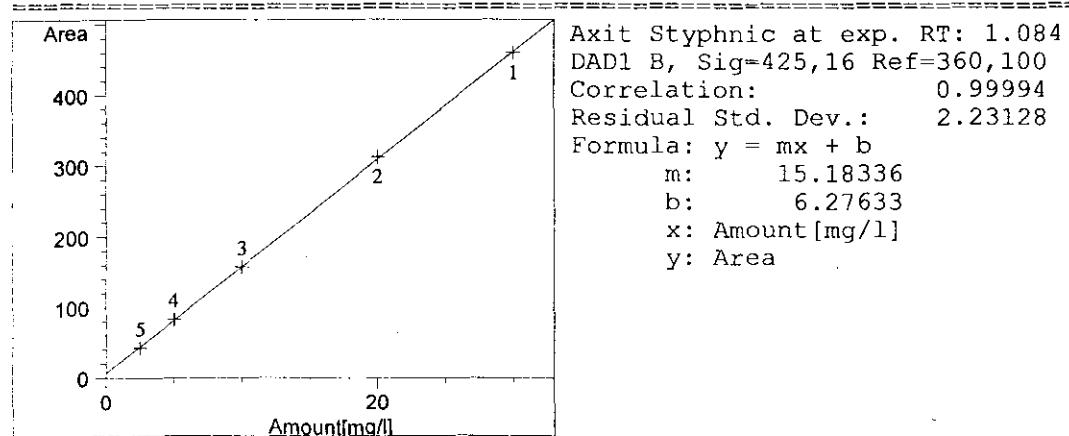
Calculate : External Standard
Based on : Peak AreaRel. Reference Window : 50.000 %
Abs. Reference Window : 1.110 min
Rel. Non-ref. Window : 50.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Uncalibrated Peaks : compound name not specified
Partial Calibration : No recalibration if peaks missingCurve Type : Linear
Origin : Ignored
Weight : EqualRecalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Average all calibrationsCalibration Report Options :
Printout of recalibrations within a sequence:
Calibration Table before Recalibration
Normal Report before Recalibration
Calibration Report before Recalibration
Calibration Table after Recalibration
Normal Report after Recalibration

Signal 1: DAD1 B, Sig=425,16 Ref=360,100

RetTime [min]	Lvl Sig	Amount [mg/l]	Area	Amt/Area	Ref Grp Name
1.084	1	2.50000	42.52104	5.87944e-2	Axit Styphnic
	4	5.00000	83.21041	6.00886e-2	
	3	10.00000	157.80586	6.33690e-2	
	2	20.00000	312.72086	6.39548e-2	
	1	30.00000	460.00000	6.52174e-2	

Peak Sum Table
=====

No Entries in table

Calibration Curves
=====

- Chế độ không chia dòng
- Nhiệt độ đầu bơm 280°C
- Nhiệt độ lò 300°C
- Nhiệt độ dedector 320°C

V.4.4. Xây dựng đồ thị chuẩn ngoại sắc ký khí xác định xylidin và triethylamin.

- Pha 5 dung dịch chuẩn có nồng độ xylidin và triethylamin tương ứng là $0,35; 0,7; 1,4; 2,4; 4,8 \text{ mg/l}$.
- Xác định trên máy sắc ký khí các diện tích pic tương ứng của từng dung dịch.
- Xây dựng đồ thị chuẩn theo hàm số $S=f(c)$
- Đồ thị chuẩn và bảng nồng độ chuẩn được trình bày ở trang sau.

===== Calibration Table =====

Calib. Data Modified : 19 February 2004 10:15:13 PM

Calculate : External Standard
Based on : Peak Area

Rel. Reference Window : 5.000 %
Abs. Reference Window : 1.000 min
Rel. Non-ref. Window : 5.000 %
Abs. Non-ref. Window : 0.000 min
Uncalibrated Peaks : compound name not specified
Partial Calibration : Yes, identified peaks are recalibrated
Correct All Ret. Times: No, only for identified peaks

Curve Type : Linear
Origin : Included
Weight : Equal

Recalibration Settings:
Average Response : Average all calibrations
Average Retention Time: Average all calibrations

Calibration Report Options :
Printout of recalibrations within a sequence:
 Calibration Table before Recalibration
 Normal Report before Recalibration
 Calibration Report before Recalibration
 Calibration Table after Recalibration
 Normal Report after Recalibration
If the sequence is done with bracketing:
 Results of first cycle (ending previous bracket)
 Results of second cycle (starting next bracket)

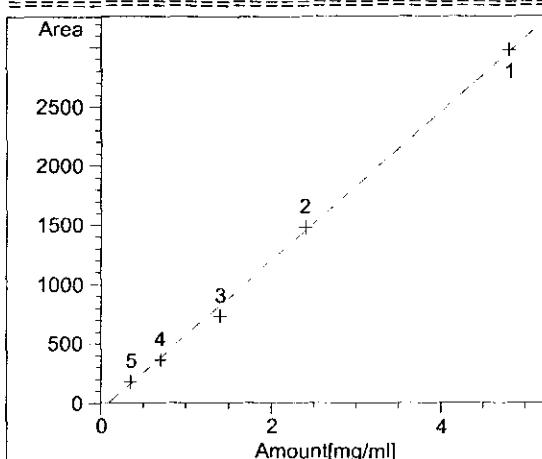
Signal 1: FID1 B,

RetTime	Lvl	Amount	Area	Amt/Area	Ref Grp	Name
[min]	Sig	[mg/ml]				
1.272	1	3.50000e-1	175.25226	1.99712e-3		Triethylamin
	4	7.00000e-1	361.18240	1.93808e-3		
	3	1.40000	729.82965	1.91826e-3		
	2	2.40000	1477.75720	1.62408e-3		
	1	4.80000	2976.50928	1.61263e-3		
5.347	1	3.50000e-1	223.33150	1.56718e-3		Xylidin
	4	7.00000e-1	457.09845	1.53140e-3		
	3	1.40000	915.64532	1.52898e-3		
	2	2.40000	1861.56226	1.28924e-3		
	1	4.80000	3797.84351	1.26388e-3		

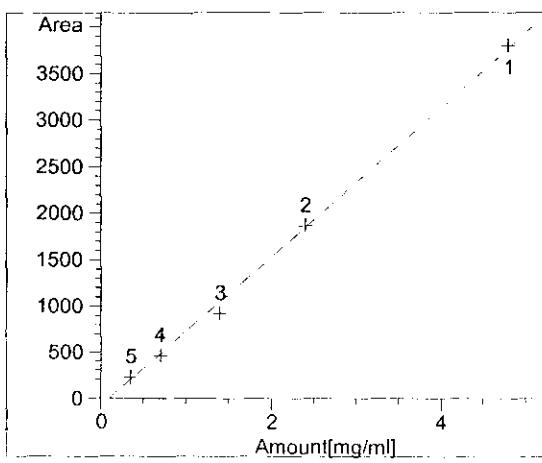
===== Peak Sum Table =====

No Entries in table

===== Calibration Curves =====



Triethylamin at exp. RT: 1.272
FID1 B,
Correlation: 0.99892
Residual Std. Dev.: 58.10779
Formula: $y = mx + b$
 $m: 628.89330$
 $b: -58.04825$
x: Amount [mg/ml]
y: Area



Xylidin at exp. RT: 5.347
FID1 B,
Correlation: 0.99879
Residual Std. Dev.: 78.65370
Formula: $y = mx + b$
 $m: 801.67410$
 $b: -80.11234$
x: Amount [mg/ml]
y: Area

KẾT LUẬN

Qua khảo sát, điều tra đánh giá hiện trạng môi trường, sự phát thải và xử lý nước thải tại một số nhà máy quốc phòng , đề tài có những kết luận sau :

1. Các nhà máy quốc phòng đều có những vấn đề môi trường nước thải cần phải quan tâm. Những nhà máy có lượng nước thải lớn từ 100 - 200 m³/ngày gồm có Z121, Z192, Z131, Z117. Các nhà máy có lượng nước thải từ 50 - 100 m³/ ngày gồm có Z157, Z551, Z153. Các nhà máy có lượng nước thải dưới 50 m³/ ngày gồm có Z176, Z143 và Công ty xăng dầu quân đội.
2. Thành phần nước thải rất đa dạng và phức tạp, bên cạnh những chất thải độc hại mà các nhà máy dân sự thường thải ra là: các hoá chất tẩy rửa, Cr⁶⁺, Hg, NO₂, CN⁻ và dầu mỡ, các nhà máy quốc phòng còn thải ra những chất thải đặc thù quốc phòng như thuốc phóng, thuốc nổ, chất gội nổ...
3. Trong số các nhà máy được khảo sát có một số nhà máy đã có những hệ thống thu gom nước thải và đã có những hệ thống xử lý tương đối hoàn chỉnh như Z121, Z115, Z551. Một số nhà máy đang xây dựng các dự án xử lý nước thải như Z117, Z143, Z192. Các nhà máy còn lại khối lượng nước thải không lớn nhưng cần phải cung cấp sửa sang lại hệ thống thu gom để xử lý nước thải là Z176 và Công ty xăng dầu quân đội.
4. Các chất thải trong nước thải của các nhà máy quốc phòng là những hoá chất đặc chủng, độc hại và rất bền trong môi trường. Nước thải của các nhà máy trên nếu không kịp thời xử lý sẽ làm ô nhiễm nguồn nước mặt, nước ngầm gây tác động xấu tới môi trường và sức khoẻ cộng đồng. Vì vậy đề nghị Bộ quốc phòng cần phải đầu tư thích đáng cho công tác nghiên cứu xây dựng những phương pháp khoa học, triệt để và có tính khả thi xử lý chất thải đặc chủng quốc phòng. Trong quá trình khảo sát hiện trạng môi trường ở một số nhà máy, xí nghiệp dựa trên chủng loại thành phần và nồng độ chất thải, chúng tôi đã kiến nghị hai phương án xử lý sinh học nước thải chứa các chất thải nhuộm dyes vũ khí và nước thải chứa dầu mỡ .
INT
5. Đã nghiên cứu xây dựng các quy trình phân tích trên các thiết bị phân tích hoá lý hiện đại như: sắc ký khí, sắc ký lỏng cao áp, quang phổ hấp thụ phân tử và nguyên tử để tiến hành quan trắc, phân tích và khảo sát môi trường,

phục vụ quá trình nghiên cứu xử lý và đánh giá hiệu quả xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng bằng phương pháp sinh học.

6. Trong quá trình thực hiện đề tài chúng tôi đã công bố 03 bài báo trên các tạp chí và 02 bài trong 2 Hội nghị khoa học của Trung Tâm KHKT&CNQS

Chúng tôi xin chân thành cảm ơn Thủ trưởng đơn vị các cấp, Ban Chủ nhiệm Chương trình và Chủ nhiệm Đề tài đã tạo mọi điều kiện thuận lợi và góp những ý kiến quý báu giúp chúng tôi hoàn thành tốt các mục tiêu và nội dung của đề tài.

Lê Văn Đôn

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA
NATIONAL CENTRE FOR NATURAL SCIENCE AND TECHNOLOGY OF VIETNAM

Tạp chí **HÓA HỌC**

SỐ ĐẶC BIỆT KỶ NIỆM 40 NĂM TẠP CHÍ HÓA HỌC

1962 - 2002

T. 40

ĐB

2002

HÀ NỘI

NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY SINH HỌC DẦU TRONG NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRỌNG LƯỢNG VÀ SẮC KÝ KHÍ

Đến Tòa soạn 18-9-2002

NGUYỄN VĂN ĐẠT, LÊ THỊ ĐỨC, TRẦN THỊ THU HƯỜNG, TÔ VĂN THIỆP,
ĐỖ BÌNH MINH

Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ môi trường

SUMMARY

In this paper we represent an application of gas chromatographic method in study on treatment of petroleum wastewater by biological degradation.

The gas chromatographic method permit to find and determine biological activity of microbiological strains, which are isolated and selected at different locations.

The efficiency of biological degradation is calculated by gas chromatographic method from 57.2% to 72.81%.

The gas chromatographic method has advantage in study on biological degradation of petroleum wastewater, that can be able at the same time to identify qualitative and quantitative change of studied samples.

I - MỞ ĐẦU

Trong xã hội phát triển, kinh tế càng tăng trưởng thì nhu cầu sử dụng vật liệu trong đó có các sản phẩm dầu mỏ ngày càng tăng. Trong quá trình sản xuất sử dụng nhiên liệu, bên cạnh các sản phẩm hữu ích phục vụ cho xã hội được tạo nên thì cũng phát sinh lượng chất thải làm ô nhiễm môi trường ngày càng nhiều. Các đối tượng bị ô nhiễm chủ yếu là đất và nước. Vì dầu mỏ là hỗn hợp hidrocarbua phức tạp khó phân hủy và gây độc cho sức khỏe của người và các sinh vật khác nên xử lý đất và nước bị ô nhiễm dầu mỏ là vấn đề có tính thời sự cấp bách đối với nhiệm vụ bảo vệ môi trường ở nước ta hiện nay. Để xử lý đất và nước bị ô nhiễm dầu mỏ có thể áp dụng nhiều phương pháp khác nhau như phương pháp vật lý, hóa lý, hóa học và sinh học; trong đó phương pháp sinh học được đánh giá là một phương pháp có nhiều

triển vọng hiện nay [1, 2]. Để theo dõi và đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý dầu mỏ bằng phương pháp sinh học, người ta thường sử dụng phương pháp sắc ký khí. Đây là phương pháp có nhiều ưu điểm nổi bật vì nó có thể cho biết các thành phần ban đầu của mẫu và theo dõi đồng thời sự biến đổi về chất lượng và khối lượng mẫu nghiên cứu trong quá trình xử lý [4 - 6].

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu kết quả ứng dụng phương pháp sắc ký khí để đánh giá hiệu quả quá trình nghiên cứu xử lý nước thải ô nhiễm dầu bằng phương pháp sinh học của một cơ sở sửa chữa xe máy.

II - PHẦN THỰC NGHIỆM

1. Máy móc thiết bị

Thiết bị khử trùng bằng hơi nước Hirayama (Nhật Bản) áp suất 2,6 atm, nhiệt độ

105 - 135 °C.

- Máy lắc Big Bill tốc độ 25 - 450 vòng/phút.

- Cân phân tích Scientech (Mỹ) độ chính xác 0,0001 g.

- Máy sắc ký khí Agilent 6890 N (Mỹ) sử dụng detector FID, cột HP - 5 (5% phenyl methyl siloxane, 30 m × 320 µm × 0,25 µm).

2. Các thuốc thử và hóa chất

- Các hóa chất sử dụng làm môi trường nuôi cấy, phân lập vi sinh vật đều có độ sạch phân tích.

- Ete dầu hỏa pA.

- Cloroform pA.

3. CÁC BƯỚC TIẾN HÀNH

a) Phân lập và tuyển chọn chủng vi sinh

Lấy các mẫu nước thải và bùn chứa dầu mỡ tại các địa điểm khác nhau tại nhà máy X sửa chữa lại tu xe máy thuộc ngành công nghiệp quốc phòng. Tiến hành nuôi cấy, tuyển chọn và phân lập các chủng vi sinh trong các mẫu trên theo phương pháp đã nêu trong tài liệu [3].

b) Tiến hành xử lý dầu thải trong nước bằng vi sinh

Cân 0,0415 g (chính xác tới 0,0001 g) dầu thải của nhà máy X cho vào các bình lắc dung tích 250 ml có chứa 100 ml nước cất và các khoáng chất dùng làm môi trường; thêm vào các chủng vi sinh vật đã được phân lập và tuyển chọn sau đó tiến hành lắc trên máy trong thời gian 1 ngày, đồng thời tiến hành chuẩn bị mẫu đối chứng.

c) Xác định hiệu quả quá trình xử lý

Sau khi kết thúc quá trình xử lý, điều chỉnh môi trường của dung dịch mẫu tới pH = 4. Cho dung dịch mẫu vào phễu chiết, chiết 3 lần mỗi lần với 15 ml ete dầu hỏa. Nước bị lẫn trong dịch chiết được loại bằng natri sunphat khan. Làm bay hơi ete dầu hỏa ở nhiệt độ ≤ 60°C, sau đó tiến hành cân mẫu.

d) Tiến hành phân tích sắc ký khí

Các mẫu sau khi chiết và đuổi hết dung môi

được hòa tan trong 1 ml cloroform, sau đó tiến hành phân tích sắc ký khí.

Điều kiện phân tích sau:

- Nhiệt độ buồng bơm mẫu 280°C

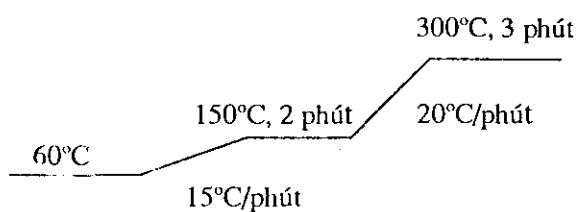
- Nhiệt độ lò 300°C

- Tốc độ lòng khí mang 5ml/phút

- Chế độ bơm mẫu không chia dòng

- Thể tích bơm mẫu 1 µl

- Chương trình nhiệt độ: xem hình 1.



III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Sắc đồ sắc ký khí

Thành phần mẫu đối chứng và sự biến đổi thành phần của các mẫu dầu trong quá trình phân hủy sinh học được trình bày trên hình 1. Trong đó:

- M₀: Mẫu đối chứng

- M₁: Mẫu dầu phân hủy bằng vi sinh được phân lập từ nước thải khu sửa chữa

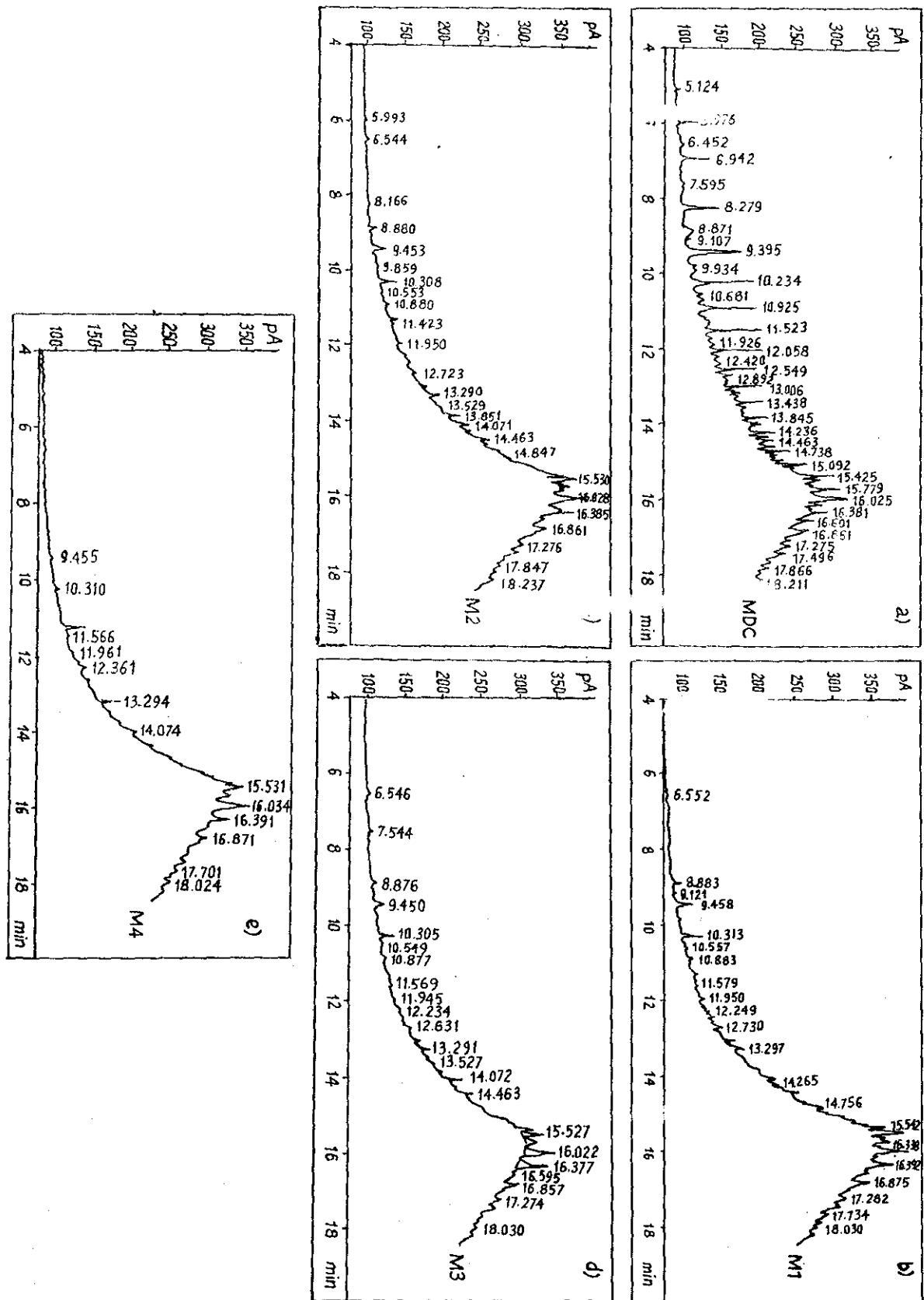
- M₂: Mẫu dầu phân hủy bằng vi sinh được phân lập từ nước thải trước khi xử lý tách dầu

- M₃: Mẫu dầu phân hủy bằng vi sinh được phân lập từ cống thải sau khi xử lý tách dầu

- M₄: Mẫu dầu phân hủy bằng vi sinh được phân lập từ bùn tại cống thải cuối cùng sau khi xử lý tách dầu.

2. Kết quả phân tích trọng lượng và sắc ký khí

Mẫu dầu đối chứng sau khi chiết và cân lại có khối lượng là 0,0385 g. Hiệu suất thu hồi là 92,77%. Kết quả xác định hiệu suất quá trình phân hủy sinh học bằng phương pháp trọng lượng và phương pháp sắc ký khí được trình bày ở bảng 1.



Hình 1 (a, b, c, d, e): Sắc đồ sắc ký khí của mẫu dầu đối chúng và các mẫu dầu qua xử lý bằng các chủng vi sinh khác nhau

Bảng 1: Kết quả xác định hiệu suất xử lý dầu bằng phân hủy sinh học

TT	Mẫu	Khối lượng mẫu, g		Hiệu suất phân hủy, %	Diện tích sắc ký, pA	Hiệu suất phân hủy, %
		Trước xử lý	Sau xử lý			
1	MĐC	0,0385	-	-	5325	-
2	M1	0,0385	0,0163	57,66	2275	57,28
3	M2	0,0385	0,0150	61,04	2167	59,93
4	M3	0,0385	0,0129	66,49	1704	68,00
5	M4	0,0385	0,0105	72,72	1448	72,81

Qua sắc đồ hình 1 và kết quả ghi trong bảng 1, có thể đưa ra một số nhận xét sau:

- Dầu thải có thành phần rất phức tạp, là hỗn hợp của nhiều hidrôcacbua từ phân đoạn trung bình đến phân đoạn nặng.

- Các chủng vi sinh được phân lập và tuyển chọn ở các địa điểm khác nhau trong nhà máy đều có hoạt tính sinh học với dầu thải nhưng

mức độ hoạt động khác nhau.

- Kết quả xác định hiệu suất phân hủy sinh học bằng sắc ký khí phù hợp với kết quả phân tích trọng lượng.

- Trong các mẫu dầu sinh phân hủy phân đoạn hidrôcacbua nhẹ dễ và hiệu quả hơn phân đoạn nặng. Bảng 2 trình bày hiệu suất phân hủy phân đoạn nhẹ trong dầu của các chủng vi sinh khác nhau.

Bảng 2: Hiệu suất phân hủy sinh học của phân đoạn nhẹ trong dầu của các chủng vi sinh khác nhau

Mẫu	Diện tích sắc ký của phân đoạn nhẹ trong dầu, pA		Hiệu suất phân hủy, %
	Trước xử lý	Sau xử lý	
MĐC	2341	-	-
M1	2341	649	72,28
M2	2341	561	76,04
M3	2341	478	79,54
M4	2341	409	82,53

Từ kết quả bảng 2 cho thấy, vi sinh phân hủy phân đoạn nhẹ trong dầu thải tốt hơn với hiệu suất từ 72,28% đến 82,53%, trong khi đó hiệu suất phân hủy của toàn mẫu từ 57,28% đến 72,81%.

chủng vi sinh đã được tuyển chọn để xử lý dầu trong nước thải. Hoạt tính của các chủng vi sinh được xác định bằng phương pháp sắc ký khí.

- Đã tiến hành xác định hiệu suất phân hủy của các mẫu vi sinh khác nhau. Chủng vi sinh được phân lập từ mẫu bùn của cuối hệ thống xử lý tách dầu có hiệu suất cao nhất là 72,81%, hiệu suất của chủng vi sinh được phân lập từ nước thải ở phân xưởng sửa chữa thấp nhất là 57,28%.

IV - KẾT LUẬN

- Đã tiến hành tuyển chọn và phân lập các chủng vi sinh ở các địa điểm khác nhau trong nhà máy sửa chữa xe máy quân sự. Sử dụng các

- Phương pháp sắc ký khí có nhiều ưu điểm hơn trong nghiên cứu phân hủy dầu trong nước thải bằng vi sinh vật, nó cho phép đồng thời theo dõi và xác định sự biến đổi chất lượng và số lượng của các mẫu dầu trong quá trình phân hủy sinh học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. N. G. Covaleva. Biokhimicheskaya ochistka stochnuch vod predpriatii khimicheskoi promyslennosti, M. Khimia (1987).
2. Carelin IA. A. Ochistka stochnuch vod soderzaiusich nephti, M. Gosstroizdat (1981).
3. Lê Thị Đức và cộng sự. Tạp chí Sinh học, T. 23, số 3, Tr. 43 - 45 (2001).
4. Nguyễn Văn Đạt và cộng sự. Hội thảo khoa học, đề tài khoa học cấp Nhà nước KC.04-10, Tr. 72 - 84, 3-2002.
5. Vigderguar M. S Gazovaia chromatographia kak method issledovaniia nephti, M. Nauka (1973).
6. Edward F. S. Petroleum and Petrochemical Analysis by Gas Chromatography, New York (1995).

27	Ảnh hưởng của KI trong dung dịch xử lý đến tính chất dẫn điện của polyanilin chế tạo bằng kỹ thuật điện hóa.	132
	The influence of KI in treated solution on conducting polyaniline property made by electric technique.	
	<i>Lê Xuân Quế, Nguyễn Trọng Dũng, Uông Văn Vũ, Phạm Văn Nhiêu</i>	
28	Chế tạo polyetylen-g-acrylamit ở trạng thái nóng chảy.	136
	Preparation of polyethylene-g-acrylamide in melt state.	
	<i>Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang, Đỗ Văn Mạnh</i>	
29	Nghiên cứu ảnh hưởng của tia tử ngoại đến phản ứng phân hủy phenol bằng tác nhân fenton $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$.	143
	Influence of the UV irradiation on the degradation of phenol by fenton reagent $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$.	
	<i>Nguyễn Thị Dung, Nguyễn Văn Khoa</i>	
30	Vai trò phụ gia của axit béo và dẫn xuất của chúng trong dầu bôi trơn.	149
	Fatty acids and their derivates as additives for lubricating oils.	
	<i>Lê Cảnh Hòa, Phùng Như Tùng, Hoa Hữu Thu</i>	
31	Nghiên cứu phân hủy sinh học dầu trong nước thải bằng phương pháp trọng lượng và sắc ký khí.	153
	Study on biological degradation of petroleum wastewater by gravimetric and gas chromatographic methods.	
	<i>Nguyễn Văn Đạt, Lê Thị Đức, Trần Thị Thu Hường, Tô Văn Thiệp, Đỗ Bình Minh</i>	
32	Biến tính cao su thiên nhiên bằng cao su nitril-butadien.	158
	Modification of natural rubber by nitril-butadiene rubber.	
	<i>Ngô Kế Thế, Đỗ Quang Kháng, Trần Vĩnh Diệu</i>	
33	Nghiên cứu ảnh hưởng của chất trợ tương hợp (PPMA) đến tính chất của hỗn hợp polyamit-polypropylen (PA/PP).	165
	Phân 1 - Ảnh hưởng của chất trợ tương hợp đến tính chất cơ học của hỗn hợp.	
	Study on the effect of PPMA - a compatibilizer on properties of polyamide-polypropylene blend (PA/PP).	
	Part 1 - The influence of compatibilizer on blend mechanic properties.	
	<i>Bùi Chương, Nguyễn Văn Huynh</i>	
34	Sử dụng chitosan làm chất kết dính cho sản xuất viên thức ăn nuôi tôm bền nước và cải tiến tính chất đó bằng xử lý chiếu xạ.	168
	The use of chitosan as bioadhesive and its property improvement by irradiation for water-stable shrimp feed production.	
	<i>Nguyễn Duy Lâm, Trần Minh Quỳnh</i>	
35	Một số dẫn xuất hiđrôxycinnamoyl ete của phenylethylalcohol glycosit từ rễ cây Sinh địa.	175
	Some hydroxycinnamic acid esters of phenylethylalcohol glycosides from <i>Rehmannia glutinosa</i> Libosch.	
	<i>Nguyễn Thị Hoàng Anh, Trần Văn Sung, Ludger Wessjohann, Guenter Adam</i>	

TẠP CHÍ



SỐ 1
12 - 2002

TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

**TẠP CHÍ
NGHIÊN CỨU KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ
CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ**

MỤC LỤC

Lời tòa soạn	3
Thượng tướng, giáo sư Hoàng Minh Thảo	4
Mối quan hệ giữa phương tiện sản xuất với phương tiện và phương pháp chiến đấu	
NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ	
Nguyễn Hoa Thịnh, Nguyễn Minh Tuấn	7
Tính toán vỏ tròn xoay vật liệu composite lớp có gân tăng cường	
Nguyễn Đức Cương, Nguyễn Văn Chúc	15
Mô hình hoá chuyển động ôtônom của khí cụ bay tự động trong không gian ba chiều	
Đào Mộng Lâm	26
Kỹ thuật đảm bảo an toàn trong đo lường thí nghiệm nhiên liệu động cơ tên lửa	
Lê Thanh Hải, Đỗ Xuân Tiến, Nguyễn Đôn Nhân	33
Một phương pháp ứng dụng Onchip hệ 89cxx và máy tính trong việc cải tiến nâng cấp hệ thống tự động hoá kiểm tra tham số toàn đài RADAR П37	
Nguyễn Duy Ngọc, Nguyễn Thị Ngọc Minh, Nguyễn Ngọc Uyên	39
Mô hình các bộ dao động bằng diốt siêu cao tần	
Nguyễn Công Tuấn	44
Nghiên cứu bài toán động lực học của súng tự động theo nguyên lý khoá nòng tự do có giảm va thuỷ lực	
Trần Văn Phác	51
Nghiên cứu giải pháp kỹ thuật mở bến vượt sông dã chiến trong chiến tranh công nghệ cao	
Lê Quốc Anh	58
Sử dụng mô hình tuyến tính chuẩn để tuyến tính hoá hệ phi tuyến	
Hoàng Cao Dũng, Phạm Văn Hải, Vũ Đức Thịnh, Đoàn Quang Tuấn, Lê Thanh Hà	62
Thiết kế và chế tạo hệ thống quang điện tử điều khiển tổ hợp camera quan sát giao thông bằng chương trình máy tính	

Nguyễn Huy Bằng, Vũ Ngọc Sáu	67
Phân bố lại chùm tia laser bằng giao thoa kẽ mach-zehnder phi tuyến	
Đặng Hòa	72
Tính ổn định của cực tiểu địa phương cho một lớp các bài toán quy hoạch không tron	
Nguyễn Việt Bắc, Chu Chiến Hữu	81
Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng bám dính của cao su tự nhiên lên bề mặt thép	
Võ Thành Vinh, Nguyễn Văn Minh, Nguyễn Đức Hùng	89
Nghiên cứu khả năng xử lý di - (2-cloetyl) - thioete bằng phương pháp oxy hóa điện hóa	
Nguyễn Văn Đạt, Lê Thị Đức, Đỗ Bình Minh	96
Ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng cao áp trong quá trình nghiên cứu và xử lý chất thải quốc phòng đặc chủng bằng công nghệ sinh học	
Đặng Văn Đường	104
Sử dụng zeolit NaA thử nghiệm xử lý nguồn nước nhiễm phóng xạ Cs ¹³⁷	
Hoàng Công Định, Nguyễn Văn Kiều, Ngô Hà Sơn	108
Giải pháp kỹ thuật cho công trình xử lý chất thải hữu cơ trên đảo nổi Trường Sa	
NHỮNG VẤN ĐỀ CHUNG VỀ KHOA HỌC CÔNG NGHỆ	
Phạm Thượng Cát, Nguyễn Đức Cương	113
Cơ điện tử và một vài suy nghĩ về phát triển và ứng dụng cơ điện tử ở Việt Nam	
TÌM HIỂU VŨ KHÍ VÀ TRANG BỊ QUÂN SỰ	
Phạm Như Vưu	119
Tìm hiểu bom đạn “nổ thể tích”	
Đặng Quang Thịnh	122
Sơ lược về sự phát triển hệ thống nhận biết địch-ta	
THÔNG TIN KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ	
Hoàng Tấn Hưng	127
Chiến tranh thông tin và vũ khí thông tin	
Đặng Minh Tuấn	133
Unicode tiếng Việt TCVN 6909- chuẩn cơ sở nền tảng cho công nghệ thông tin Việt Nam	
Thông báo	137
Thể lệ viết và gửi bài cho Tạp chí Nghiên cứu KHKT&CNQS	138

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP TRONG QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU VÀ XỬ LÝ CHẤT THẢI QUỐC PHÒNG ĐẶC CHỦNG BẰNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC

NGUYỄN VĂN ĐẠT, LÊ THỊ ĐỨC, ĐỖ BÌNH MINH

I. MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp quốc phòng, công nghiệp sản xuất, gia công và thu hồi thuốc phóng thuốc nổ có một vị trí rất quan trọng, nó tạo nên những thành phần không thể thiếu trong vũ khí, trang bị của quân đội. Trong quá trình sản xuất, gia công chế biến, ngành công nghiệp này tạo ra một lượng lớn chất thải nguy hại. Các chất thải này bao gồm các hợp chất nitro thơm như: 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT), 2,4 -Dinitrotoluene, 2,6 -Dinitrotoluene (DNT), hợp chất amin thơm như diphenylamin (DPA). Ngoài ra, chất thải này còn bao gồm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy như các muối pthalat, axit styphnic, chì stypnat... Các chất thải trên đã được nghiên cứu xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp (SKLCA) [1,2] và xử lý bằng các phương pháp như: xử lý bằng phương pháp hấp phụ trên than hoạt tính [3], xử lý bằng phương pháp điện hoá [4,5], xử lý bằng phương pháp oxy hoá - hoá học [6], xử lý bằng phương pháp sinh học [7]. Trong các phương pháp kể trên thì phương pháp xử lý sinh học được đánh giá là phương pháp có nhiều triển vọng [5,7]. Để quá trình xử lý sinh học đạt hiệu quả cao, cần phải biết rõ không những nồng độ mà còn phải biết thành phần, bản chất của (tùng lo?) chất thải. Các chất thải trong quá trình sản xuất thuốc phóng thuốc nổ thông thường là các hợp chất hữu cơ trong môi trường bị tác động bởi các tác nhân như oxy không khí, nhiệt độ, bức xạ tử ngoại... thành phần ban đầu có thể đã bị biến đổi. Ngoài ra, trong quá trình xử lý sinh học cần thiết phải biết sự hình thành sản phẩm trung gian, sản phẩm xử lý và nồng độ chất thải còn lại sau xử lý, giúp cho sự suy diễn về cơ chế của quá trình và đánh giá hiệu suất xử lý. Những vấn đề phức tạp trên có thể giải quyết hiệu quả bằng phương pháp SKLCA. Những ứng dụng phương pháp SKLCA trong nghiên cứu và xử lý chất thải quốc phòng đặc chủng (QPĐC) bằng công nghệ sinh học gồm những lĩnh vực sau.

II. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP ĐỂ THEO DÕI DIỄN BIẾN QUÁ TRÌNH XỬ LÝ CHẤT THẢI QPĐC BẰNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC

1. Xử lý TNT bằng phương pháp sinh học

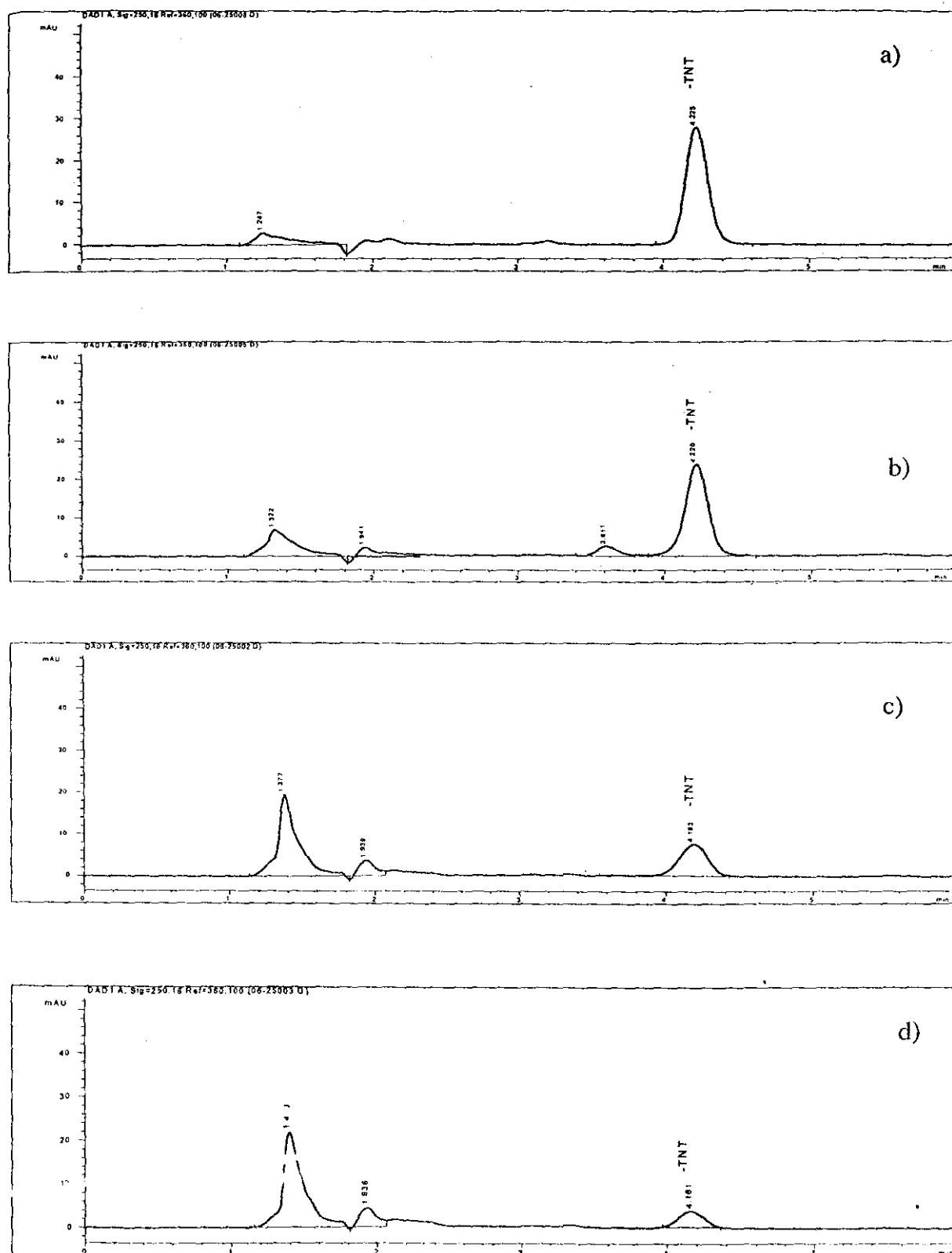
Các chủng loại vi sinh được phân lập và tuyển chọn tại các đơn vị sản xuất và thu hồi TNT. Quá trình xử lý TNT bằng hỗn hợp vi sinh vật được theo dõi bằng SKLCA. Điều kiện phân tích SKLCA như sau:

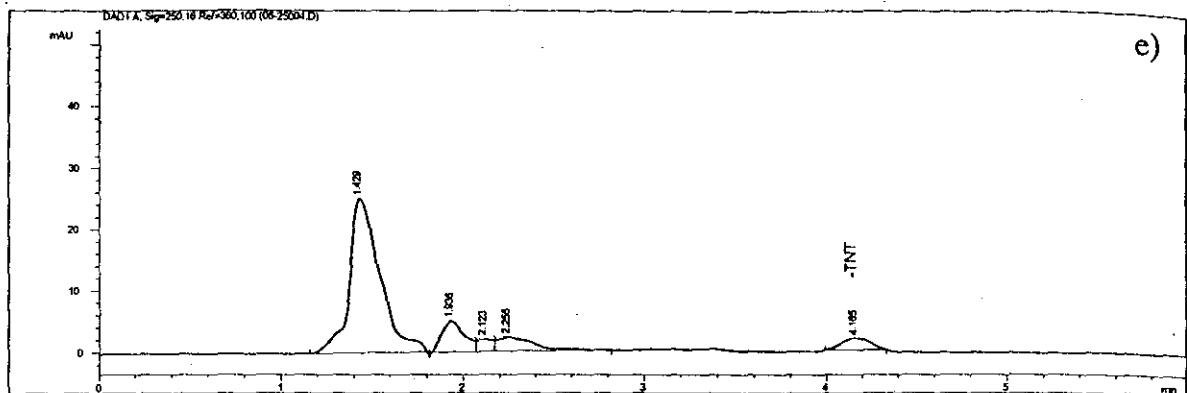
- Pha động metanol : nước tỉ lệ 60:40 theo thể tích
- Tốc độ dòng pha động 0,65 ml/phút
- Tần số tia ánh sáng $\lambda = 250$ nm
- Cột tách ODS Hypersil C18, 4,5 x 125 mm.

Tiến hành phân tích sắc ký mẫu thí nghiệm ở các thời điểm quá trình xử lý khác nhau.



Trên hình 1 là sắc đồ của mẫu TNT được xử lý bằng vi sinh vật.





Hình 1. Sắc đồ của mẫu TNT đối chứng và xử lý bằng hỗn hợp vi sinh vật ở các thời điểm khác nhau

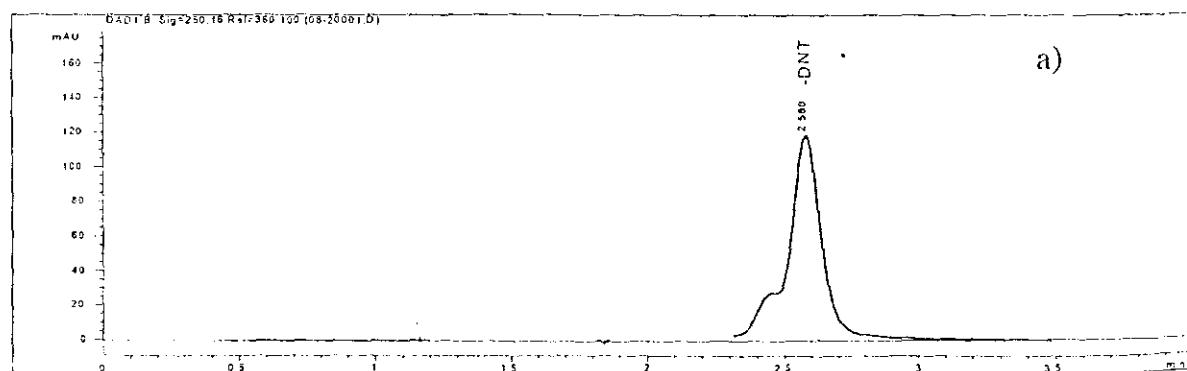
- a) Mẫu đối chứng $t = 0h, C_{TNT} = 30 mg/l$
- b) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 24h$
- c) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 48h$
- d) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 72h$
- e) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 96h$

Nhìn trên sắc đồ hình 1 ta thấy các diện tích các pic của TNT ($R_T = 4,225$ phút) giảm dần. Diện tích pic sản phẩm phân hủy ($R_T = 1,248$ phút) tăng dần. Sản phẩm phân hủy trong quá trình phân hủy sinh học TNT đã được xác định là muối nitrat (NO_3^-). Ngoài ra, ở thời điểm sau khi xử lý được 24 giờ xuất hiện thêm 1 pic có thời gian lưu $R_T = 1,819$ phút.

Xử lý DNT bằng phương pháp sinh học

DNT là thành phần quan trọng của thuốc phóng. Cũng như TNT, DNT gây độc hại cho con người và động vật, vì vậy DNT cũng là đối tượng được nghiên cứu xử lý bằng các phương pháp khác nhau trong đó có phương pháp sinh học [8]. Diễn biến của quá trình xử lý được theo dõi bằng phương pháp SKLCA. Các điều kiện thực nghiệm như đã nêu ở phần 1.

Trên hình 2 là sắc đồ SKLCA của quá trình xử lý DNT bằng phương pháp sinh học.



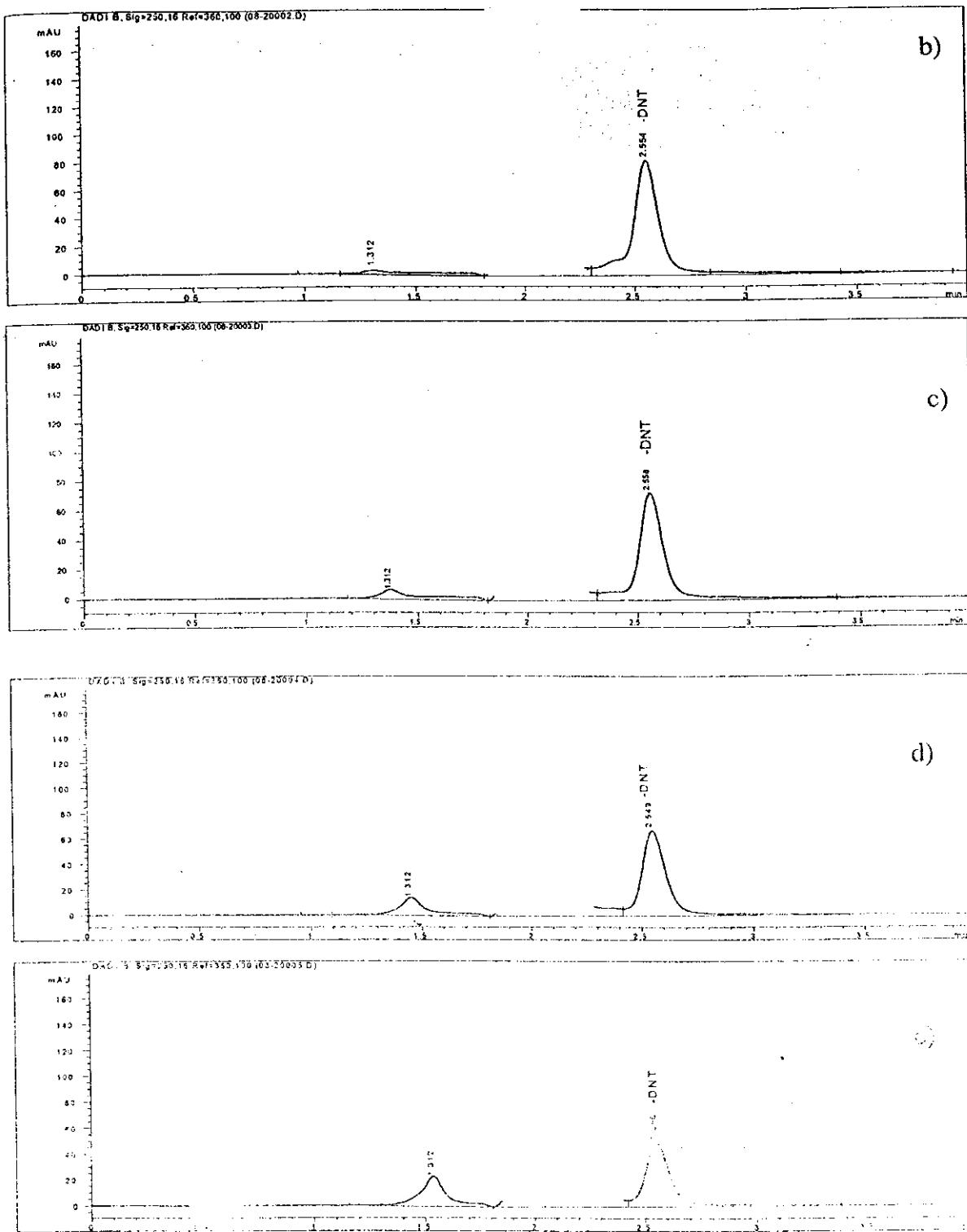


Figure 1: (a-e) đồ SKLCA của DNT được xử lý bằng phương pháp phản ứng
ở các thời điểm khác nhau

a) Mức độ đối chứng DNT và môi trường xử lý ở $t = 0\text{h}$, $C_{\text{DNT}} \approx 30\text{ }\mu\text{g/l}$

b) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 24\text{h}$; c) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 48\text{h}$

d) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 72\text{h}$; e) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 96\text{h}$

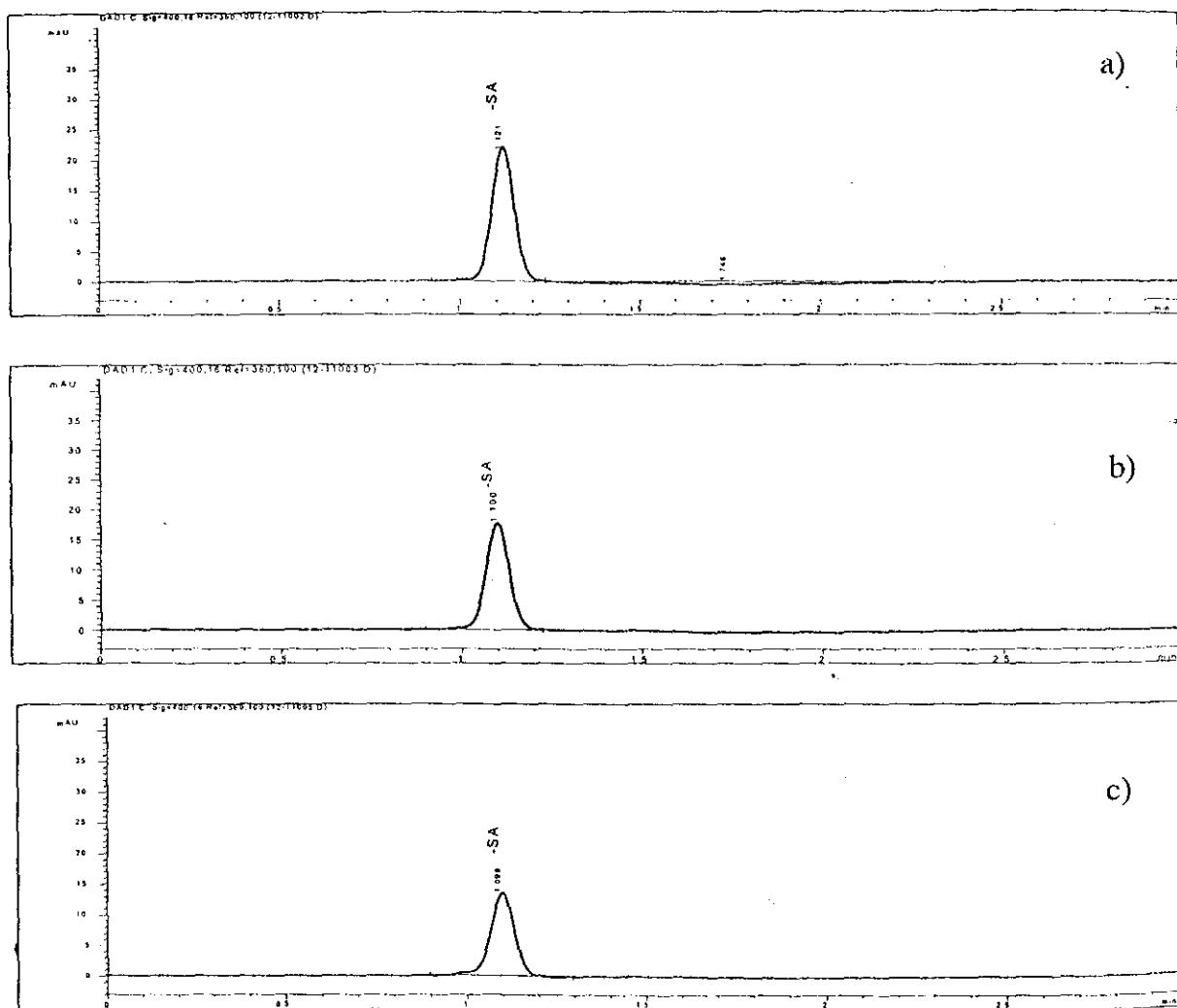
Qua các sắc đồ trên hình 2 ta thấy có 2 pic, pic thứ nhất có $R_T = 2,044$ phút là pic của thành phần môi trường, pic thứ hai có $R_T = 2,580$ phút. Diện tích pic DNT giảm dần, sản phẩm xử lý sinh học có thời gian lưu $R_T = 1,312$ phút có diện tích pic tăng dần. Sản phẩm phân hủy của quá trình xử lý sinh học được xác định là muối nitrat (NO_3^-).

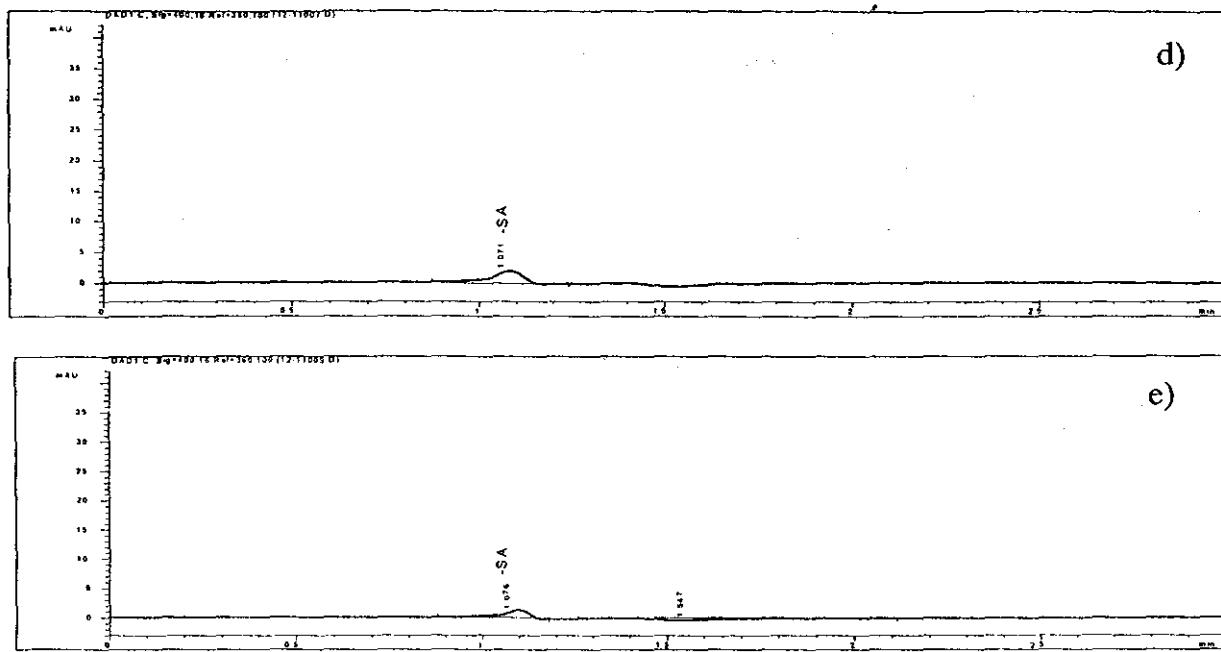
3. Xử lý styphnic axit bằng phương pháp sinh học

Axit styphnic là nguyên liệu để sản xuất chì styphnat. Axit styphnic tan tốt trong nước, bền và độc đối với môi trường, vì vậy nó cũng là đối tượng xử lý của nhiều phương pháp. Trong những chủng loại sinh học được sử dụng để phân hủy axit styphnic, loại mốc hồng cho hiệu suất khá cao [8].

Điển biến của quá trình xử lý được theo dõi bằng SKLCA. Điều kiện thí nghiệm như đã trình bày ở phần 1, riêng tín hiệu đo ở bước sóng $\lambda = 400$ nm là bước sóng có hấp thụ cực đại của axit styphnic.

Hình 3 là sắc đồ SKLCA của axit styphnic được xử lý bằng phương pháp sinh học ở các thời điểm khác nhau.





Hình 3. Sắc đồ SKLCA của axit stypnic (SA) được xử lý bằng mốc hồng ở các thời điểm khác nhau.

- a) Mẫu axit stypnic đổi chứng $t = 0h$, $C_{\text{axit stypnic}} = 15 \text{ mg/l}$
- b) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 24h$
- c) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 48h$
- d) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 120h$
- e) Mẫu được xử lý ở thời điểm $t = 168h$

Diện tích pic axit stypnic ($R_T = 1,121$ phút) giảm dần trong quá trình phân hủy. Một sự khác nhau cơ bản trong trường hợp xử lý axit stypnic với quá trình xử lý TNT và DNT là trên sắc đồ không phát hiện thấy sản phẩm phân hủy.

III. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP SẮC KÝ LỎNG CAO ÁP ĐỂ ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ CỦA PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC

Các phương pháp xử lý chất thải nói chung đều cố gắng tìm cách biến đổi các chất độc hại thành các chất không độc hại hoặc ít độc hơn với hiệu quả cao nhất. Phương pháp sắc ký lỏng cao áp có khả năng tách các cấu tử trong hỗn hợp với độ phân giải cao, có độ chính xác và độ nhạy cao khi định lượng là công cụ có giá trị trong việc đánh giá hiệu quả của phương pháp xử lý sinh học. Bằng phương pháp chuẩn ngoại đã tiến hành định lượng và xác định hiệu suất của quá trình phân hủy sinh học TNT, DNT và axit stypnic.

Kết quả xác định hiệu suất xử lý TNT, DNT và axit stypnic được trình bày ở bảng dưới đây.

***Hiệu quả xử lý TNT, DNT và axit styphnic bằng phương pháp sinh học
ở các thời điểm khác nhau***

Thời gian (giờ)	Hiệu quả xử lý (%)			Ghi chú
	TNT	DNT	Axit styphnic	
0	0	0	0	
24	12,82	43,37	17,24	
48	68,07	51,16	30,01	
72	83,22	60,41	46,36	
96	88,98	67,86	65,40	
120	--	--	84,42	
144	--	--	94,48	
168	--	--	99,26	

Hiệu quả xử lý của phương pháp sinh học phụ thuộc vào bản chất của chất cần xử lý, chủng loại sinh vật lựa chọn, thành phần môi trường xử lý và các điều kiện thực nghiệm khác.

IV. KẾT LUẬN

- Phương pháp sắc ký lỏng cao áp không chỉ là công cụ có giá trị trong nghiên cứu hóa học, môi trường và công nghiệp hoá chất mà còn là công cụ nghiên cứu hiệu quả trong công nghệ sinh học nói chung và công nghệ sinh học xử lý chất thải nói riêng.
- Đã ứng dụng phương pháp sắc ký lỏng cao áp để theo dõi sự phân huỷ sinh học của TNT, DNT và axit styphnic bằng các chủng vi sinh khác nhau.
- Hiệu suất xử lý của phương pháp vi sinh học được xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp đối với TNT, DNT sau 96 giờ tương ứng là 88,98% và 67,86%. Hiệu quả xử lý axit styphnic bằng mốc hồng sau 168 giờ là 99,26%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Văn Đạt, Nguyễn Quang Toại. Nghiên cứu phân tích thành phần nước thải của phân xưởng sản xuất thuốc phóng lá bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp. Chuyên san NCKHKTQS, số 27, 12 - 1998.
- [2]. Nguyễn Thanh Hương, Nguyễn Quang Toại, Nguyễn Văn Đạt. Nghiên cứu xác định thành phần và nồng độ nước thải tại các nhà máy sử dụng TNT bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp. Chuyên san NCKHKTQS, số 30, 9 - 1999.
- [3]. Nguyễn Quang Toại, Nguyễn Văn Đạt. Nghiên cứu xử lý nước thải chứa 2,4,6 - Trinitrotoluene bằng phương pháp hấp phụ trên than hoạt tính. Chuyên san NCKHKTQS, số 20, 3-1997.
- [4]. Nguyễn Văn Đạt và cộng sự. Nghiên cứu xử lý TNT bằng phương pháp điện hoá. Đề tài cấp Viện KTQS, 1995.
- [5]. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự. Đề tài cấp Bộ Quốc phòng (2001 - 2002).
- [6]. Arienzo, M. Oxidizing 2,4,6 - Trinitrotoluene with pyrite - H₂O₂ suspensions.

Tạp chí

**NGHIÊN CỨU KHOA HỌC KỸ THUẬT
VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ**

SỐ 2
3 - 2003

TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

TẠP CHÍ
NGHIÊN CỨU KHOA HỌC KỸ THUẬT
VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

MỤC LỤC

NGHIÊN CỨU KHOA HỌC CÔNG NGHỆ

1. Tô Văn Đức	3
Phương pháp lọc bức xạ mặt trời trên hệ thống xử lý tín hiệu đầu tự dẫn tên lửa hồng ngoại.	
2. Nguyễn Quang Duy	10
Khảo sát ảnh hưởng của kết cấu động cơ tới đặc tính xung lượng đơn vị của động cơ tên lửa nhiên liệu rắn (ĐTR).	
3. Trần Đức Thuận	16
Thiết kế mạch điều khiển cơ cấu chấp hành trên thiết bị bay theo nguyên lý điều chế độ rộng xung.	
4. Tăng Chí Thành	21
Nhận biết địch ta bằng phương pháp tổng hợp.	
5. Đào Mộng Lâm	26
Đo nhiệt độ thành buồng đốt động cơ tên lửa.	
6. Trần Thức Vân	34
Mạng anten chôn đất.	
7. Phạm Việt Trung, Nguyễn Thành Đam, Đỗ Việt Bình	41
Nghiên cứu thiết kế chế tạo thiết bị khuếch đại và chuyển mạch anten sóng ngắn điều khiển bằng chương trình.	
8. Lê Thái Lai, Hồ Xuân Vinh, Lê Quang Sỹ	45
Kết cấu và cơ sở tính toán phao nâng bia trong huấn luyện tập bắn mục tiêu giả trên biển.	
9. Nguyễn Tăng Cường, Nguyễn Hoàng Thanh	51
Mô phỏng nhận dạng tham số bom đạn trong lòng đất bằng mạng nơ ron mờ khi thông tin quan sát không chính xác.	
10. Phan Văn Từ, Dương Quốc Tuấn, Trần Xuân Kiên, Lương Văn Nhân, Trương Xuân Hùng, Quách Thế Dũng	59
Tổng hợp bộ điều khiển mờ trên nền on-chip.	
11. Vũ Ngọc Sáu, Nguyễn Văn Hoá	65
Ôn định cường độ tín hiệu laser bằng giao thoa kế Fabry-Perot tuyển và ứng dụng.	
12. Nguyễn Việt Bắc	70
Vai trò và bản chất của vật liệu hấp thụ sóng ra đa.	
13. Nguyễn Văn Đạt, Lê Thị Đức, Đỗ Bình Minh	76
Nghiên cứu phân tích xuất stypnium trong nước thải công nghiệp phòng bằng phương pháp trắc quang.	

14. Nguyễn Văn Đạt
Nghiên cứu xử lý nitroglycerin trong nước thải nhà máy sản xuất thuốc phong bằng phương pháp điện hoá.

TÌM HIỂU VŨ KHÍ VÀ TRANG BỊ QUÂN SỰ

- | | |
|------------------------------------|----|
| 15. Phạm Như Vưu | 86 |
| Ra đa phòng không ngoài chân trời. | |
| 16. Sơn Lâm | 92 |
| Tên lửa có cánh. | |

THÔNG TIN KHCN

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----|
| 17. Trần Xuân Tiến | 97 |
| Công nghệ cao và vũ khí công nghệ cao. | |
| 18. Trần Văn Hùng, Nguyễn Thu Phong | 102 |
| Radar thụ động – Phương tiện tác chiến của chiến tranh công nghệ cao. | |
| Tin hoạt động KHKT | 105 |

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH AXIT STYPHNIC TRONG NUỚC THẢI CÔNG NGHIỆP QUỐC PHÒNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRẮC QUANG

NGUYỄN VĂN ĐẠT, LÊ THỊ ĐỨC, ĐỖ BÌNH MINH

I. MỞ ĐẦU

Axit styphnic được điều chế từ hydrazin sunfat là sản phẩm trung gian để sản xuất chất gọi nổ chì styphnat. Do độ hòa tan trong nước cao nên trong quá trình sản xuất nước thải chứa một lượng lớn axit styphnic. Nước thải chứa axit styphnic làm ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng lớn đến các sinh vật dưới nước và sức khoẻ của người. Để phục vụ cho nhiệm vụ quan trắc môi trường, cho quá trình xử lý và đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý khác nhau, cần phải nghiên cứu phương pháp phân tích có độ nhạy, độ chính xác cao và tốc độ phân tích nhanh. Phương pháp trắc quang là một trong các phương pháp phân tích hiện đại đáp ứng được các yêu cầu trên [1, 2].

II. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị, dụng cụ

Để tiến hành nghiên cứu đặc trưng quang phổ và phân tích xác định axit styphnic trong nước thải đã sử dụng các thiết bị sau:

- Máy quang phổ trắc quang Agilent 8453 (Mỹ) được trang bị Detector Diode Array, khoảng bước sóng đo từ 190 - 1100 nm.
- Kiểm tra pH dung dịch sử dụng pH - met Precisia (Thụy Sĩ).
- Cân phân tích điện tử CHYOJK- 200 (Nhật) có độ chính xác tới $\pm 0,0001g$

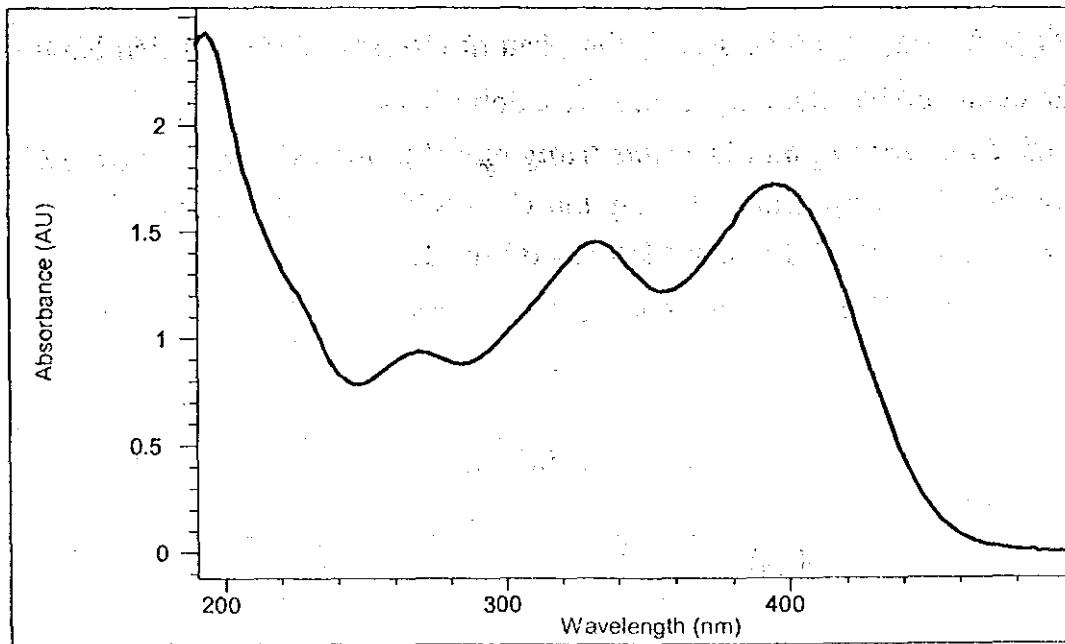
2.2. Thuốc thử, hóa chất

Tất cả các hóa chất như axit styphnic, axit clohydric, natri hydroxit được sử dụng đều có độ sạch phân tích.

III. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát phổ hấp thụ của axit styphnic

Để xác định phổ hấp thụ của axit styphnic, chuẩn bị dung dịch có nồng độ $3 \cdot 10^{-3}$ mg/ml ở pH = 6. Đo phổ hấp thụ trong cuvet thạch anh có độ dày 1cm. Khoảng bước sóng khảo sát từ 190 - 900 nm. Hình 1 là phổ hấp thụ của axit styphnic.



Hình 1. Phổ hấp thụ UV - Vis của axit stypnic ($C_{\text{axit stypnic}} = 3.10^{-3} \text{ mg/ml}$)

Qua phổ hấp thụ ta thấy axit stypnic có 2 cực đại hấp thụ ở $\lambda_1 = 331\text{nm}$ và $\lambda_2 = 396\text{nm}$.

3.2. Xác định hệ số hấp thụ phân tử của axit stypnic

Để xác định hệ số hấp thụ phân tử của axit stypnic, tiến hành đo mật độ quang (D) của dung dịch axit stypnic có nồng độ 3.10^{-3} mg/ml ở pH = 8 tại các bước sóng $\lambda_1 = 331\text{nm}$ và $\lambda_2 = 396\text{nm}$ thu được $D_1 = 1,3330$ và $D_2 = 1,5366$. Dựa vào công thức:

$$D = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (1)$$

Trong đó: D - mật độ quang

ϵ - hệ số hấp thụ phân tích ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

l - chiều dày cuvet (cm)

C - nồng độ dung dịch đo (M)

$$\epsilon = \frac{D}{C \cdot l} \quad (2)$$

ta tính được: $\epsilon_{\lambda_1} = 1,08 \cdot 10^5$

$$\epsilon_{\lambda_2} = 1,25 \cdot 10^5$$

Ở bước sóng λ_2 có hệ số hấp thụ phân tử lớn hơn vì vậy khi tiến hành phân tích dựa vào cường độ hấp thụ ở λ_2 sẽ nhạy và chính xác hơn.

3.3. Khảo sát sự phụ thuộc đặc trưng phổ hấp thụ axit stypnic vào pH

Sự phụ thuộc đặc trưng phổ hấp thụ UV - VIS của axit stypnic vào pH ở các giá trị pH = 2, 4, 6, 8, 10 và 12 được trình bày ở bảng 1.

*Bảng 1. Ảnh hưởng pH tới đặc trưng phổ hấp thụ UV - VIS
của axit stypnic*

Giá trị pH	Cực đại hấp thụ (nm)		Ghi chú
	λ_1	λ_2	
2	342	389	
4	335	393	
6	331	396	
8	331	397	
10	328	404	
12	326	416	

Qua bảng 1 ta thấy khi giá trị pH tăng thì vị trí cực đại hấp thụ λ_1 chuyển dịch về phía bước sóng ngắn hơn còn cực đại hấp thụ λ_2 lại dịch chuyển về phía bước sóng lớn hơn. Ở giá trị pH = 6 - 8 vị trí cực đại hấp thụ λ_1 và λ_2 có giá trị ổn định ở $\lambda_1 = 331\text{nm}$ và $\lambda_2 = 396 - 397\text{nm}$. Khi tiến hành phân tích cần phải điều chỉnh môi trường tới pH = 6 - 8.

3.4. Xác định nồng độ axit stypnic trong nước thải

a/ Xác định khoảng phụ thuộc tuyến tính giữa mật độ quang và nồng độ

Chuẩn bị dãy dung dịch axit stypnic có nồng độ như sau: $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-2}$, $3 \cdot 10^{-2}$, $4 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$, $6 \cdot 10^{-2}$, $7 \cdot 10^{-2}$ (mg/ml).

Tiến hành đo mật độ quang và dựng đồ thị chuẩn ta thấy giá trị mật độ quang tăng tuyến tính với nồng độ trong khoảng 0 - $5 \cdot 10^{-2}$ mg/ml.

b/ Xác định nồng độ axit stypnic trong nước thải

Nước thải lấy tại hiện trường tiến hành xử lý bằng cách lọc và điều chỉnh pH tới giá trị pH = 6 - 8, sau đó đo mật độ quang. Dựa vào đồ thị chuẩn tính nồng độ của các mẫu đo.

Trong bảng 2 trình bày kết quả xác định nồng độ axit stypnic trong nước thải nhà máy Z121.

Bảng 2. Nồng độ axit styphnic trong các mẫu nước thải của nhà máy Z121

Mẫu	Nồng độ trung bình axit styphnic (mg/ml)	Sai số (%)	Ghi chú
Mẫu 1	$6,0 \cdot 10^{-3}$	4,36	
Mẫu 2	$2,57 \cdot 10^{-3}$	6,43	
Mẫu 3	$2,55 \cdot 10^{-3}$	6,42	
Mẫu 4	$3,78 \cdot 10^{-3}$	5,30	
Mẫu 5	$3,10 \cdot 10^{-4}$	9,51	

Ghi chú:

Mẫu 1,4: Mẫu lấy tại nơi thải và tại đầu phân xưởng sản xuất

Mẫu 2,3: Mẫu lấy tại ao thải

Mẫu 5: Mẫu lấy tại mương thải cách hàng rào nhà máy 500 m

IV. KẾT LUẬN

- ◆ Đã tiến hành nghiên cứu các đặc trưng quang phổ hấp thụ của axit styphnic, xác định các cực đại hấp thụ, hệ số hấp thụ phân tử của axit styphnic.
- ◆ Xác định sự phụ thuộc đặc trưng quang phổ vào giá trị pH, sự phụ thuộc mật độ quang vào nồng độ tuyến tính trong khoảng $0 - 5 \cdot 10^{-2}$ mg/ml.
- ◆ Tiến hành xác định nồng độ axit styphnic trong một số mẫu nước thải của nhà máy Z121 với sai số tương đối từ 4,36 - 9,51 %.
- ◆ Phương pháp trắc quang là phương pháp nhanh, nhạy có độ chính xác cao, có đủ khả năng phục vụ cho công tác quan trắc kiểm soát môi trường và kiểm tra quá trình xử lý axit styphnic trong nước thải.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1/ Korenman I.M., Phân tích trắc quang - Những phương pháp phân tích các hợp chất hữu cơ (tiếng Nga). NXB. M"Hoá học", 1970.

2/ Baierman K., Xác định lượng vết các chất hữu cơ (tiếng Nga). NXB "Mir", 1987.

ABSTRACT

STUDY ON ANALYSIS OF STYPHNIC ACID IN MILITARY INDUSTRIAL WASTEWATER BY SPECTROPHOTOMETRY

- The study of character spectrabsorption of styphnic acid, the determination of absorption maximum (λ_{max}) and absorption molecular coefficient (ϵ_{max}) of styphnic acid and the determination of dependence of spectral character on the value pH are presented. The linear dependence of light density on concentrations is determinated in internal $0 \div 5 \cdot 10^{-2}$ mg/ml.

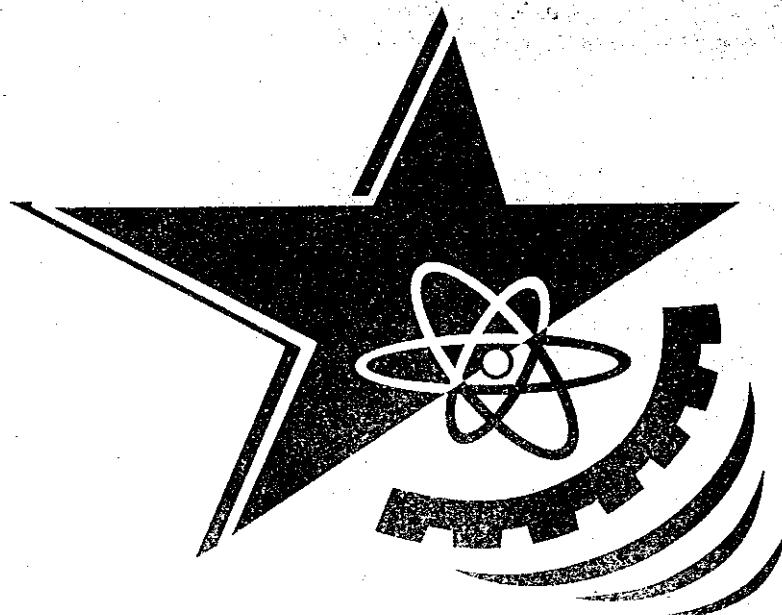
-The concentration of styphnic acid in wastewater is determined with relative errors $4,36 \div 9,51$ %

Nhận bài ngày 15 tháng 9 năm 2002

Nhận lại sau khi sửa ngày 14 tháng 2 năm 2003

Địa chỉ: Phân viện CNM-BVMT, Trung tâm KHKT&CNQS

**TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ
HỘI NGHỊ KHOA HỌC NĂM 2003**



**TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT
VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ**

**TUYỂN TẬP
CÁC BÁO CÁO KHOA HỌC**

Hà Nội, tháng 4 năm 2003

Hội nghị khoa học Trung tâm KHKT&CNQS năm 2003

51	Hệ kính ngắm và định vị tên lửa trong tổ hợp tên lửa chống tăng 9K11M(FAGOT)	274
52	Tổng hợp hệ bám cự ly ứng dụng kỹ thuật số trong hệ toạ độ dài điều khiển tên lửa phòng không	283
53	Nghiên cứu giải pháp kỹ thuật mở bến vượt sông dã chiến trong chiến tranh công nghệ cao	289
54	Một số kết quả nghiên cứu về máy tự động của pháo cao xạ 23mm	297
55	Nghiên cứu thiết kế đạn tạo hình phóng chùm	305
56	Khảo sát ảnh hưởng của lượng nhiên liệu còn lại trong thùng đến độ dự trữ ổn định tĩnh của khí cụ bay đạn đạo	312
57	Ngòi nổ hẹn giờ linh hoạt cơ điện cho tên lửa cỡ nhỏ	316
58	Một số kết quả nghiên cứu, thiết kế, chế thử cối tầm xa	322
	Hoá học- Vật liệu- Môi trường	330
59	Nghiên cứu bước đầu về quy luật vận chuyển các chất phóng xạ trong môi trường	332
60	Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát POLYANILIN	339
61	Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thụ bức xạ radia	345
62	Nghiên cứu công nghệ tái sử dụng một số chất thải nhiễm dầu của các cở sở trong và ngoài quân đội	350
63	Ứng dụng công nghệ đốt nhiệt phân để xử lý số chất thải nguy hại của các cở sở trong và ngoài quân đội	358
64	Nghiên cứu khả năng ứng dụng của vải tẩm chất hấp thụ- tiêu độc dùng làm quần áo phòng da	363
65	Vật liệu từ- Điện trở không lõi hệ Co-Cu chế tạo bằng phương pháp nguội nhanh	368
66	Tái sử dụng nước thải và sản xuất sạch hơn áp dụng cho ngành sản xuất giấy từ nguyên liệu giấy đã qua sử dụng	373
67	Một số kết quả nghiên cứu ban đầu về loại cao su mới BUTADIEN ACRYLONITRIL HYROGEN hoá và khả năng ứng dụng	380
68	ASEN trong nước uống và phương pháp xử lý	385
69	Ứng dụng các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại trong quan trắc môi trường quân sự và trong công nghệ xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng	391
70	Nghiên cứu chế tạo dầu THL-1 tương đương dầu thuỷ lực MGE-10A	396
71	Nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến tạo màng Crômát hoá trên hợp kim Latong vỏ đạn	402
72	Hệ số phát thải khí nhà kính của các bãi chôn lấp rác thải sinh hoạt TP.Hồ Chí Minh	407
73	Nghiên cứu sử dụng vi sinh vật để xử lý nước thải chứa 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) trong quá trình sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ	414
74	Nhuộm màu điện hoá màng nhôm oxit anot hoá bằng dòng xung	419
75	Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu Poliuretan bối chống cháy , cách điện cho tên lửa A72	423

II. ỨNG DỤNG CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HÓA LÝ HIỆN ĐẠI ĐỂ QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG QUÂN SỰ

1.1. Các thiết bị, máy móc:

Để phục vụ quan trắc môi trường quân sự đã sử dụng các trang thiết bị sau:

- Máy sắc ký lỏng cao áp HP 1100 (Mỹ) trang bị detector Diode Array khoảng bước sóng đo $\lambda = 190 - 900$ nm.
- Máy sắc ký khí Agilent 6890N (Mỹ) trang bị detector FID và μ ECD.
- Máy hấp thụ nguyên tử Shimadzu AA 6601F (Nhật).
- Máy quang phổ trắc quang Agilent 8453 (Mỹ) trang bị detector Diode Array khoảng bước sóng đo $\lambda = 190 - 1100$ nm.

1.2. Ứng dụng các phương pháp hóa lý hiện đại để quan trắc nước thải

Nước thải của nhà máy sản xuất thuốc phóng Z192 đã được phân tích bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp (HPLC) và phương pháp sắc ký khí (GC) [1, 3]. Nước thải của nhà máy gồm có các thành phần ô nhiễm sau: nitroxenlulo (NC), nitroglycerin (NG), centralit 2 (cent 2), 2,4 - dinitrotoluen (2,4 - DNT), etylaxetat và muối nitrat (NO_3^-).

Thành phần nước thải của X264, Z115, Z121 và Z131, những cơ sở thu hồi, già công và chế biến thuốc nổ TNT đã được phân tích bằng HPLC [2,3,6]. Nước thải của các cơ sở trên chủ yếu chứa TNT, ngoài ra còn chứa các sản phẩm phân hủy của TNT như 2,4 - DNT, 2,6 - DNT và các hợp chất NO_3^- . Nước thải của phân xưởng sản xuất chất nổ (Z121) cũng đã được xác định bằng HPLC và phương pháp hấp thụ nguyên tử. Nước thải tại phân xưởng này chứa các hợp chất của axit stypnic, ion Pb^{2+} , hydrazin sunfat, NO_3^- [1].

Trong công nghiệp quốc phòng có một số nhà máy chuyên sửa chữa trung đại từ các loại xe máy đặc chủng như Z551, Z157, Z153... Các chất thải đặc trưng của các cơ sở này là dầu, mỡ và nước thải chứa dầu mỡ. Thành phần và nồng độ dầu trong nước thải của chúng cũng đã được xác định bằng phương pháp sắc ký khí [1].

Nồng độ các chất ô nhiễm tại các cơ sở nhà máy quốc phòng được xác định bằng các phương pháp hóa lý hiện đại được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Nồng độ của một số chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp quốc phòng

TT	Các chất ô nhiễm	Nồng độ, mg/l	Phương pháp phân tích
1	Nitroglycerin (phân xưởng TP hình lá)	206,68	HPLC
2	Nitroglycerin (phân xưởng TP hình ống)	182,56	HPLC
3	Nitroglycerin (phân xưởng TP hình cầu)	193,49	HPLC
4	Etylaxetat	9,18	Sắc ký khí
5	2,4,6-Trinitrotoluen	112,06	HPLC
6	Axit stypnic	75,50	HPLC, trắc quang
7	Chì	2,93	Hấp thụ nguyên tử
8	Dầu	4,62	Sắc ký khí

ỨNG DỤNG CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ LÝ HIỆN ĐẠI TRONG QUAN TRẮC MÔI TRƯỜNG QUÂN SỰ VÀ TRONG CÔNG NGHỆ XỬ LÝ CÁC CHẤT THẢI QUỐC PHÒNG ĐẶC CHỦNG

NGUYỄN VĂN ĐẠT*, ĐỖ NGỌC KHUÊ*, LÊ THỊ ĐỨC*,
ĐỖ BÌNH MINH*, NGUYỄN QUANG TOẠI**

*Phân viện CNM – BVMT, Trung tâm KHKT & CNQS,

** Phòng quản lý MT, Cục KHCN – MT, BQP

Tóm tắt: Bài báo giới thiệu những kết quả nghiên cứu ứng dụng các phương pháp sắc ký lỏng cao áp, sắc ký khí và hấp thụ nguyên tử để quan trắc môi trường của các nhà máy quốc phòng. Đã xác định được nồng độ của nitroglycerin, etylaxetat, 2,4,6-trinitrotoluene, axit stypnic, chì và dầu trong nước thải. Đồng thời cũng trình bày kết quả ứng dụng các phương pháp trên trong quá trình nghiên cứu xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải bằng công nghệ điện hoá và công nghệ sinh học.

I. MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp quốc phòng, công nghiệp sản xuất gia công, thu hồi thuốc nổ, thuốc phóng có vị trí rất quan trọng, nó tạo nên những thành phần không thể thiếu trong trang bị, vũ khí của quân đội. Trong quá trình sản xuất, gia công chế biến thuốc phóng và các vật liệu nổ, ngành công nghiệp này tạo ra một lượng lớn các chất thải nguy hại. Các chất thải bao gồm các loại hợp chất nitro thơm như: 2,4,6 - trinitrotoluene (TNT), 2,4-dinitrotoluene (2,4- DNT), axit stypnic, chì stypnat, các hợp chất amin thơm như diphenylamin (DPA), 2-nitrodiphenylamin (2NO₂DPA). Ngoài ra chất thải còn bao gồm các chất khác như etylphthalat, butylphthalat, nitroglycerin, chì azotua, thủy ngân fuminat...

Các chất thải đã và đang gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường sống gồm đất, nước và không khí của các cơ sở sản xuất, gây ảnh hưởng xấu tới đời sống, sức khoẻ của người và sinh vật. Các chất thải trên đã được nghiên cứu xử lý bằng nhiều phương pháp khác nhau, trong số đó phương pháp phân hủy điện hoá và phân hủy sinh học được coi là những phương pháp hiệu quả, triệt để và có nhiều triển vọng [4,6]. Để phục vụ quá trình kiểm soát ô nhiễm do các chất thải gây nên và quá trình xử lý cần có những kỹ thuật phân tích hiện đại, chính xác, đủ nhạy và đặc trưng cho phép xác định thành phần và nồng độ các chất ô nhiễm trong môi trường, theo dõi quá trình nghiên cứu xử lý các chất thải và đánh giá hiệu quả xử lý của các phương pháp khác nhau. Các kỹ thuật phân tích trên có thể thực hiện nhờ các phương pháp phân tích tiên tiến với các thiết bị hiện đại như các máy hấp thụ nguyên tử, máy sắc ký lỏng cao áp và sắc ký khí với các detector và cột tách chuyên dụng.

Dưới đây sẽ trình bày một số kết quả ứng dụng các phương pháp phân tích hóa lý hiện đại trong quan trắc môi trường quân sự và trong các công nghệ xử lý các chất thải quốc phòng độc hại.

III. ỨNG DỤNG CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH HOÁ LÝ HIỆN ĐẠI TRONG CÔNG NGHỆ XỬ LÝ CÁC CHẤT THẢI QUỐC PHÒNG ĐẶC CHỈNG

Các phương pháp phân tích hoá lý hiện đại được áp dụng trong các quá trình xử lý chất thải quốc phòng đặc chủng bằng công nghệ điện hoá và công nghệ sinh học để theo dõi quá trình thay đổi nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, sự hình thành các sản phẩm trung gian và sản phẩm phân hủy và cuối cùng là xác định, đánh giá hiệu suất của các quá trình công nghệ xử lý trên. Dưới đây là một số kết quả ứng dụng các phương pháp phân tích hoá lý trong quá trình xử lý chất thải bằng công nghệ điện hoá và công nghệ sinh học.

2.1. Ứng dụng các phương pháp phân tích hoá lý trong công nghệ xử lý chất thải bằng phương pháp điện hoá

TNT, axit styphnic và NG trong các loại nước thải của quá trình thu hồi TNT, nước thải sản xuất chất gợi nổ và nước thải nhà máy sản xuất thuốc phóng đã được nghiên cứu xử lý bằng phương pháp điện hoá. Phương pháp HPLC được sử dụng để khảo sát, xác định các điều kiện tối ưu để phục vụ quá trình xử lý và xác định hiệu suất của quá trình đó.

Điều kiện tối ưu để xử lý NG và TNT là: pH = 12; nồng độ muối NaCl là 3,0 g/l; mật độ dòng là 0,5 A/dm² [1.6].

Điều kiện tối ưu để xử lý Axit styphnic là: pH = 3 - 4; nồng độ muối NaCl là 3,0 g/l; mật độ dòng là 0,5 A/dm² [1.6].

Hiệu suất xử lý ở các thời điểm khác nhau của TNT, NG và axit styphnic cũng được xác định bằng phương pháp HPLC.

Qua các sắc đồ HPLC ta thấy trong quá trình xử lý ngoài các thành phần chính bị phân hủy như TNT, NG các thành phần khác có trong hỗn hợp cũng bị phân hủy như 2,4 -DNT, cent 2. Trong khi nồng độ các chất cần xử lý giảm thì nồng độ sản phẩm phân hủy tăng. Sản phẩm phân hủy được xác định là muối nitrat (NO₃⁻) [2].

Hiệu quả xử lý điện hoá của các chất TNT, NG và axit styphnic ở các thời điểm khác nhau được xác định bằng phương pháp HPLC ngoại chuẩn. Kết quả xác định được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Hiệu quả xử lý điện hoá TNT, NG và axit styphnic

ở các thời điểm khác nhau

Thời gian, (phút)	Hiệu quả xử lý, (%)		
	TNT	NG	Axit styphnic
0	0	0	0
30	77,74	43,31	74,32
60	83,23	59,84	98,15
90	90,49	83,07	99,88

2.2. Ứng dụng phương pháp hoá lý hiện đại trong công nghệ sinh học xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng

Công nghệ sinh học với nhiều ưu thế trong xử lý các chất ô nhiễm đã được nghiên cứu và triển khai áp dụng để xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng [4]. Trong quá trình nghiên cứu xử lý TNT, 2,4 - DNT, axit styphnic và dầu trong nước thải bằng phương pháp vi sinh đã sử dụng các phương pháp HPLC và GC để theo dõi quá trình xử

lý, xác định các sản phẩm trung gian, sản phẩm phân hủy và hiệu quả của quá trình phân hủy [7].

Hiệu quả của quá trình xử lý bằng công nghệ sinh học của các chất TNT, 2,4 - DNT, axit styphnic và dầu thải được xác định và trình bày ở bảng 3.

Bảng 3. Hiệu quả xử lý sinh học của một số chất thải ở các thời điểm khác nhau

Thời gian, giờ	Hiệu quả xử lý, %				
	TNT	2,4 - DNT	Axit styphnic	Dầu thải	
				1	2
0	0	0	0	0	0
24	12,82	43,37	17,24	--	--
48	68,07	51,16	30,01	--	--
72	83,22	54,41	36,36	--	--
96	88,98	67,86	65,40	--	--
120			86,42	--	--
144			89,48	--	--
168			94,26	57,28	72,81

Qua kết quả ở bảng 3 thấy rằng các chất ô nhiễm trong nước thải nhà máy sản xuất thuốc phóng và vật liệu nổ như TNT, 2,4 - DNT, axit styphnic và dầu thải trong nhà máy sản xuất xe máy quân sự đều có thể xử lý bằng công nghệ sinh học. Hiệu quả xử lý sau 4 ngày đạt từ 57,28 - 94,26%.

IV. KẾT LUẬN

- Các phương pháp phân tích hoá lý với các thiết bị hiện đại có độ chính xác, độ nhạy, độ chọn lọc cao có thể đáp ứng tất cả các yêu cầu quan trắc môi trường và phục vụ đắc lực các quá trình xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng.

- Đã ứng dụng các phương pháp hoá lý hiện đại xác định thành phần nước thải của các nhà máy sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ bao gồm: NG, NC, Cent2, DNT, TNT và axit styphnic.

Đã ứng dụng các phương pháp sắc ký để theo dõi sự biến đổi thành phần các chất thải, phát hiện các sản phẩm được tạo nên trong quá trình xử lý TNT, NG, axit styphnic bằng phương pháp điện hoá và sinh học. Đã xác định hiệu suất của các quá trình xử lý trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Đạt, Đỗ Bình Minh, Phạm Hoài Nam, Nguyễn Việt Hoa. Ứng dụng các kỹ thuật phân tích hiện đại để điều tra hiện trạng và đánh giá hiệu quả xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng bằng phương pháp sinh học. Đề tài nhánh thuộc Đề tài Nhà nước KC-04-10, 2001 - 2004.

2. Nguyễn Văn Đạt, Nguyễn Quang Toại. Nghiên cứu phân tích thành phần nước thải của phân xưởng sản xuất thuốc phóng hình lá bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp. Chuyên san NCKHKTQS, số 27, 12 - 1998.
3. Nguyễn Thanh Hương, Nguyễn Quang Toại, Nguyễn Văn Đạt. Nghiên cứu xác định thành phần và nồng độ nước thải tại các nhà máy sử dụng TNT bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp. Chuyên san NCKHKTQS, số 30, 9 - 1999.
4. Lê Thị Đức và cộng sự. Phân lập và tuyển chọn các chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy 2,4,6 - trinitrotoluene. Tạp chí Sinh học, số 3, trang 43 - 45, 9 - 2001.
5. Phyllis R.B. High Pressure Liquid Chromatography Biochemical and Biomedical Applications. Academic Press, 1973.
6. Nguyễn Văn Đạt và cộng sự. Nghiên cứu xử lý TNT trong nước thải tại các cơ sở sửa chữa đạn bằng phương pháp điện hoá. Đề tài cấp Viện KTQS, 1995.
7. Lê Thị Đức và cộng sự. Nghiên cứu áp dụng công nghệ sinh học để xử lý nước thải chứa các chất độc hại là thành phần thuốc phóng, thuốc nổ, thuốc gợi nổ, thuốc nhuộm vũ khí và nhiên liệu tên lửa lỏng. Đề tài nhánh thuộc Đề tài cấp Nhà nước KC -04- 10, 2001 - 2004.

BO QUOC PHONG

TRUNG TAM KHOA HOC KY THUAT VÀ CONG NGHE QUAN SU



TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT
VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

NỘI NGHỊ KHOA HỌC VỀ MÔI TRƯỜNG
LẦN THỨ NHẤT

HUYỀN TẬP
CÁC BÁO CÁO KHOA HỌC

HÀ NỘI - 2004

Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội

ĐỊNH HƯỚNG ĐÀO TẠO VỀ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG CỦA TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ.	71
Nguyễn Trần Lý Phòng Đào tạo - Trung tâm KHKT và CNQS	
PHÁT TRIỂN HỢP TÁC KHOA HỌC TRONG LĨNH VỰC BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG	75
Phạm Sơn Dương Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ Môi trường	

PHẦN HAI
QUAN TRẮC VÀ PHÂN TÍCH MÔI TRƯỜNG

ĐẶC ĐIỂM Ô NHIỄM Ở MỘT SỐ KHÔ TÀNG QUÂN SỰ VÀ CÁC BIỆN PHÁP KHỐNG CHẾ.	81
Nguyễn Văn Đạt, Đỗ Ngọc Khuê, Lê Thị Đức, Đỗ Bình Minh Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ Môi trường	
MỘT SỐ KẾT QUẢ QUAN TRẮC MÙA AXÍT KHU VỰC MIỀN TRUNG VIỆT NAM NĂM 2003.	87
Phạm Hồng Nhật, Nguyễn Lê Ninh và Nguyễn Thị Bích Ngọc Phân viện Nhiệt đới Môi trường Quân sự	
HIỆN TRẠNG Ô NHIỄM NƯỚC CÁC SÔNG HỒ VÀ DỰ BÁO GIA TĂNG TẠI LƯỢNG Ô NHIỄM Ở TP HẢI PHÒNG ĐẾN NĂM 2010.	93
Lê Trình¹, Lê Quốc Hùng², Nguyễn Văn Đạt¹, Đặng Xuân Tập³ 1. Phân viện CNM và BVMT, 2. Viện Hoá học - Viện KHCN VN, 3. TT Quan trắc và Phân tích Môi trường Biển	
NGHIÊN CỨU PHÁT HIỆN BỤI PHÓNG XẠ CHÚA CÁC HẠT NHÂN NĂNG PHÁT BỨC XẠ ALPHA.	100
Kiều Ngọc Bình, Lưu Tam Bát Phân viện Phòng chống vũ khí NBC - Viện HH-VL	
VỀ KHẢ NĂNG XÂY DỰNG MẠNG LƯỚI TRẠM QUAN TRẮC LIÊN TỤC TỰ ĐỘNG CHẤT LƯỢNG NƯỚC.	107
Lê Quốc Hùng, Vũ Thị Thu Hà, Trần Lan Hương Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam	
XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG CÁC ION NITRIT, NITRAT TRONG NƯỚC BẰ MẶT CỦA BÃI BIỂN SẦM SƠN, TỈNH THANH HÓA.	113

ĐẶC ĐIỂM Ô NHIỄM Ở MỘT SỐ KHO TÀNG QUÂN SỰ VÀ CÁC BIỆN PHÁP KHÔNG CHẾ

Nguyễn Văn Đạt, Đỗ Ngọc Khuê, Lê Thị Đức, Đỗ Bình Minh

Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ Môi trường

ABSTRACT:

This paper presents results of environmental monitoring in some minatory bases. The concentrations pollutants in air and in wastewater are determinated. The methods for control and remediation of the pollutants are studied and suggested.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Kho tàng quân sự luôn đóng vai trò quan trọng trong công tác phục vụ chiến đấu và sẵn sàng chiến đấu của Quân đội. Kho tàng là nơi cất giữ tiềm lực, là nguồn sức mạnh vật chất của Quân đội. Duy trì chất lượng cao của kho tàng là một yếu tố cơ bản bảo đảm tính sẵn sàng chiến đấu cao tạo điều kiện cho chiến đấu thắng lợi. Nhận rõ vai trò quan trọng của kho tàng, các cấp lãnh đạo của Quân đội đã thường xuyên chú ý tới công tác sửa chữa, xây dựng và chuẩn hoá các kho tàng. Tuy nhiên do những đặc thù của các loại vật liệu, trang thiết bị quân sự, do sự tác động của các yếu tố môi trường khắc nghiệt do thời gian lưu giữ lâu đã làm cho tuổi thọ của các vật liệu, trang thiết bị ngày càng xuống cấp. Trong quá trình xuống cấp của các vật liệu đã gây nên ô nhiễm tới mọi mặt của môi trường, ảnh hưởng xấu tới chất lượng không khí, chất lượng nước, chất lượng đất trong khu vực.

Trong quá trình điều tra, khảo sát một số kho tàng, có thể phân loại một cách tương đối thành 3 nhóm sau [1, 2]:

- Kho tàng cất giữ các loại thuốc phóng, thuốc nổ
- Kho tàng cất giữ nhiên liệu, xăng, dầu, mỡ
- Kho tàng cất giữ các loại vũ khí và trang bị

Sau đây sẽ trình bày tóm tắt sự ô nhiễm ở các kho trên.

2. ĐẶC ĐIỂM Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG Ở CÁC KHO TÀNG QUÂN SỰ

2.1. Đặc điểm ô nhiễm ở các kho cất giữ các loại thuốc phóng, thuốc nổ và vật liệu nổ

Các kho chứa thuốc phóng trên cơ sở thuốc phóng keo. Sự ô nhiễm của các kho này là do sự phân hủy của thuốc phóng keo gây nên.

2.1.1. Sự ô nhiễm do quá trình phân hủy thuốc phóng

Trong thuốc phóng keo thành phần ít bền nhất là nitroxenlulo (NC) và nitroglycerin (NG). Những chất này là những nitrat este mà bản chất của các nitrat este là kém bền vững.

Nitroglycerin nếu ở trạng thái tinh khiết có độ bền tương đối cao, nhưng trong sản xuất công nghiệp không thể rửa hết vết axit và các tạp chất khác, do đó độ bền của NG

bị ảnh hưởng. NG bắt đầu phân hủy ở 60°C , nhưng nếu sản phẩm không sạch thì nhiệt độ bắt đầu phân hủy sẽ giảm xuống và tốc độ phân hủy sẽ nhanh hơn.

Độ bền của NC dù sản phẩm thật tinh khiết cũng kém so với các loại thuốc nổ thứ cấp khác, ngay ở nhiệt độ thường NG đã tự bắt đầu phân hủy. Độ ẩm, nhiệt độ và axit làm giảm đáng kể độ bền của NG.

Trong các phân tử của NG và NG, liên kết của nhóm nitrat là yếu nhất nên phản ứng phân huỷ đầu tiên là sự tách nhóm NO_2 ra khỏi phân tử NG hoặc NG. Phản ứng này thu nhiệt nên nhiệt độ càng cao thì nhóm NO_2 tách càng dễ. Phản ứng tiếp theo là sự tác động của NO_2 vào các phân tử NG hoặc NG. Phản ứng tạo ra nhiều sản phẩm hơi dạng khí. Bằng phương pháp phổ và các phương pháp phân tích hiện đại đã xác định được các hợp chất đó là: CO , CO_2 , N_2 , NO , NO_2 , NO_x và H_2O .

Nhóm NO_2 có tính ô nhiễm nên tăng tốc độ phân huỷ. Phản ứng phân huỷ sinh ra nhiệt. Nếu nhiệt lượng sinh ra không kịp thoát ra ngoài thì nhiệt độ của thuốc phóng tăng dần đến mức thuốc phêng có thể tự bốc cháy[3-5].

2.1.2. Sự ô nhiễm do quá trình phân huỷ thuốc nổ

Thuốc nổ bao gồm hai loại: thuốc nổ sơ cấp và thuốc nổ thứ cấp. Trong các kho đều có các loại thuốc nổ trên, tuy nhiên sự ô nhiễm chủ yếu do TNT gây nên, vì TNT trong kho có khối lượng lớn và dễ bị phân huỷ hơn. Ô nhiễm TNT trong kho chủ yếu do bụi và hơi gây nên.

2.1.3. Phương pháp quan trắc và phân tích nồng độ chất ô nhiễm

Để tiến hành quan trắc, phân tích xác định nồng độ các chất ô nhiễm, sử dụng máy phát hiện các loại khí; $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{NO}_x$ và SO_2 của hãng TESTO (Đức).

Xác định TNT trong không khí, tiến hành lấy mẫu bằng cách hấp thụ hơi, bụi TNT trong dung dịch axeton: rượu: nước tỷ lệ 20: 30: 50 theo thể tích. Sau đó xác định bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp trên máy HP 1100 (Mỹ).

Xác định nồng độ TNT trong nước thải bằng phương pháp sắc ký lỏng cao áp.

Kết quả xác định hiện trạng không khí trong một số kho được trình bày ở *Bảng 1*.

*Bảng 1. Hiện trạng chất lượng không khí trung bình
tại một số kho cất giữ thuốc phóng thuốc nổ*

Các nguồn gây ô nhiễm	Nồng độ chất ô nhiễm				
	$\text{CO}, \text{mg}/\text{m}^3$	$\text{CO}_2, \%$	$\text{NO}_2, \text{mg}/\text{m}^3$	$\text{NO}_x, \text{mg}/\text{m}^3$	TNT, mg/m^3
Kho thuốc phóng	3	0,085-0,095	2,5	1,5	-
Kho thuốc nổ	2	0,085	0,02	0,3	0,25
TCCP	5	0,1	0,1	-	0,5

Qua các kết quả của *Bảng 1* thấy rằng ở các kho thuốc phóng do sự phân huỷ của NC và NG nên nồng độ các loại khí NO, NO_2 , NO_x luôn luôn cao hơn ở các kho chứa thuốc nổ, ở các kho chứa thuốc nổ ngoài các khí ô nhiễm trên còn có hơi TNT trong không khí.

2.2. Đặc điểm ô nhiễm ở các kho chứa vũ khí trang bị

Ở các kho cất giữ vũ khí và trang bị, các loại vũ khí, trang bị thường được bảo quản bằng dầu mỡ và định kỳ bảo quản bảo dưỡng lại. Các tác nhân gây ô nhiễm ở các kho này là do xăng, dầu, mỡ bay hơi, phân huỷ tạo nên hơi xăng dầu và các sản phẩm phân huỷ. Bên cạnh việc loại bỏ dầu mỡ cũ, bảo quản bằng dầu mỡ mới, trong quá trình bảo quản sửa chữa, các kho này còn sử dụng công nghệ nhuộm đen và phốt phát hoá. Vì vậy trong nước thải các kho này ngoài chứa hàm lượng dầu mỡ cao còn chứa các ion NO_2^- , NO_3^- , và PO_4^{3-} với hàm lượng cao hơn tiêu chuẩn cho phép.

2.3. Đặc điểm ô nhiễm ở các kho xăng, dầu, mỡ

Ở các kho xăng, dầu, mỡ, ô nhiễm chủ yếu do hơi xăng, dầu và các loại mỡ tạo nên.

Thành phần và nồng độ ô nhiễm xăng, dầu, mỡ được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên máy Agilent 6890 N với detector ion hoá ngọn lửa và bằng phương pháp trọng lượng.

Qua đánh giá thấy rằng, nồng độ hơi xăng dầu trong không khí ở những nơi xuất, nhập xăng vượt quá $1,5 \text{ mg/m}^3$ (TCVN 5938:1995). Hàm lượng dầu khoáng trong nước lớn hơn 2mg/L (TCVN 5945:1995).

3. CÁC BIỆN PHÁP KHỐNG CHẾ Ô NHIỄM VÀ GIẢM THIỂU Ô NHIỄM TRONG CÁC KHO TÀNG QUÂN SỰ

Dựa trên kết quả khảo sát đánh giá thực trạng ô nhiễm môi trường tại các kho tàng chúng tôi đề xuất một số giải pháp khống chế và giảm thiểu ô nhiễm môi trường như sau:

3.1 Các biện pháp khống chế và giảm thiểu ô nhiễm do khí thải

- Tạo sự thông thoáng cho các nhà kho để tránh sự tích tụ cục bộ hơi khí độc do sự phân huỷ của thuốc phóng, thuốc nổ làm ảnh hưởng tới sức khoẻ công nhân và tác dụng xấu tới quá trình bảo quản. Các nhà kho cần phải được làm thông thoáng, các kho phải được sắp xếp sao cho có sự thông gió tự nhiên trong kho

- Nhà kho phải có trần chống nóng để hạn chế sự tăng nhiệt độ nhằm giảm tốc độ phân huỷ của thuốc phóng, thuốc nổ. Cần phải lắp đặt tại các nhà kho những thiết bị thông gió cường bức. Một trong những giải pháp rẻ tiền và an toàn là lắp đặt các quả cầu thông gió.

- Trồng cây xanh quanh kho. Cây xanh không những hạn chế được bụi, ồn làm giảm nhiệt độ so với mặt đất từ $3 \div 5^\circ\text{C}$, mà còn có khả năng giảm ô nhiễm khí độc trong môi trường từ $10 \div 35\%$ [6]. Tại một số nhà kho đã trồng cây keo lá tràm, cây sinh trưởng và phát triển rất tốt, có thể loại cây này đã thích nghi trong điều kiện có các khí độc CO , CO_2 , NO , NO_2 và TNT.

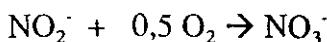
- Tại những kho có xưởng sửa chữa vũ khí, thiết bị, có sự ô nhiễm hơi xăng, dầu, SO_2 v.v...cần phải có quạt hút và thiết bị xử lý hơi khí độc một cách triệt để.

3.2. Các biện pháp khống chế và giảm thiểu ô nhiễm do nước thải

3.2.1. Phương pháp xử lý nước thải quá trình nhuộm đen

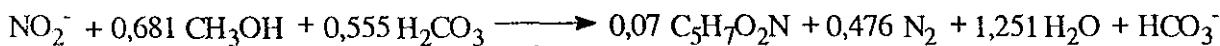
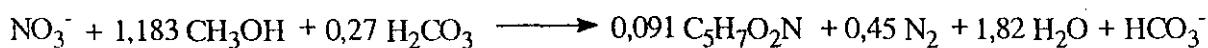
Nước thải ở khu vực nhuộm đen có các thông số đặc trưng là giá trị pH rất cao ($\text{pH} > 10$), hàm lượng muối NO_2^- và NO_3^- lớn. Quy trình xử lý nguồn nước thải này dựa trên nguyên lý phương pháp sinh học gồm 2 giai đoạn sau:

- Giai đoạn 1: oxy hoá NO_2^- thành NO_3^- do tác dụng của vi khuẩn nitrat

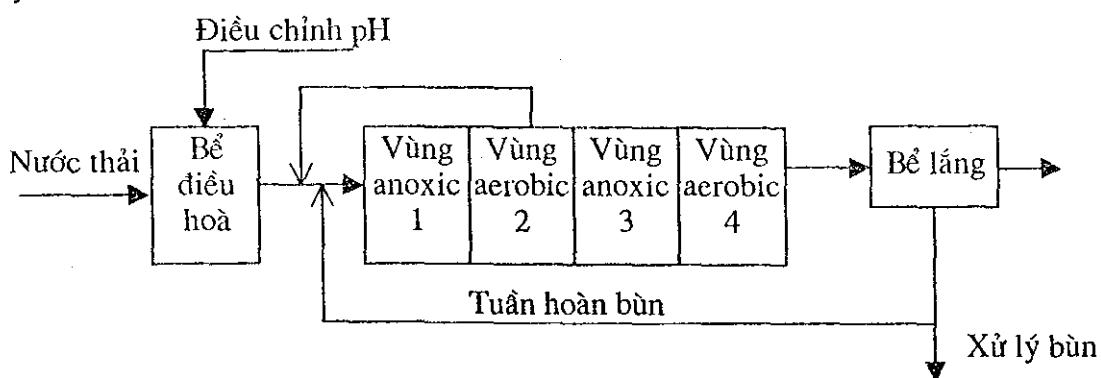


- Giai đoạn 2: Khử NO_3^- bằng phương pháp sinh học. Quá trình khử sinh học NO_3^- thành khí N_2 diễn ra trong môi trường kỵ khí, NO_3^- đóng vai trò nhận electron. Trong thực tế xử lý nước thải, NO_3^- thường được khử trong điều kiện thiếu oxy (anoxic process) tức là không cấp oxy từ bên ngoài vào. Vì khuẩn thu năng lượng để tăng trưởng từ quá trình chuyển hóa NO_3^- thành khí N_2 và cần có nguồn cacbon để tổng hợp tế bào. Do đó khi khử NO_3^- bằng công đoạn riêng, sau các công đoạn khử BOD và nitrat hoá, hoặc khi xử lý nước thải công nghiệp có hàm lượng NO_2^- , NO_3^- cao mà thiếu các hợp chất hữu cơ chứa cacbon thì phải thêm các hợp chất chứa cacbon vào nước thải (ví dụ như CH_3OH) để vi khuẩn thu nhận làm nguồn tổng hợp tế bào.

Quá trình khử nitơ có thể miêu tả bằng các phản ứng sau:



Trong thực tế xử lý nước thải người ta ít khi áp dụng quy trình khử NO_3^- riêng biệt mà thường thiết kế các công trình xử lý tổng hợp để khử BOD, nitrat hoá NO_2^- và khử NO_3^- . Làm như vậy sẽ tận dụng được lượng cacbon khi khử BOD mà không cần phải cấp từ ngoài vào khi khử NO_3^- . Sơ đồ quá trình xử lý kết hợp khử BOD, NO_2^- và NO_3^- được trình bày trên *Hình 1*.



3.2.2. Phương pháp xử lý nước thải chứa dầu mỡ

Để xử lý nước thải chứa dầu, mỡ đạt hàm lượng dầu khoáng nhỏ hơn 1mg/L (TCVN 5944:1995, loại B) cần phải xử lý nước thải chứa dầu theo sơ đồ *Hình 2*. Quá trình xử lý gồm 2 bước sau:

1) Xử lý cơ học

Trong công đoạn này nước thải chứa dầu mỡ để lắng sau đó tách các phần dầu mỡ nổi trên bể mặt.

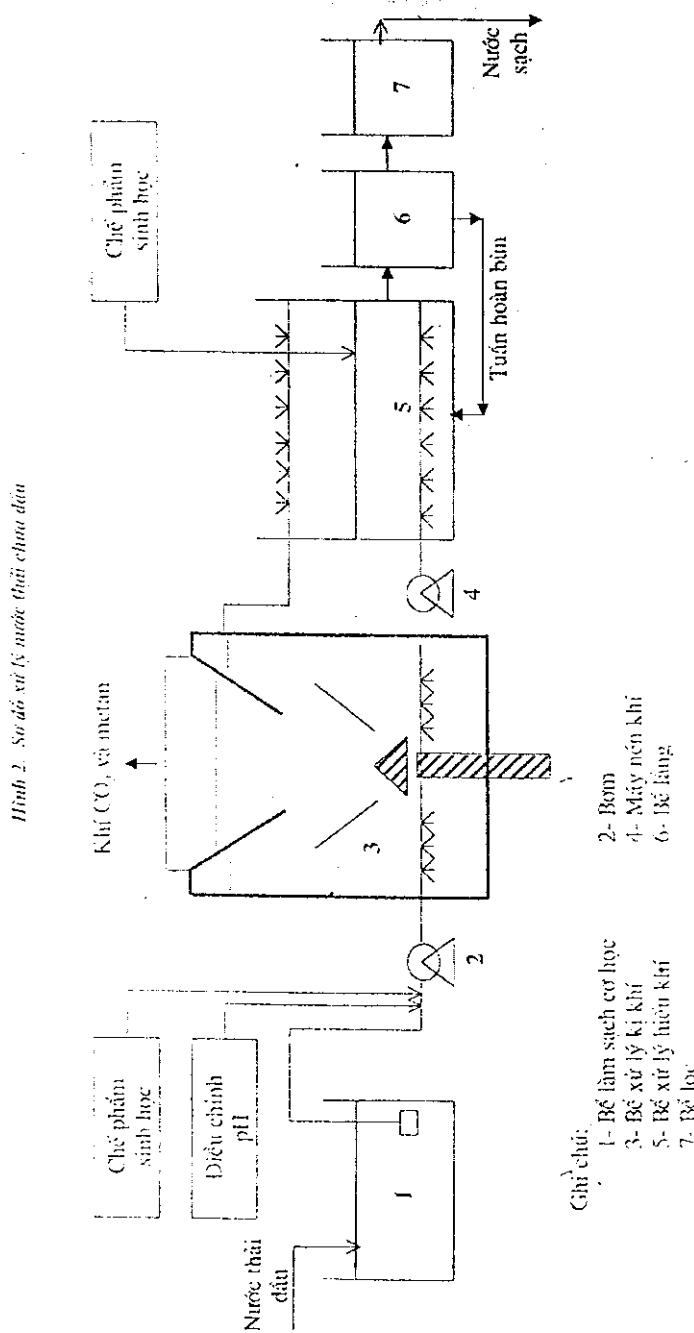
2) Xử lý bằng phương pháp sinh học

Quá trình xử lý sinh học qua 2 giai đoạn, giai đoạn xử lý kị khí và giai đoạn xử lý hiếu khí

- Giai đoạn xử lý kị khí: nước thải sau khi xử lý cơ học được chuyển đến bể xử lý kị khí theo nguyên lý xử lý dòng ngược qua lớp bùn kị khí UASB. Tại đây dầu mỡ được

phân huỷ phân lớn tạo thành khí CO_2 và metan qua ống thu thoát ra ngoài. Một phần nhỏ dầu chưa phân huỷ hết sẽ được chuyển qua bể xử lý hiếu khí. Tại công đoạn này bể được bổ xung các chế phẩm vi sinh và được cung cấp oxy qua bơm sục khí. Sau khi xử lý tại bể hiếu khí nước thải được dẫn đến bể lắng và lọc.

Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải dầu được trình bày trên *Hình 2*.



4. KẾT LUẬN

Qua kết quả khảo sát môi trường ở một số kho có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Tất cả các kho ở các mức độ khác nhau đều là các nguồn phát sinh các chất thải gây ô nhiễm môi trường.
2. Các kho thuốc pháo, thuốc nổ có các chất ô nhiễm là: CO, CO₂, NO, NO₂, NO_x, SO₂ và TNT do sự phân huỷ của thuốc pháo, thuốc nổ gây nên.
3. Các kho vũ khí, xăng, dầu có các chất ô nhiễm là hơi xăng, dầu CO, CO₂, SO₂. Trong nước thải có chứa hàm lượng kiềm NO₂, NO₃, PO₄³⁻ và hàm lượng dầu khoáng cao.
4. Để tăng cường chất lượng bảo quản, kéo dài tuổi thọ vật liệu, vũ khí, trang bị và bảo đảm sức khoẻ cho bộ đội, cần phải tiến hành các biện pháp xử lý khí thải, nước thải một cách đồng bộ, khoa học và triệt để.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ĐTM của các kho Tổng cục Kỹ thuật. Phân viện CNM-BVMT, 12-2003.
2. ĐTM của Công ty Xăng dầu Quân đội - Tổng cục Hậu cần. Phân viện CNM-BVMT, 9-2002.
3. Seymour M. Kaye. Encyclopedia of Explosives and Related Items. Vol 9, p. T332 - T345.
4. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự. Nghiên cứu áp dụng các phương pháp phân tích sắc ký hiện đại để phân tích và kiểm nghiệm thuốc pháo, thuốc nổ. Báo cáo khoa học đề tài cấp Bộ quốc phòng, 4-1998.
5. Nguyễn Văn Đạt và cộng sự. Nghiên cứu ứng dụng các kỹ thuật phân tích hoá lý hiện đại để xây dựng phương pháp phân tích đánh giá chất lượng thuốc pháo hệ hai. Báo cáo khoa học đề tài cấp Tổng cục Kỹ thuật, 8-2002.
6. Phạm Ngọc Đăng. Môi trường không khí. NXB Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, 2003.