

CHƯƠNG 4

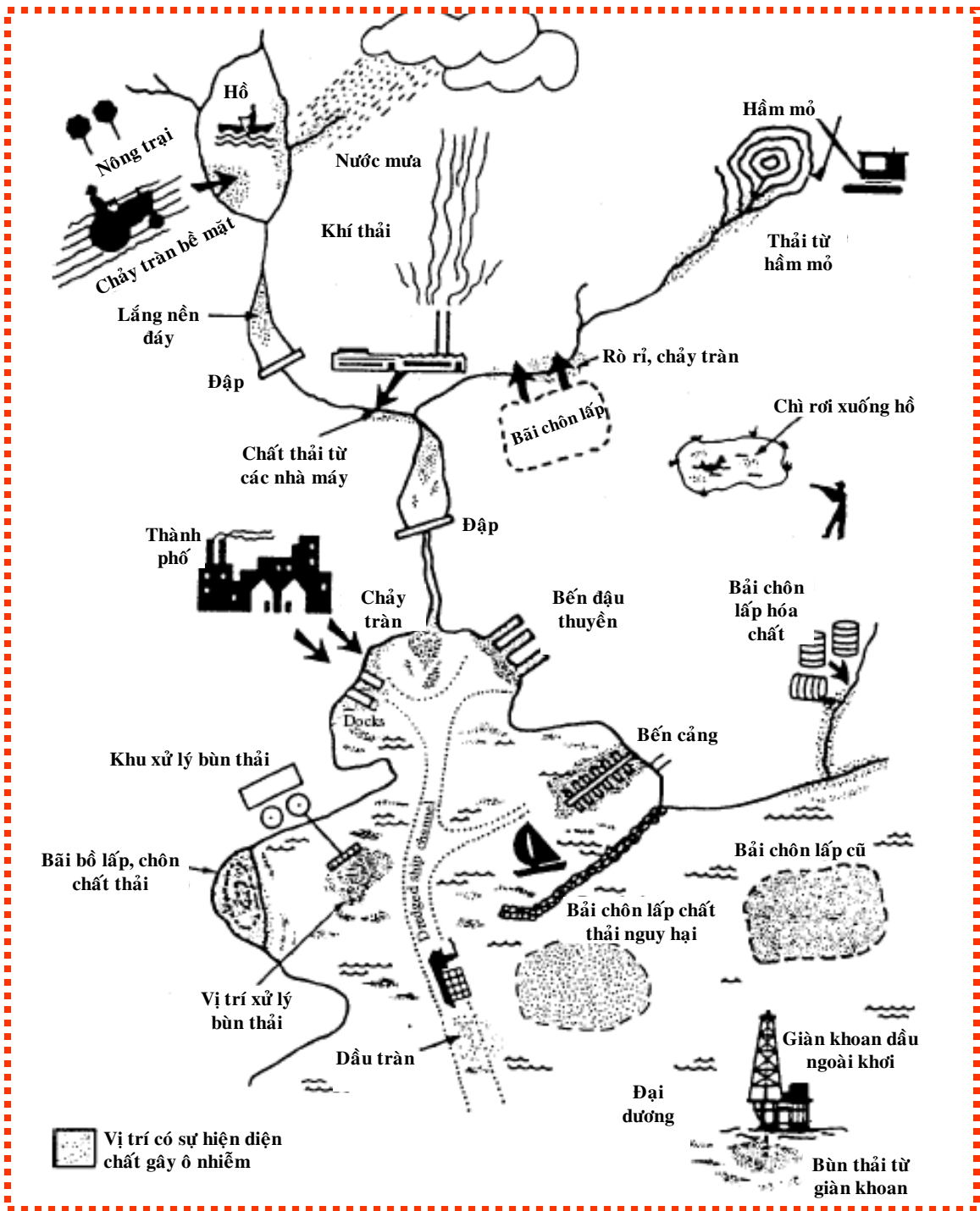
XỬ LÝ SINH HỌC CHẤT THẢI

TS. Lê Quốc Tuấn
Khoa Môi trường và Tài nguyên
Đại học Nông Lâm TP. Hồ Chí Minh

Giới thiệu chung

- ❖ Chất gây ô nhiễm môi trường có nguồn gốc khác nhau.
- ❖ Có thể tìm thấy ở các môi trường: biển, cửa sông, hồ, đất.
- ❖ Việc loại thải các chất gây ô nhiễm từ những vùng đã bị ô nhiễm được gọi là “Sửa chữa sinh học” (Bioremediation).
- ❖ Sửa chữa sinh học được thực hiện bởi các vi sinh vật và hoạt động của chúng.
- ❖ Việc sửa chữa sinh học có thể được tăng cường qua quá trình cung cấp chất dinh dưỡng cho VSV hoặc tăng cường quần số lượng vi sinh vật tại vùng cần xử lý.

Nguồn gốc của chất thải đi vào trong môi trường



Chất gây ô nhiễm môi trường

❖ Vô cơ

- ❖ *Kim loại: Cd, Hg, Ag, Co, Pb, Cu, Cr, Fe*
- ❖ *Chất phóng xạ, nitrate, nitrite, phosphate, Cyanide*

❖ Hữu cơ

- ❖ *Phân hủy sinh học: nước thải, bùn thải, chất thải nông nghiệp và chế biến*
- ❖ *Chất thải hóa dầu: dầu, diesel, BTEX*
- ❖ *Chất thải tổng hợp: thuốc trừ sâu, diệt cỏ, HCHC có halogen, hydrocarbon mạch vòng*

❖ Sinh học: các mầm bệnh (vi khuẩn, virus)

❖ Khí

- ❖ *Khí: SO₂, CO₂, NO_x, methane*
- ❖ *Các hợp chất hữu cơ bay hơi, CFC, hạt bụi*

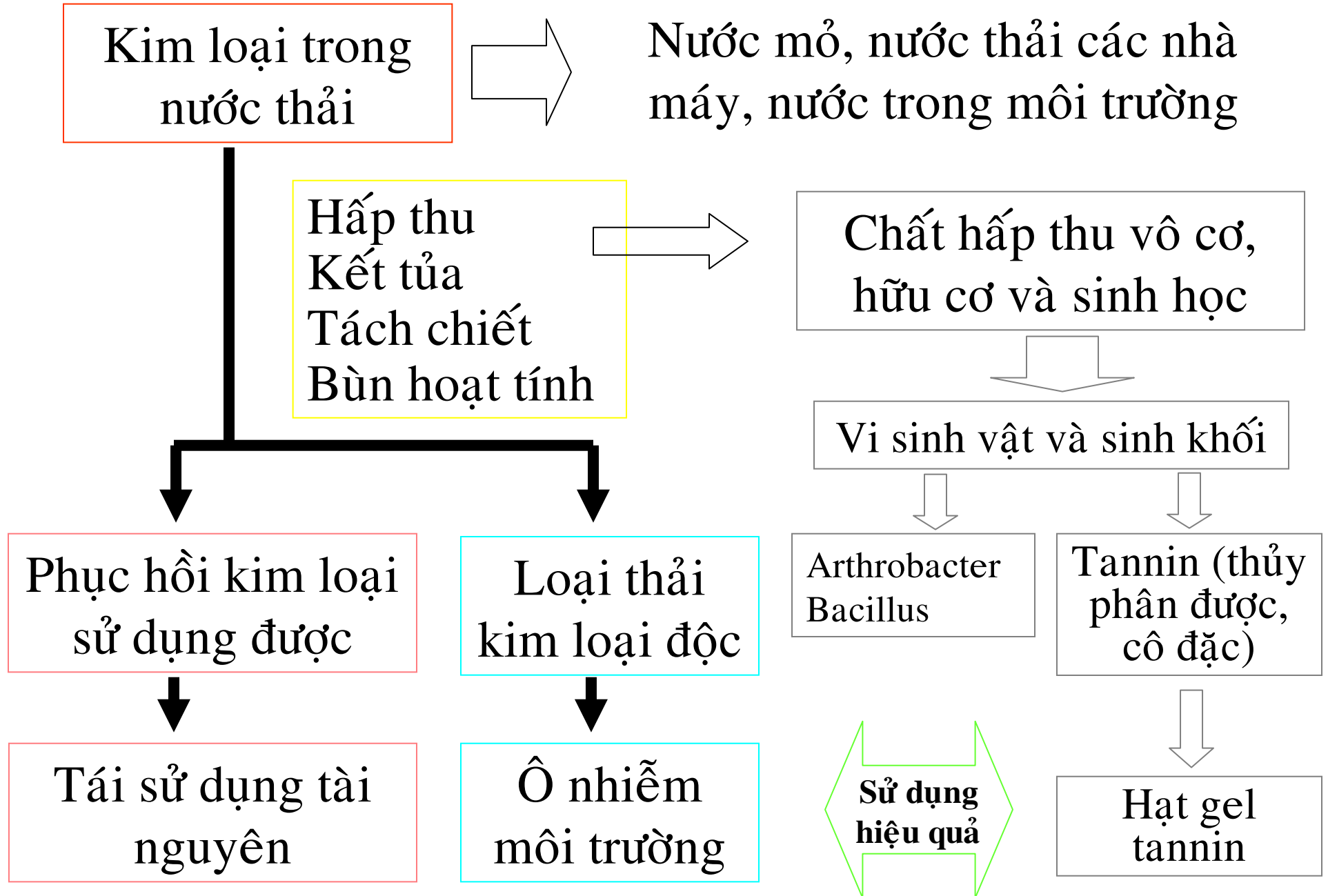
Chất thải vô cơ

- ❖ Kim loại và các hợp chất vô cơ khác thải vào môi trường từ các hoạt động khai thác mỏ, luyện kim, chế tạo pin, trồng trọt
- ❖ Nhiều kim loại là cần thiết cho sinh vật nhưng với nồng độ cao thì có thể trở nên độc
- ❖ Kim loại được hấp thu và tích lũy trong chuỗi thức ăn sinh thái với nồng độ cao trong quá trình phát tán sinh học
- ❖ Kim loại không thể bị phân hủy bởi các quá trình hóa học hoặc sinh học, do đó việc xử lý kim loại phải là quá trình tập trung (*ngăn cản quá trình phát tán*), đóng gói hoặc tái chế

Nguồn gốc và ảnh hưởng của các chất gây ô nhiễm

Chất thải vô cơ	Nguồn gốc	Ảnh hưởng
Arsenic	Luyện kim, thuốc trừ sâu	Độc
Bụi amian	Sơn nhà, quét vôi	Ung thư phổi
Cadmium	Sản xuất pin	Ung thư thận
Chì	Sản xuất pin, acquy, xăng	Mất cân bằng hệ thống thần kinh
Thủy ngân	Sản xuất chlor-alkali, thuốc trừ sâu, diệt nấm	Mất cân bằng hệ thống thần kinh, chết
Nitrate/Nitrite	Chảy tràn bề mặt, bảo quản thịt	Ung thư, thiếu máu
SO ₂	Đốt nhiên liệu	Gây bỏng, mưa acid
Phosphate	Hoạt động nông nghiệp	Gây phú dưỡng

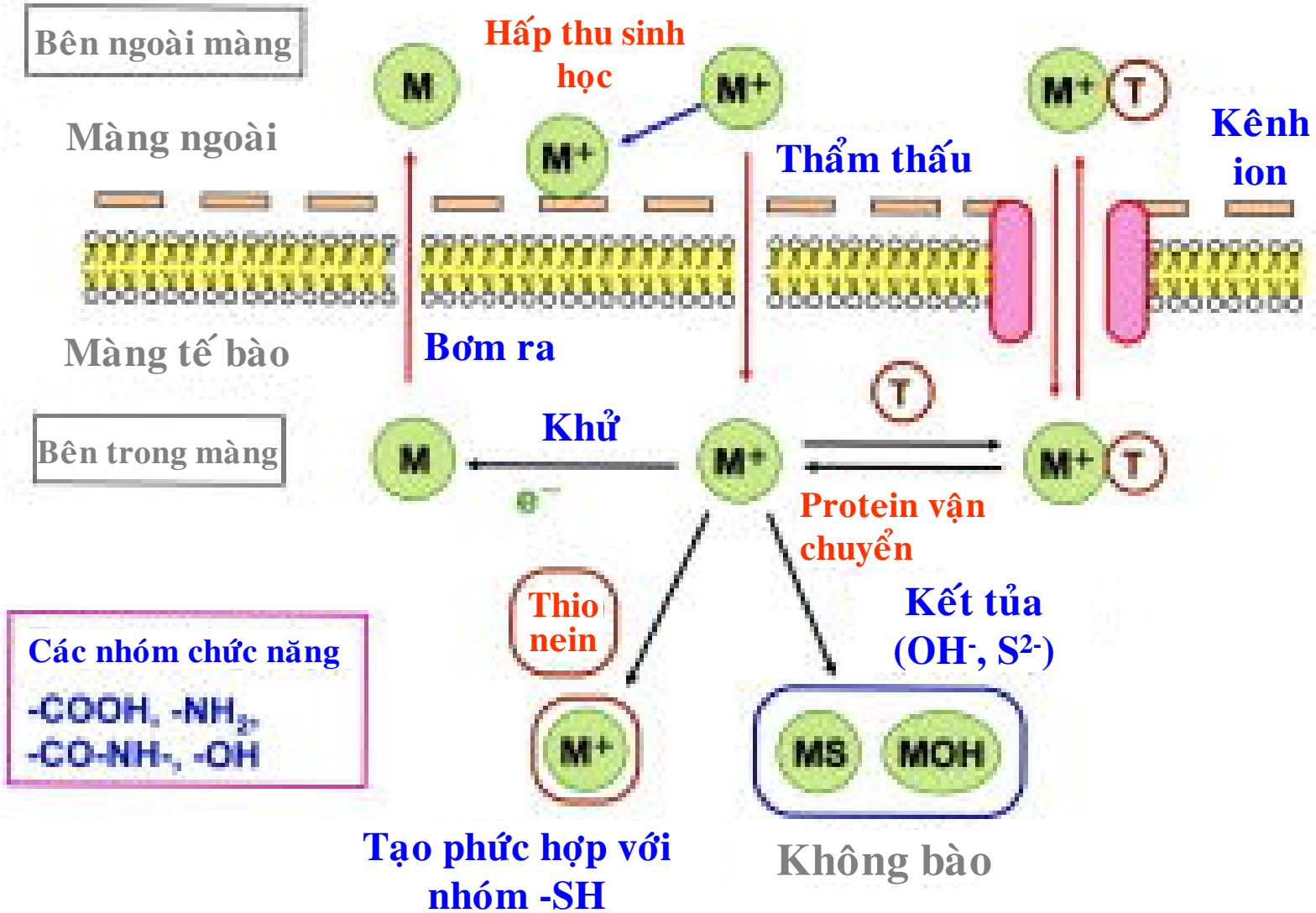
Các bước xử lý kim loại

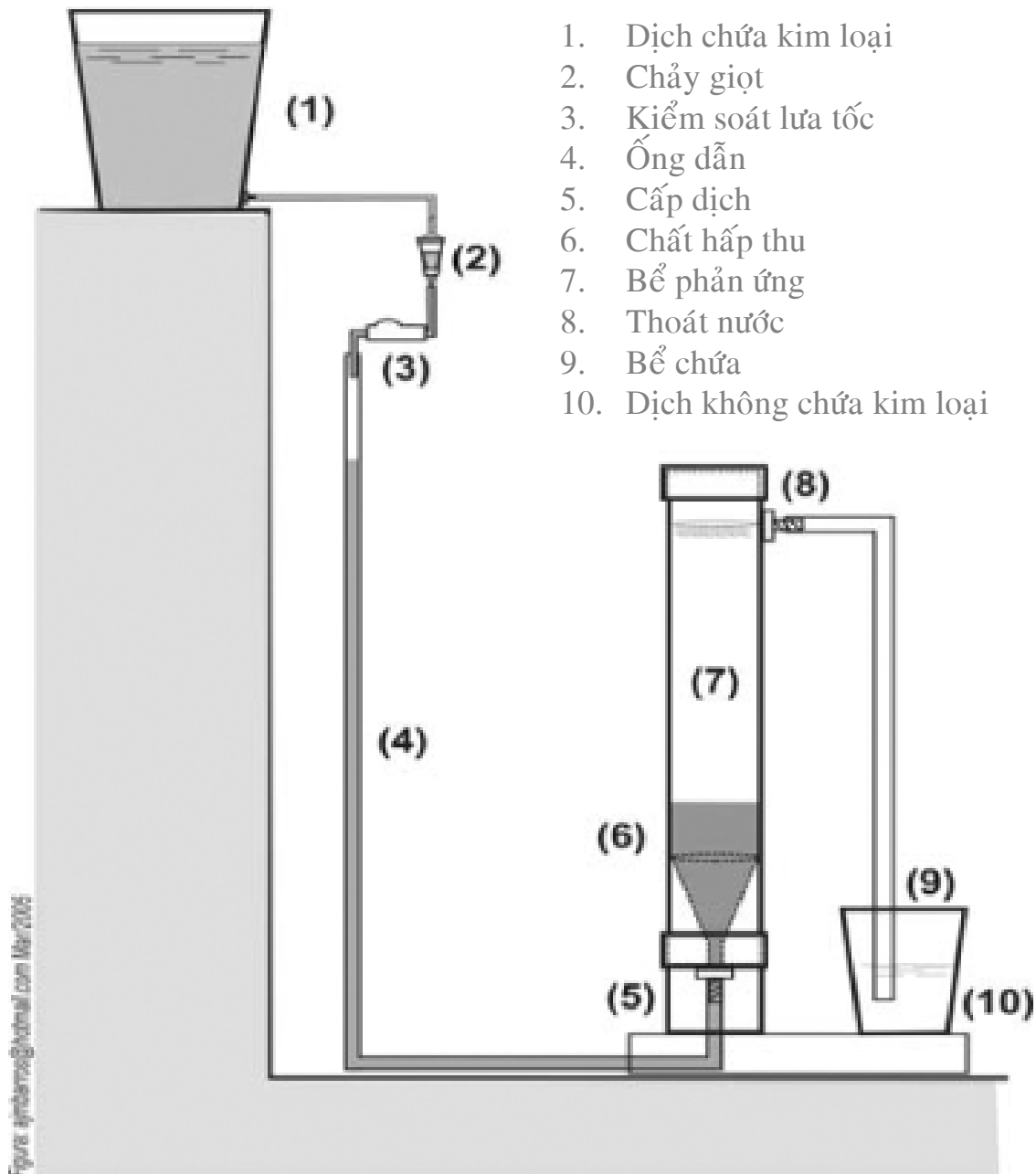


Hấp thu sinh học

- ❖ Các vật liệu sinh học có thể hấp thu nhiều kim loại khác nhau
- ❖ Phản ứng của tế bào vi khuẩn đối với nồng độ cao của kim loại có thể là một trong các quá trình sau:
 - ❖ Loại ra khỏi tế bào
 - ❖ Lấy năng lượng từ kim loại
 - ❖ Cô lập nội bào bởi các protein
 - ❖ Cô lập ngoại bào bằng các polysaccharide trên màng
 - ❖ Biến đổi hóa học
- ❖ Việc sử dụng vật liệu sinh học để xử lý kim loại thường qua 2 dạng:
 - ❖ Qua quá trình khử độc tính của kim loại
 - ❖ Phục hồi các kim loại có giá trị cao

Cơ chế hấp thu sinh học



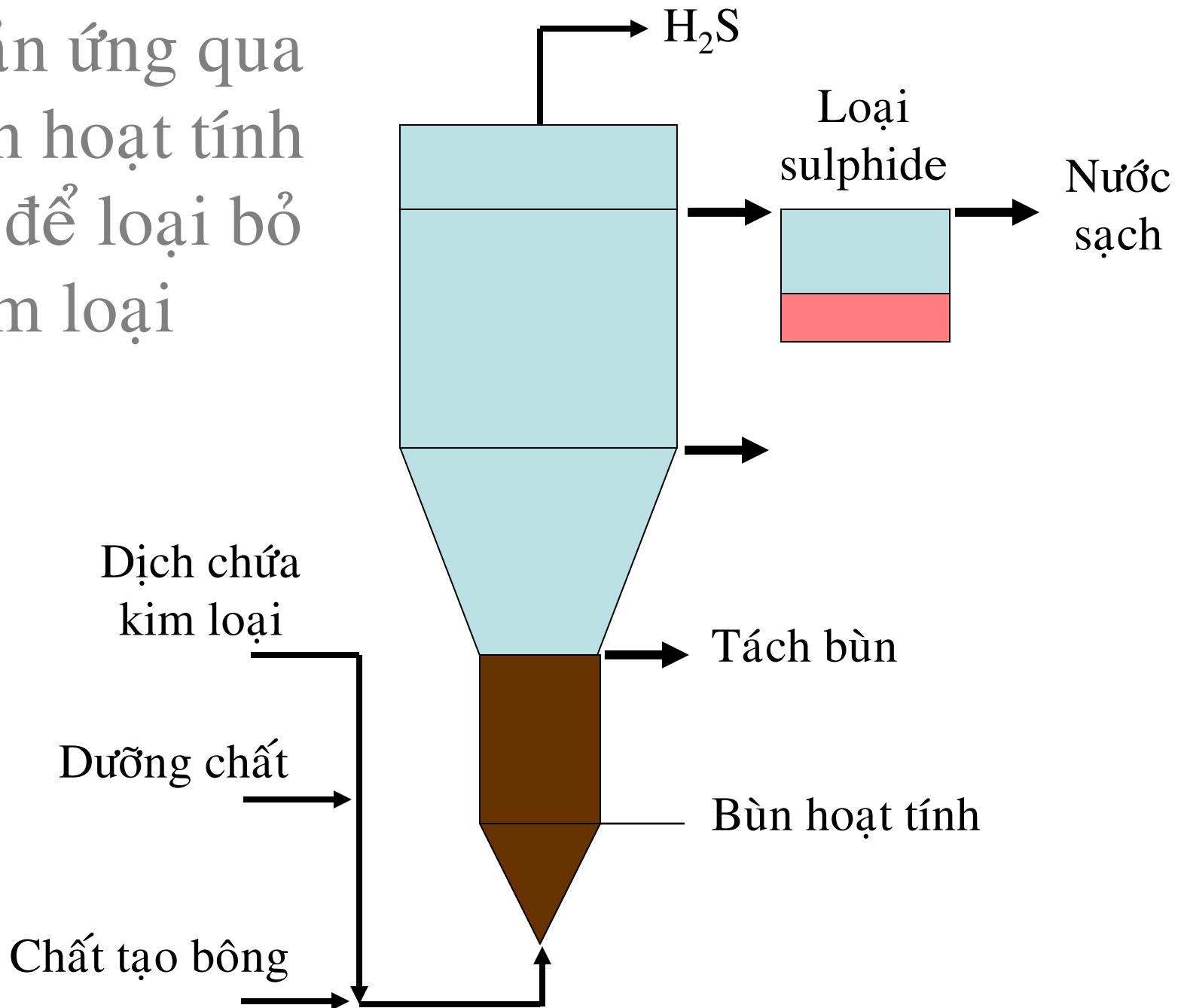


Mô hình phản ứng hấp thu sinh học kim loại

Lắng ngoại bào

- ❖ Trong môi trường có sulphate, kim loại nặng có thể được loại thải bằng hoạt động của vi sinh vật kỵ khí Desulfovibrio và Desulfotomaculum
 1. $3\text{SO}_4^{2-} + 2 \text{ lactic acid} \rightarrow 3\text{H}_2\text{S} + 6\text{HCO}_3^-$
 2. $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{CuS} + 2\text{H}^+$
- ❖ HCO_3^- trong phản ứng 1 phân hủy tạo thành CO_2 và nước, làm tăng pH và tăng quá trình kết tủa sulphide
- ❖ Lượng dư H_2S thường gây độc và ăn mòn thiết bị, nên có thể điều chỉnh nguồn carbon cung cấp, hoặc cũng có thể được xử lý bởi vi khuẩn lưu huỳnh.
- ❖ Có thể sử dụng mô hình bùn hoạt tính ngược dòng xử lý kim loại nặng

Bể phản ứng qua lớp bùn hoạt tính kỵ khí để loại bỏ kim loại



Các chất vô cơ khác

- ❖ Các chất vô cơ khác như nitrate, phosphate, sulphate, cyanide và arsenic
- ❖ Nitrate, phosphate chủ yếu từ các công trình xử lý nước thải, chảy tràn bề mặt qua các vùng nông nghiệp, công nghiệp và được pha loãng ở các con sông
- ❖ Tuy nhiên với nồng độ cao thì chúng sẽ gây nên hiện tượng phú dưỡng làm giảm chất lượng nước
- ❖ Một số vi sinh vật có khả năng loại nitrate và phosphate trong đó có tảo lục
- ❖ Một lượng lớn cyanide từ khai thác vàng. Cyanide có thể được loại thải bởi các tác nhân oxi hóa như chlorine hoặc peroxide
- ❖ Các PP sinh học cũng đang được nghiên cứu như hấp thu sinh học cyanid bằng nấm mốc *Fusarium lateritium*

Hiện tượng phú dưỡng (ở sông)





Hiện tượng phú
dưỡng ở biển (*thủy
triều đỏ*)

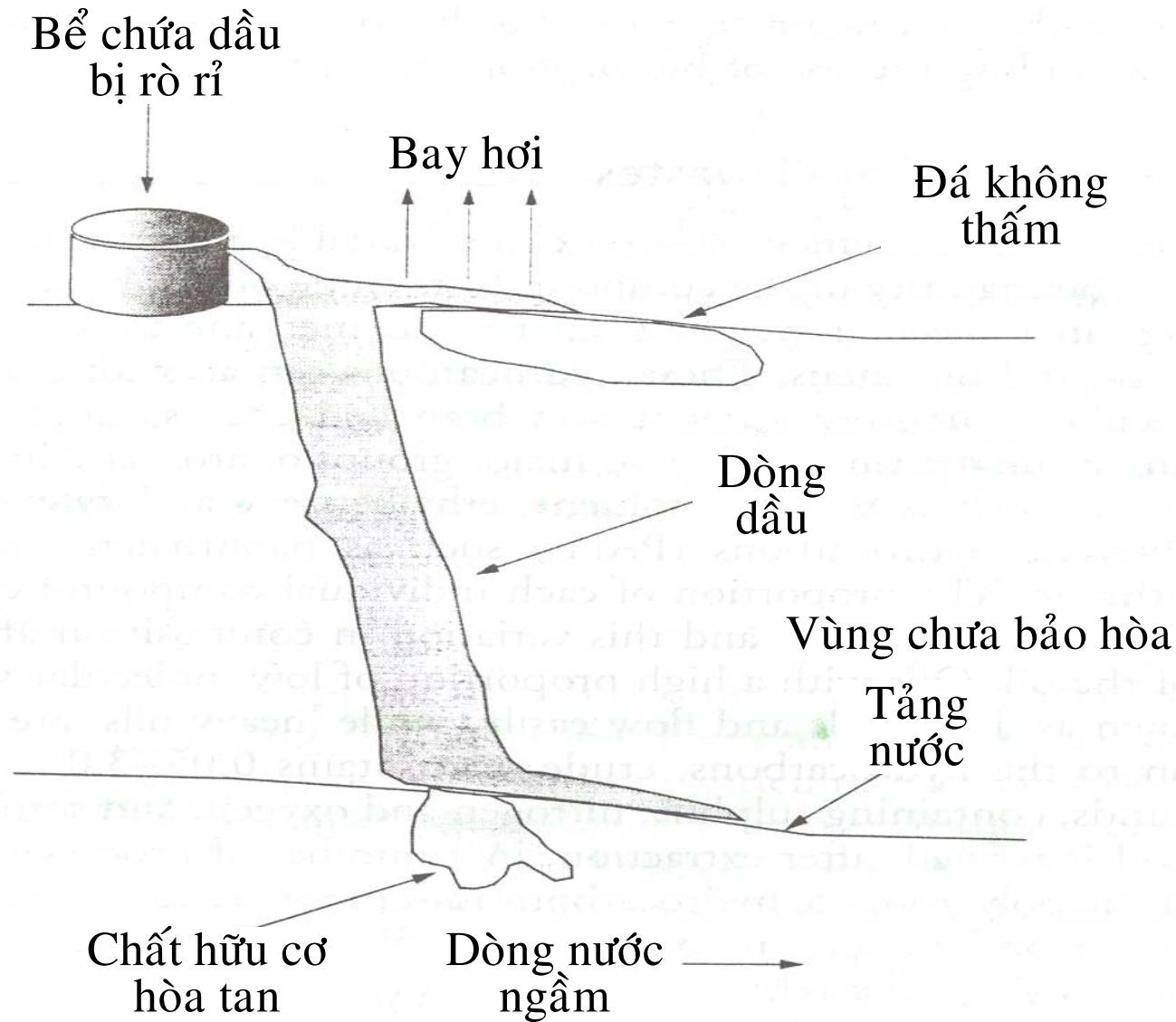


Chất thải có nguồn gốc từ dầu mỏ

- ❖ Dầu mỏ là một phức hợp gồm các hợp chất hữu cơ
- ❖ Thành phần chính trong dầu mỏ là hydrocarbon có phân tử lượng từ thấp đến cao, có cấu trúc phân tử phức tạp (*mạch thẳng, mạch nhánh, vòng, vòng thơm...*)
- ❖ Ngoài ra còn có các hợp chất dị vòng chứa sulphur, nitrogen, oxygen và kim loại nặng

Dầu thô

- ❖ Dầu thô là kết quả của quá trình phân hủy kỵ khí xác sinh vật trong thời gian dài dưới đất.
- ❖ Trong điều kiện áp suất và nhiệt độ cao các chất hữu cơ chuyển thành khí, dầu lỏng, dầu sệt và hắc ín.
- ❖ Một phần trong dầu thô có chứa BTEX và PAH. Khi dầu thô bị đẩy lên mặt đất do áp suất và nhiệt độ cao hoặc bị rò rỉ từ các bể chứa thì các này đi vào môi trường.
- ❖ BTEX và PHA là các hợp chất độc, mặc dù không tan trong nước, dễ di chuyển và có thể gây ô nhiễm nước ngầm

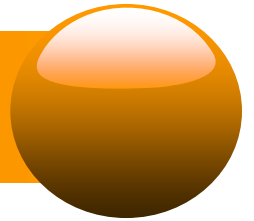


Sự phân bố hydrocarbon trong đất từ sự cố rò rỉ dầu (Bossert và Compeau, 1995)

Xử lý sinh học dầu tràn

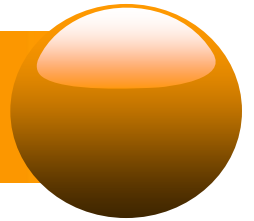
- ❖ Dầu tràn không trộn lẫn trong nước biển và nổi trên mặt nước, tạo điều kiện cho các hợp chất bay hơi đi vào không khí
- ❖ Sự phân tán dầu trên mặt biển cho phép các sinh vật phân hủy dầu một cách tự nhiên
- ❖ Sự phân hủy dầu diễn ra tại bề mặt tiếp xúc giữa dầu và nước. Do đó, dầu càng phân tán thì tốc độ phân hủy càng cao.
- ❖ Để tăng hiệu quả xử lý dầu bằng vi sinh vật, người ta thường tạo điều kiện cho VSV phân hủy phát triển bằng cách thêm dưỡng chất cho chúng (nitrogen và phosphorus)

DẦU TRÀN



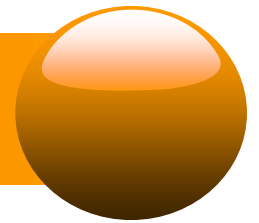
- ✦ Dầu tràn là một trong những thảm họa đối với môi trường nước
- ✦ Che mất ánh sáng, ngăn cản hoạt động của động thực vật biển
- ✦ Phát tán nhanh và không cố định
- ✦ Tác động lâu dài, khó xử lý

DẦU TRÀN



Nguyên nhân gây nên tràn dầu

HẬU QUẢ CỦA DẦU TRÀN



Chronicle / Kurt



Chronicle / Frederic Larson



Xử lý dầu tràn



Khoanh vùng



Thu gom





Xử lý dầu tràn bằng các hệ thống tự nhiên

Phun các chế phẩm sinh học phân hủy dầu

Xử lý sinh học đất bị ô nhiễm

- ❖ Đất chứa một lượng lớn vi sinh vật có khả năng sử dụng hydrocarbon
- ❖ Đất bị nhiễm hydrocarbon chứa nhiều VSV hơn đất không bị nhiễm, nhưng thành phần loài VSV thì ít hơn.
- ❖ Số phận các hợp chất hữu cơ trong môi trường ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố.
- ❖ Các yếu tố này ảnh hưởng lớn đến sự phát triển và đồng hóa các hợp chất hữu cơ của VSV

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phát triển của Vi sinh vật

- ❖ Sự hiện diện của các hợp chất hữu cơ phân hủy sinh học được
- ❖ Sự hiện diện của các hợp chất vô cơ có chứa nitrogen và phosphorus
- ❖ Nồng độ oxy, nhiệt độ, pH
- ❖ Nước và độ ẩm
- ❖ Số lượng và thành phần loài vi sinh vật
- ❖ Sự hiện diện của kim loại nặng

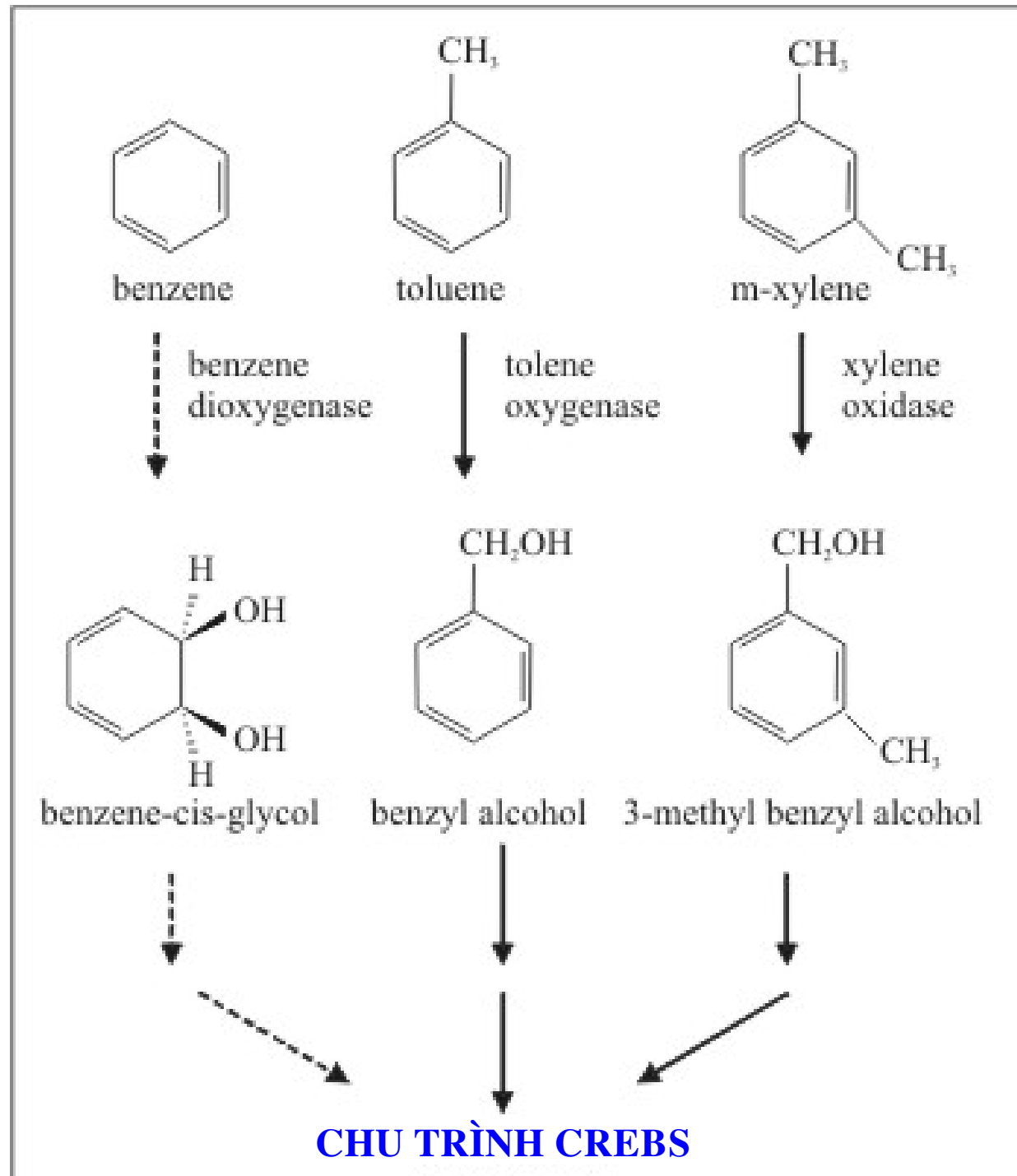
Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân hủy các hợp chất

- ❖ Sự phát triển và đồng hóa của vi khuẩn
- ❖ Cấu trúc hóa học của các hợp chất hữu cơ
- ❖ Sự có sẵn hoặc/và độ hòa tan của vật chất
- ❖ Quang hóa

Các con đường phân hủy hợp chất hydrocarbon

- ❖ Các hợp chất hóa dầu, PAH, BTEX được phân hủy bởi vi sinh vật đất.
- ❖ VSV dùng các chất này như là nguồn carbon và năng lượng cho hoạt động sống và tổng hợp tế bào
- ❖ Thông thường các hydrocarbon bị oxi hóa trong điều kiện hiếu khí hoặc kỵ khí

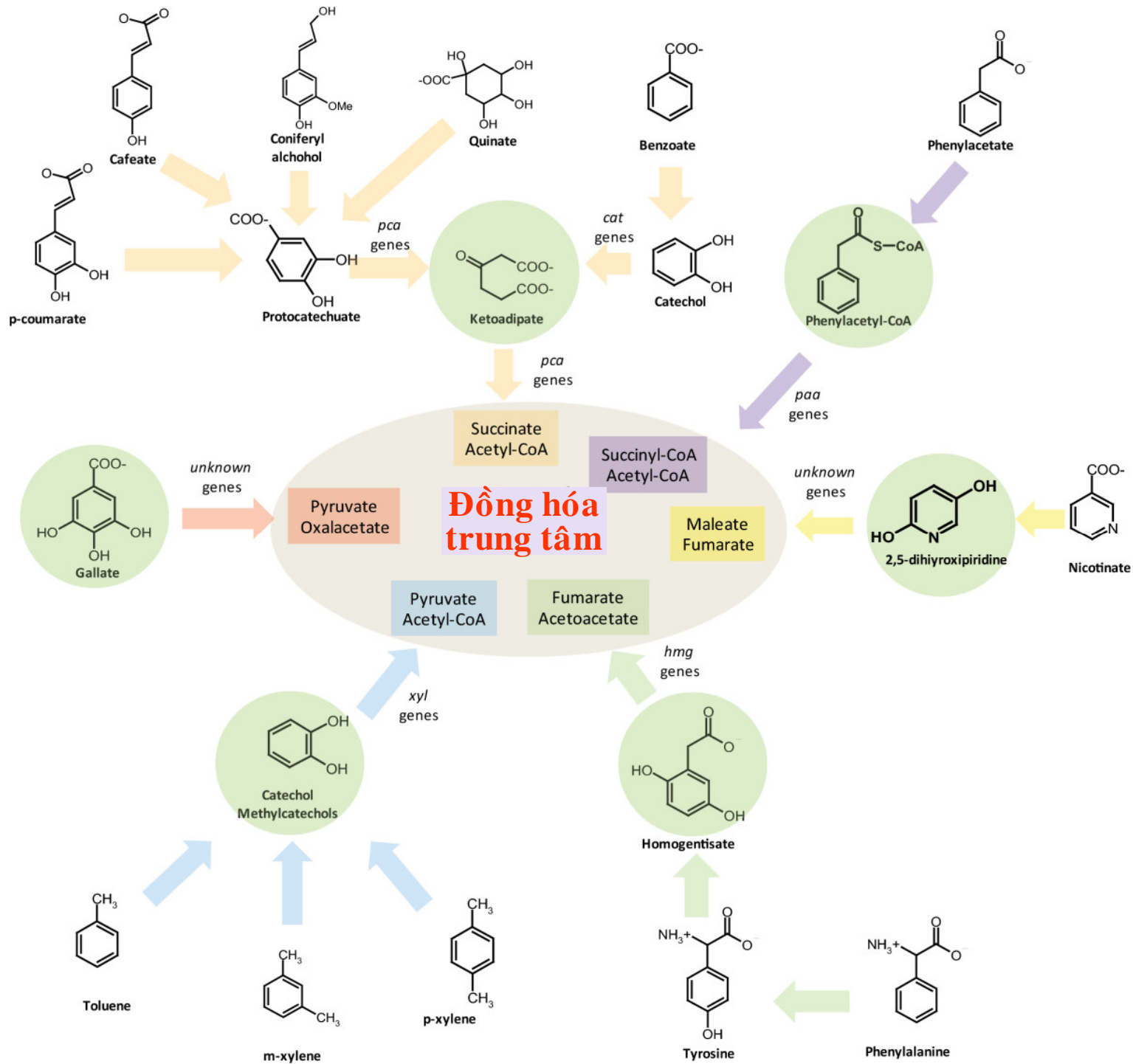
**CON ĐƯỜNG PHÂN GIẢI SINH HỌC
MỘT SỐ HỢP CHẤT VÒNG THƠM**



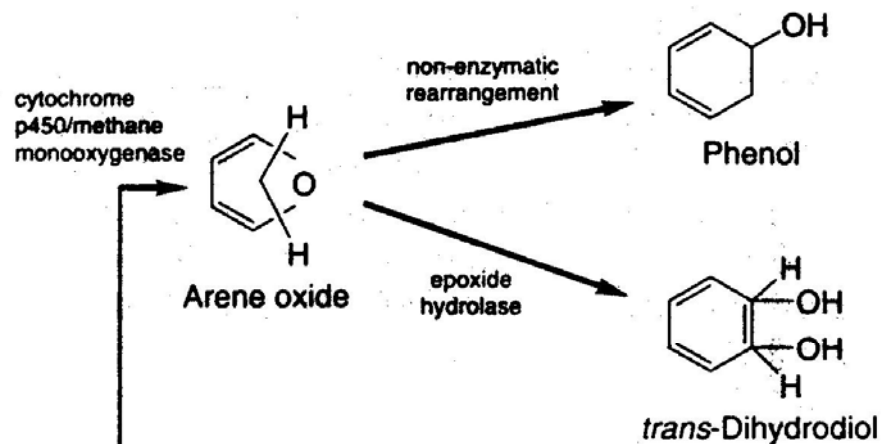
Nguyên tắc phản ứng phân hủy sinh học

- ❖ Làm cho các hydrocarbon thành các chất phân cực
- ❖ Nếu là hợp chất hydrocarbon mạch vòng thì thực hiện phản ứng mở vòng
- ❖ Thay thế các nhóm halogen bằng nhóm -OH
- ❖ Các phản ứng phân hủy được xúc tác bởi các enzyme đặc hiệu
- ❖ Sản phẩm cuối cùng đi vào chu trình Crebs

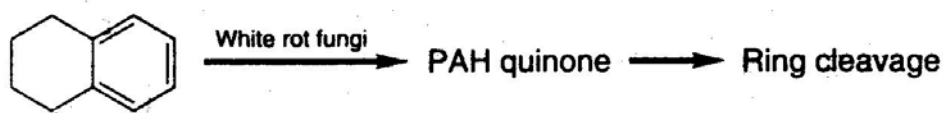
CON ĐƯỜNG PHÂN GIẢI SINH HỌC MỘT SỐ HỢP CHẤT VÒNG THƠM



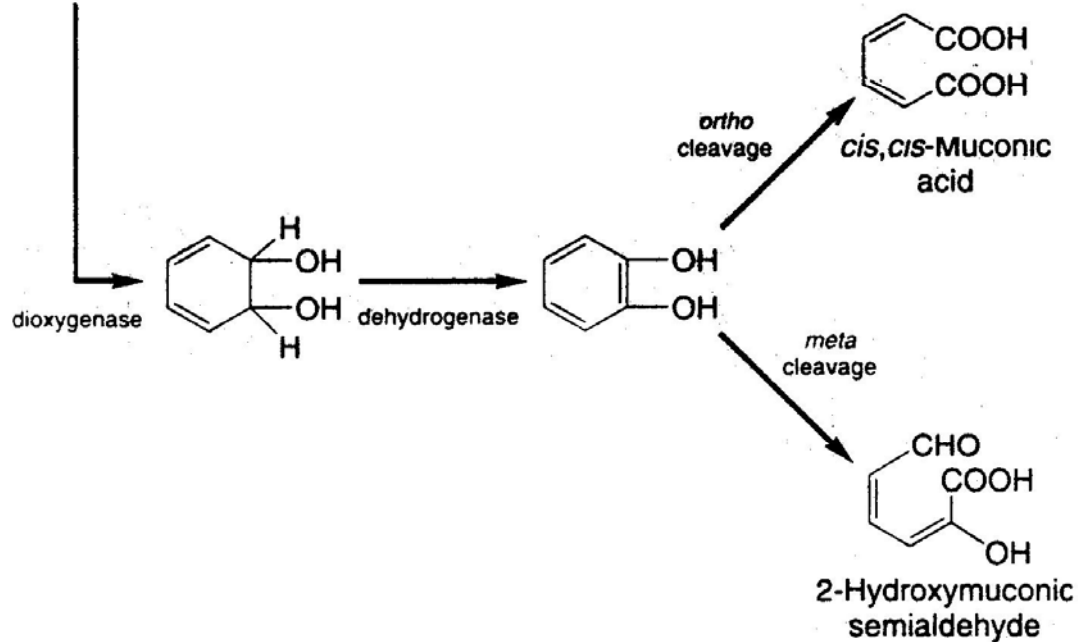
Nấm
Tảo



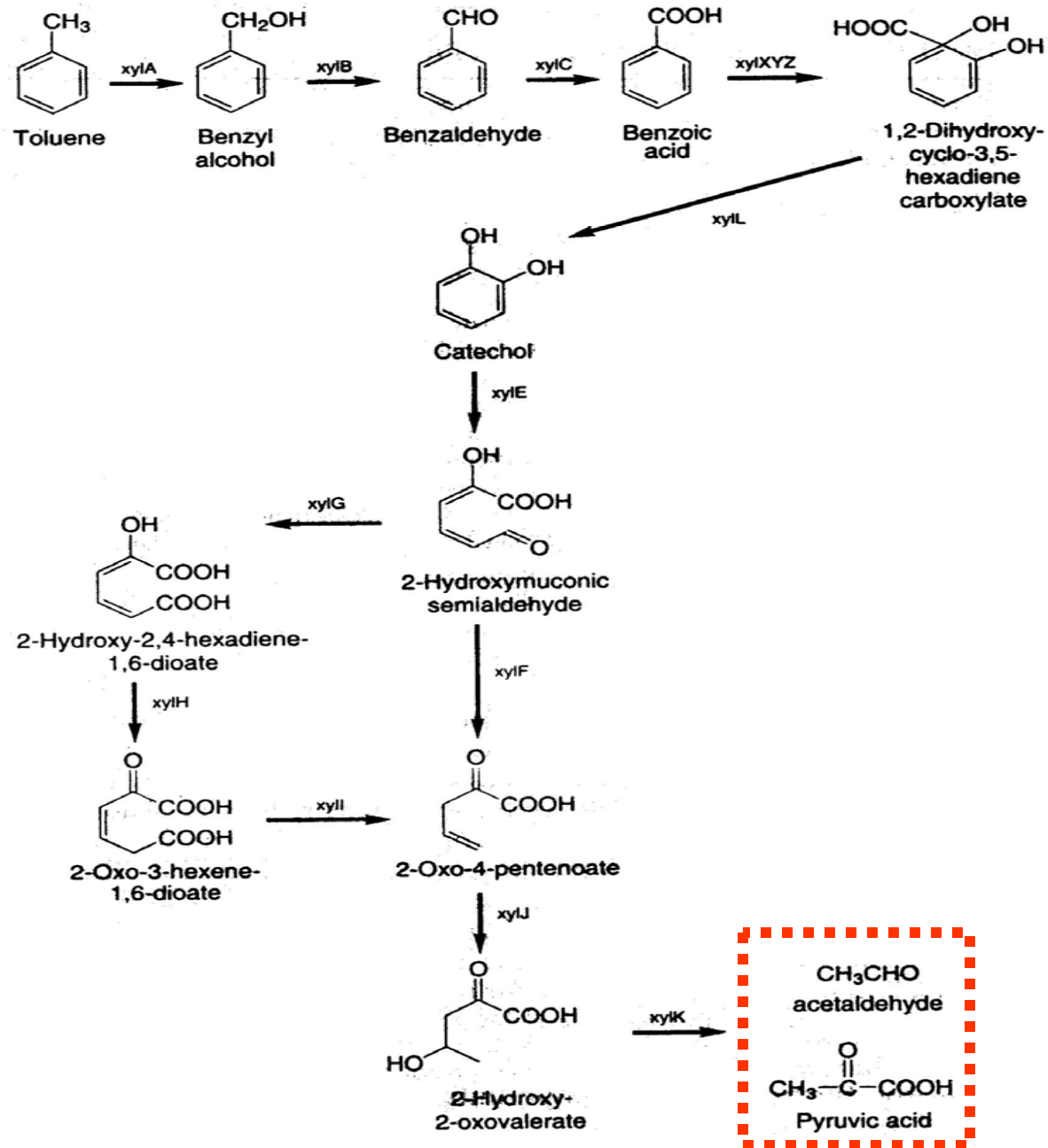
Polycyclic aromatic hydrocarbons



Vi khuẩn
Tảo



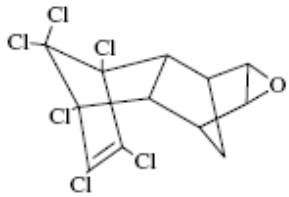
Các bước đầu tiên trong phân giải hydrocarbon mạch vòng bởi nấm, vi khuẩn và tảo (Cerniglia, 1993)



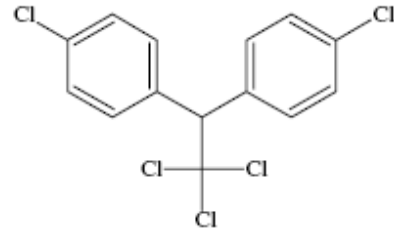
Con đường phân giải sinh học toluene (Glazer và Nikaido, 1994)

Các chất hữu cơ tổng hợp

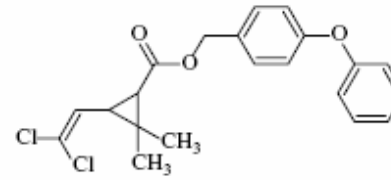
- ❖ Hàng ngàn hợp chất hữu cơ tổng hợp được đưa vào môi trường
- ❖ Điển hình cho loại hợp chất này là thuốc trừ sâu, diệt cỏ và bảo vệ thực vật
- ❖ Được đưa vào môi trường một cách trực tiếp
- ❖ Một nhóm khác có khả năng gây ô nhiễm nước ngầm là các dung môi clo hóa.
- ❖ Một loại hóa chất được tổng hợp có độc tính cao là dioxin.
- ❖ Có thời gian bán phân hủy cao



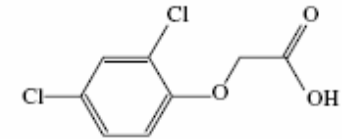
Dieldrin



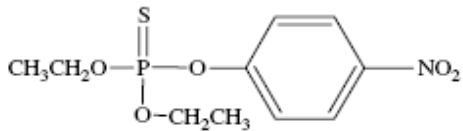
DDT



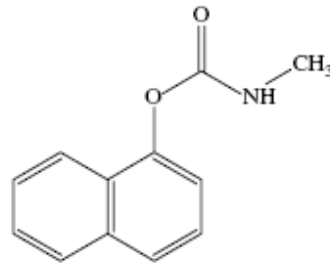
Permethrin



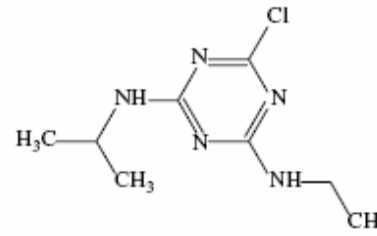
2,4-D



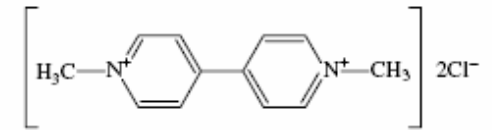
Parathion



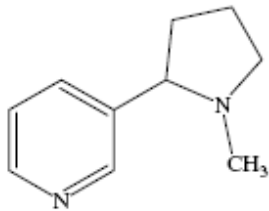
Carbaryl



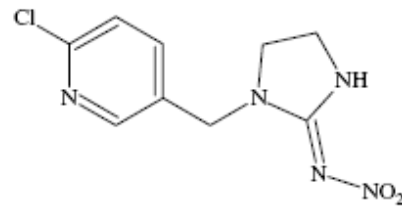
Atrazine



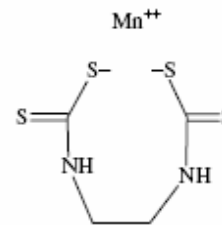
Paraquat



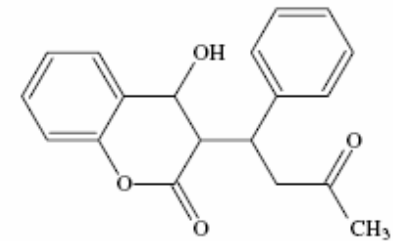
Nicotine



Imidacloprid



Maneb



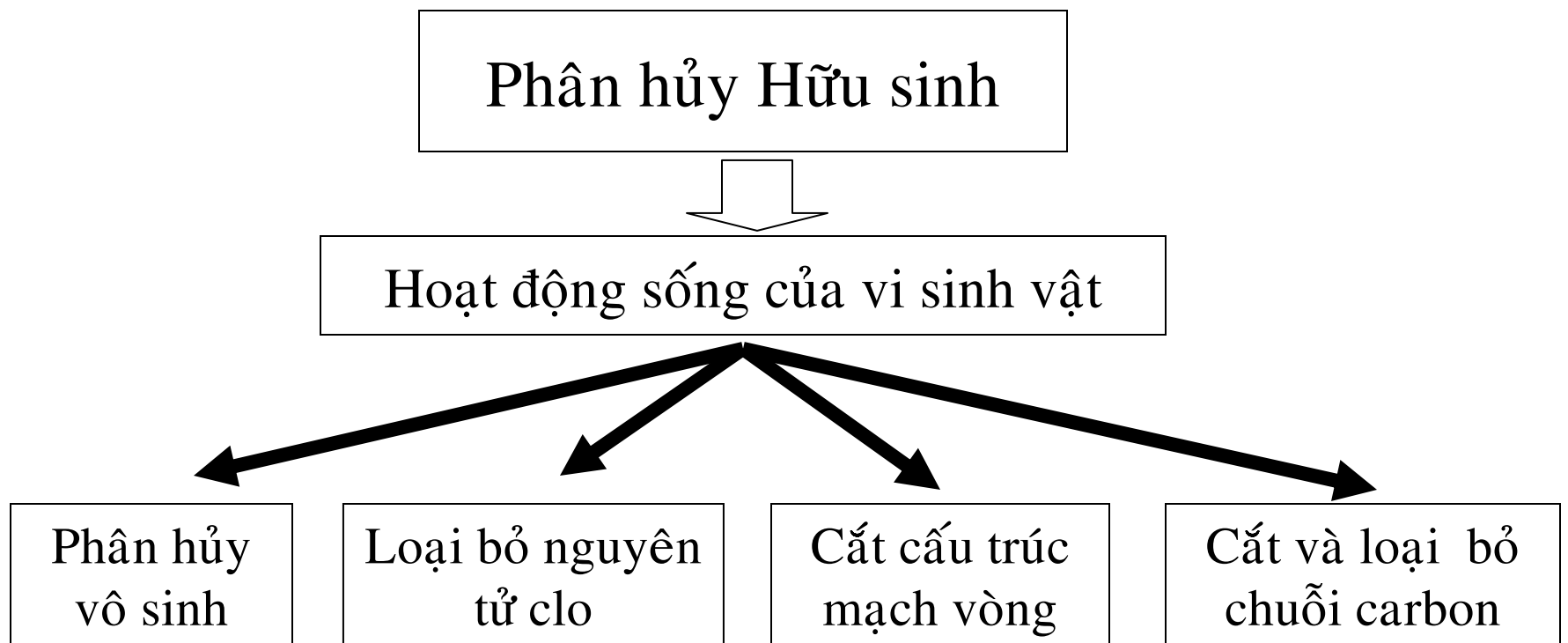
Warfarin

Cấu trúc hóa học của một số chất diệt côn trùng thông dụng

Thời gian bán phân hủy của một số chất trong môi trường

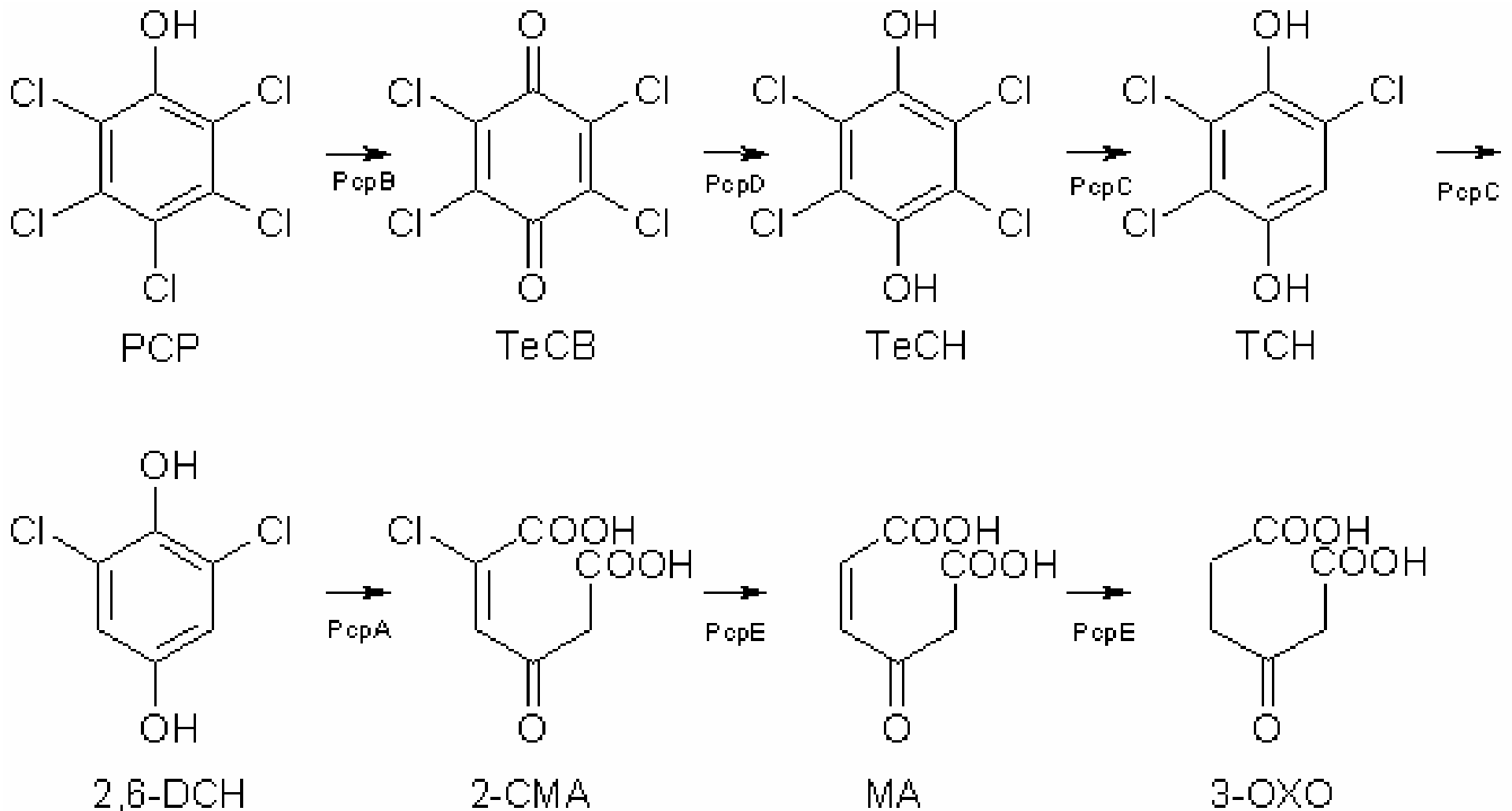
Độc chất	Thời gian bán phân hủy	Môi trường
DDT	10 năm	Đất
TCDD	9 năm	Đất
Atrazine	25 tháng	Nước
Benzoperylene (PAH)	14 tháng	Đất
Phenanthrene (PAH)	138 ngày	Đất
Carbofuran	45 ngày	Nước

Sự phân hủy sinh học các chất trong môi trường

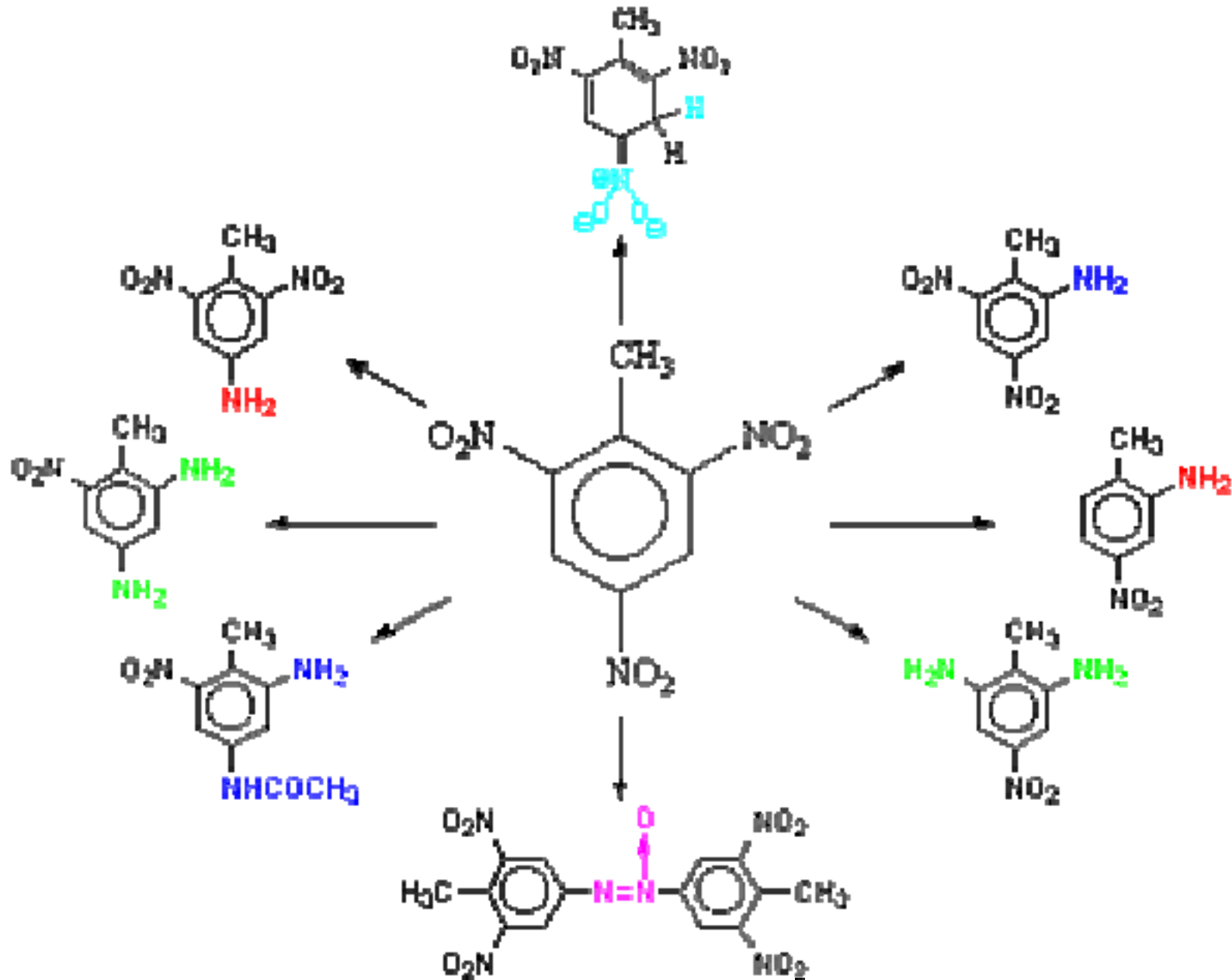


Kết quả: - Khoáng hóa hoàn toàn hợp chất
- Cung cấp năng lượng cho hoạt động sống của vi sinh vật

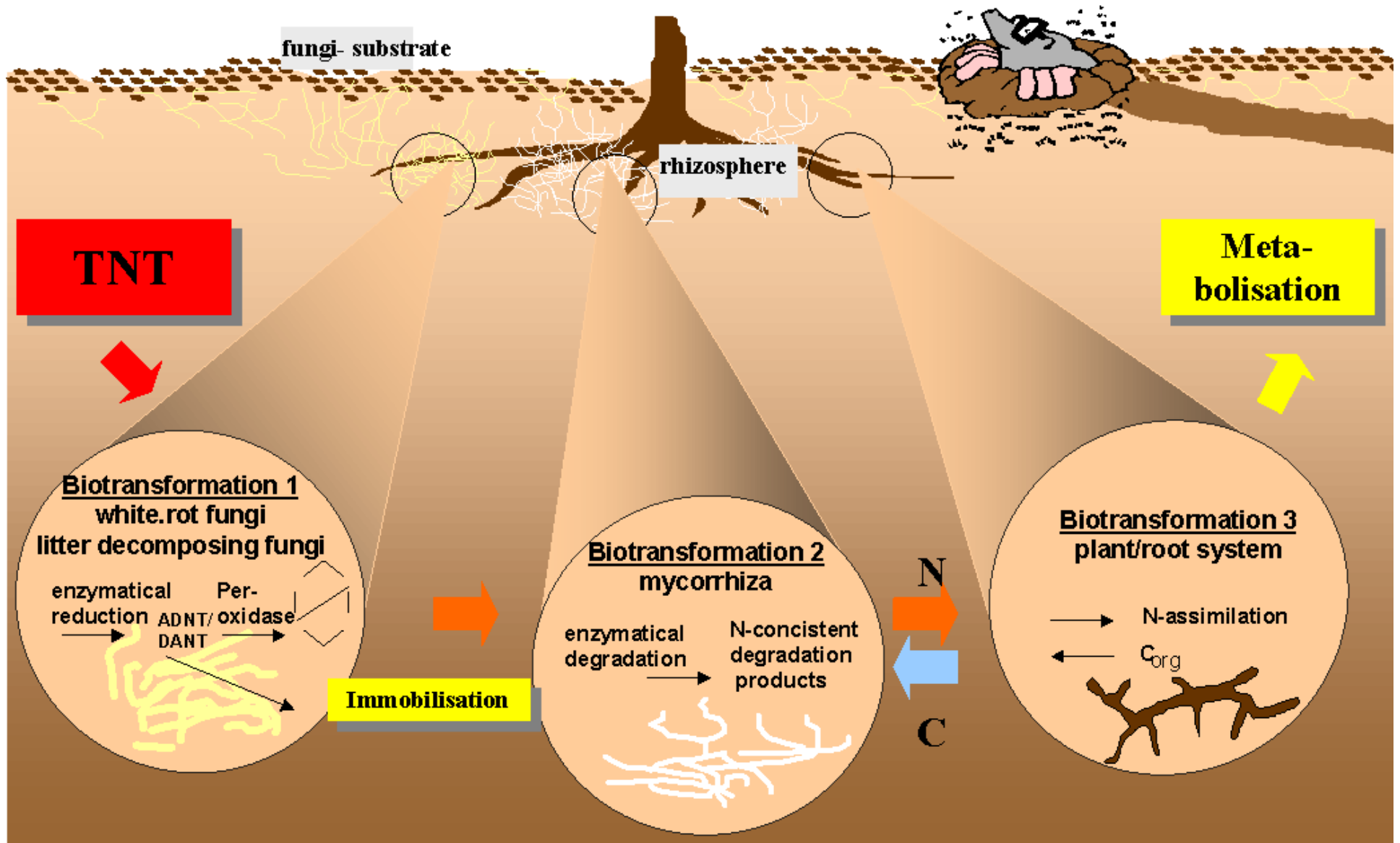
Con đường phân hủy chất hữu cơ tổng hợp



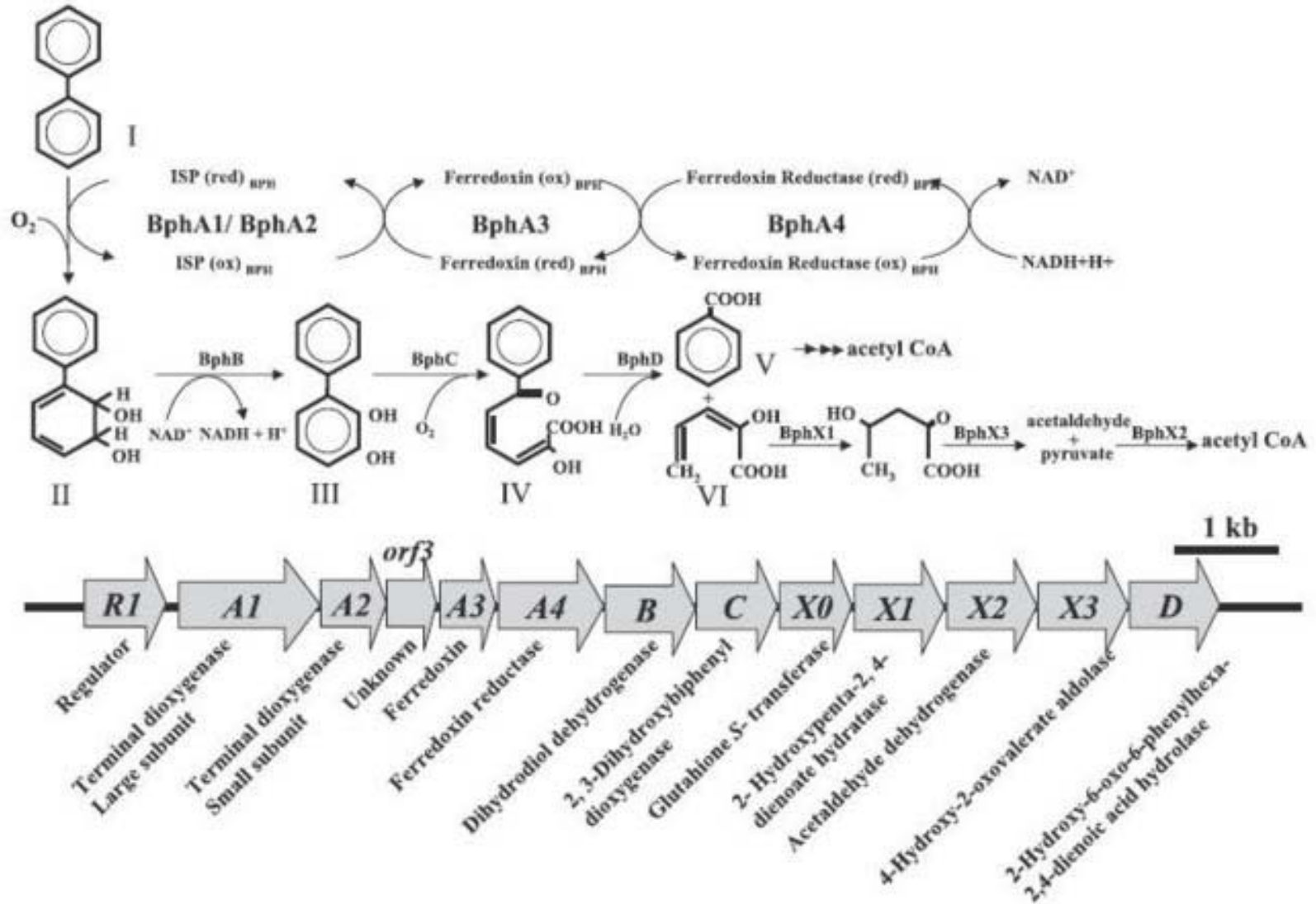
Ví dụ về chuyển hóa sinh học TNT



Chuyển hóa sinh học TNT trong đất

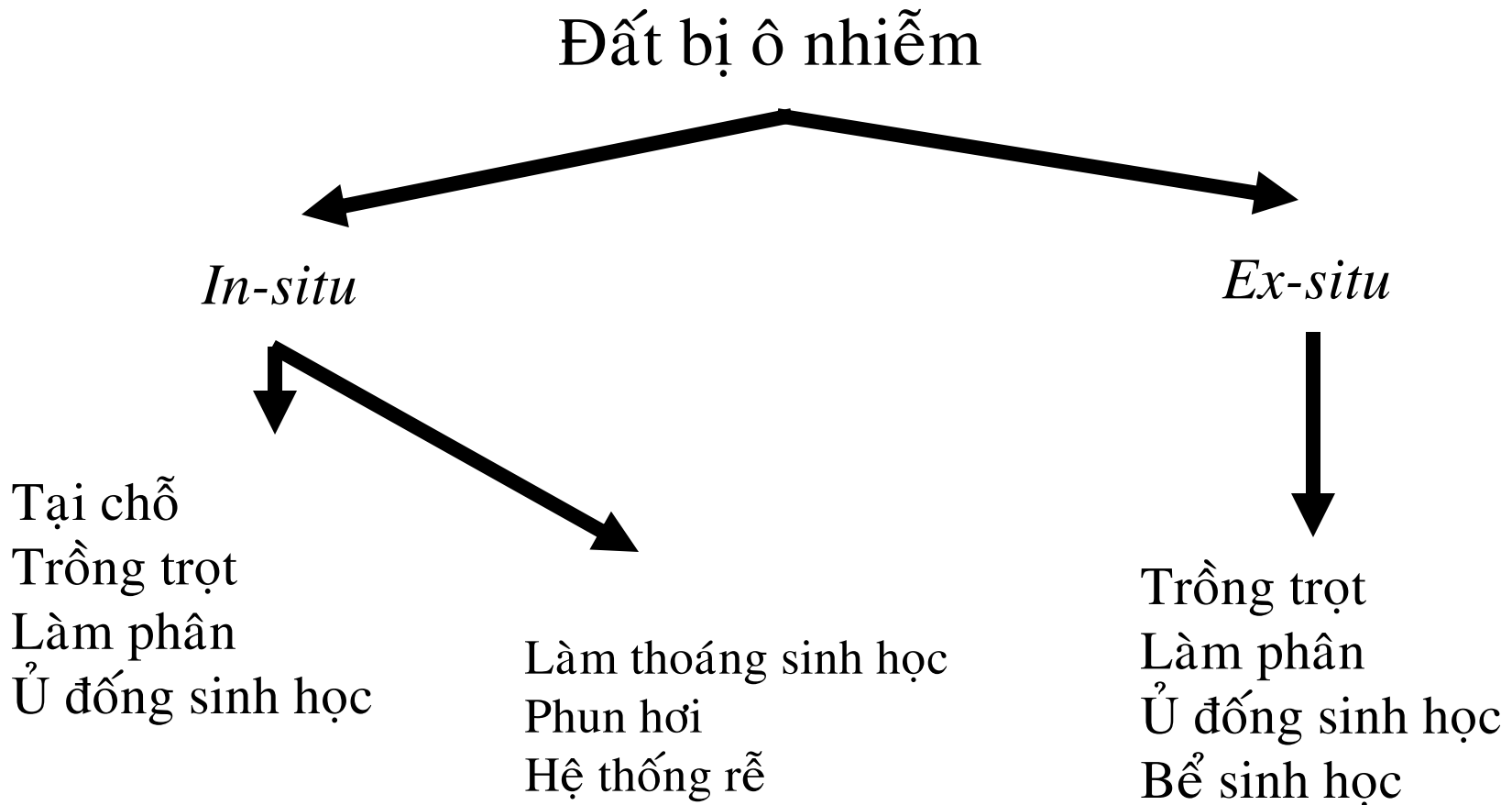


Ví dụ về chuyển hóa sinh học dioxin



Công nghệ xử lý sinh học

- ❖ Đất bị ô nhiễm có thể xử lý sinh học bằng 2 cách: *in-situ* và *ex-situ*



In-situ



Ex-situ

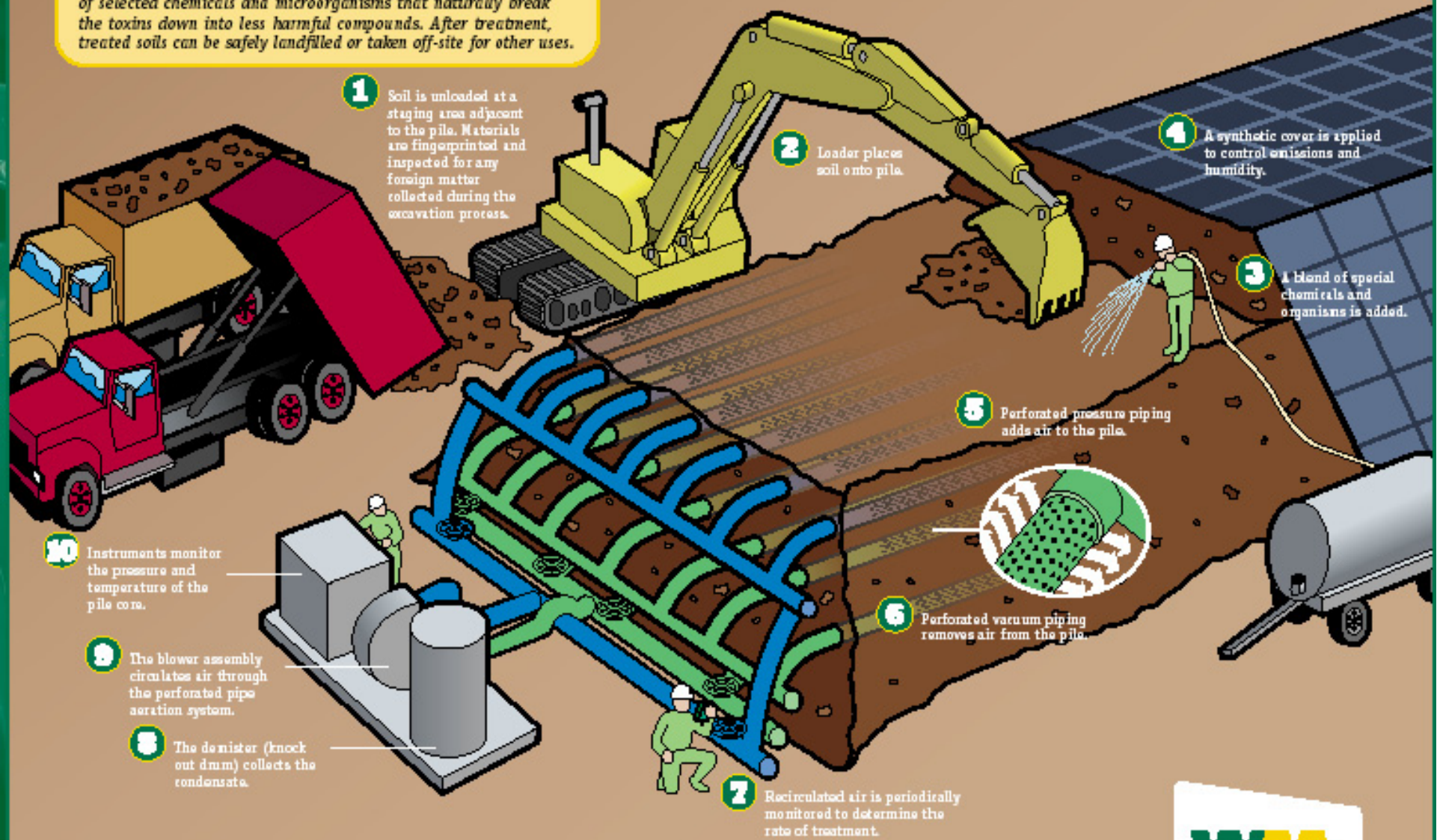


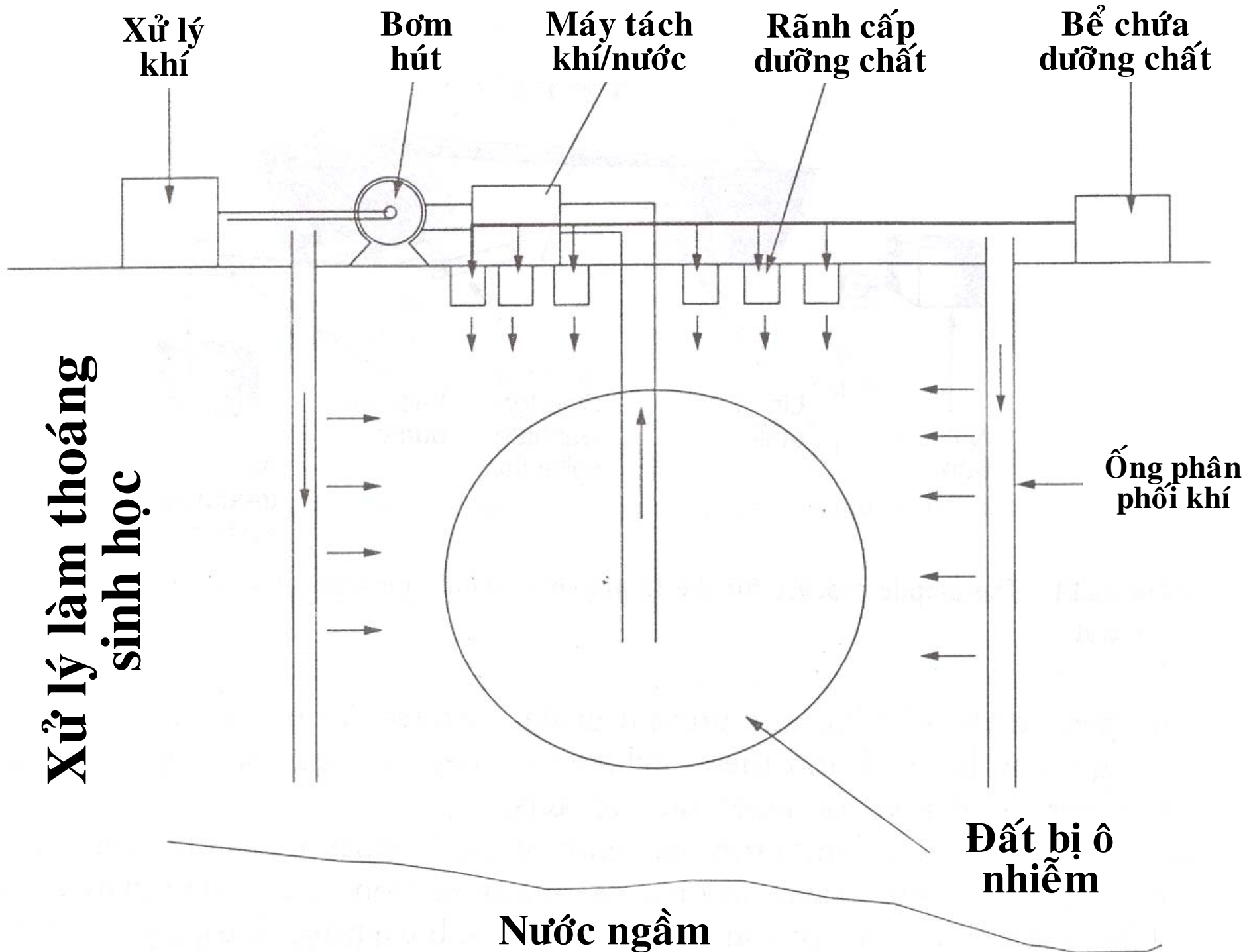
BHP SITE, NEWCASTLE

Ủ đồng sinh học

Bioremediation

BioSite™ System is a safe, cost-effective method for remediating the contaminated soils in quantities of 1000 yards or more. After being placed in a ventilated biopile, soil is treated with a blend of selected chemicals and microorganisms that naturally break the toxins down into less harmful compounds. After treatment, treated soils can be safely landfilled or taken off-site for other uses.

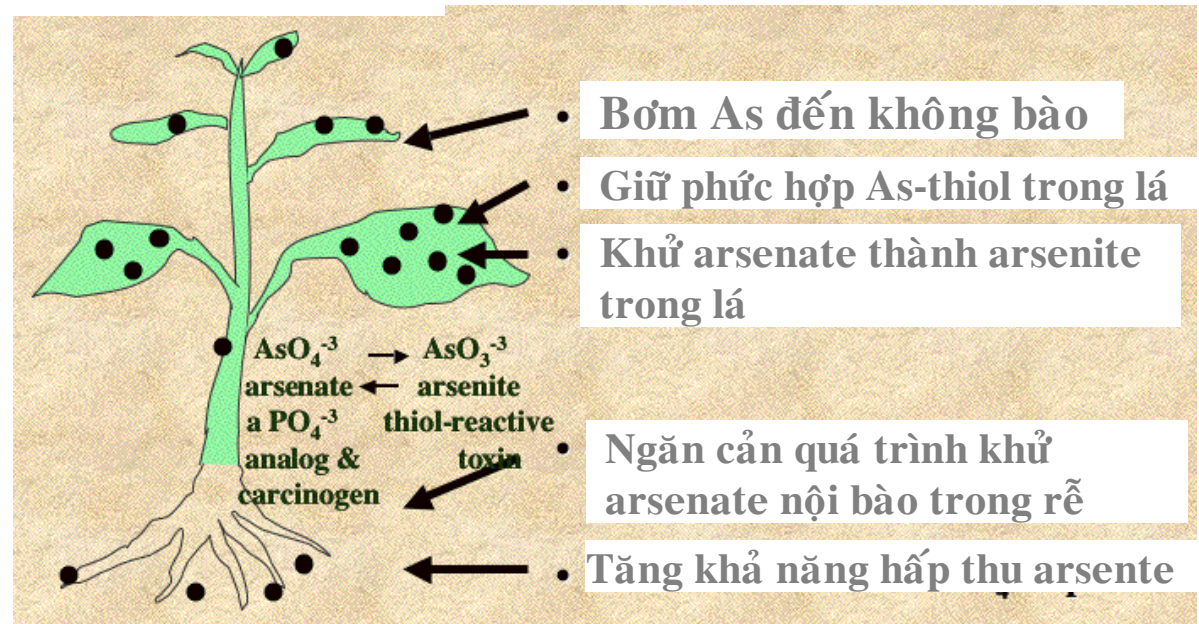
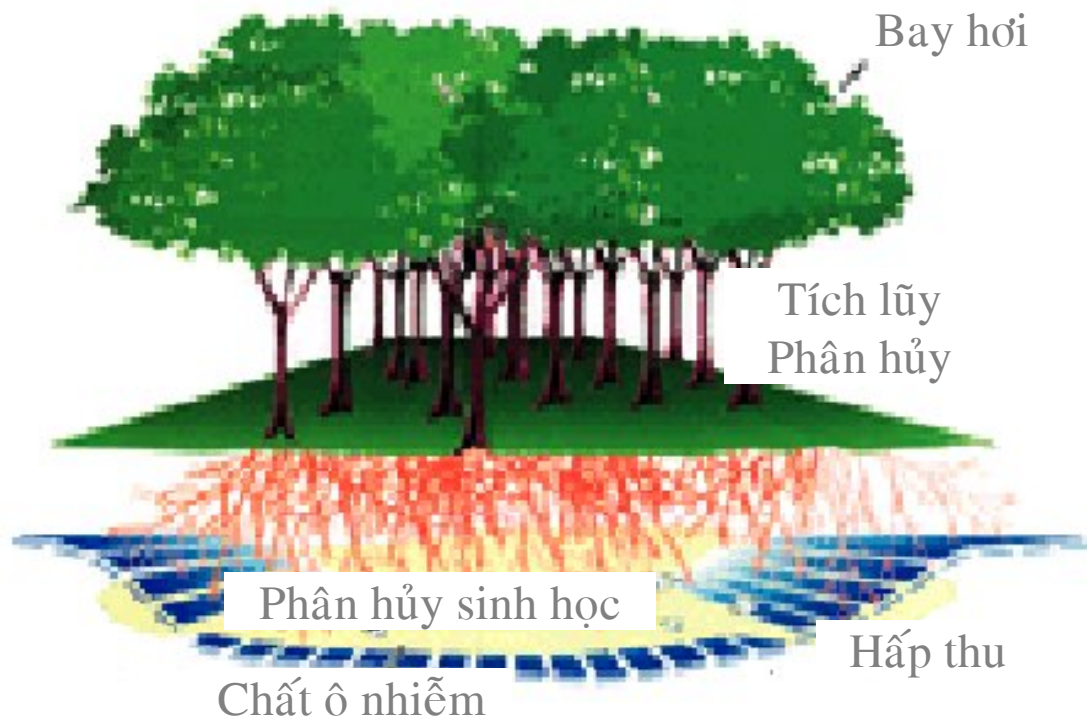


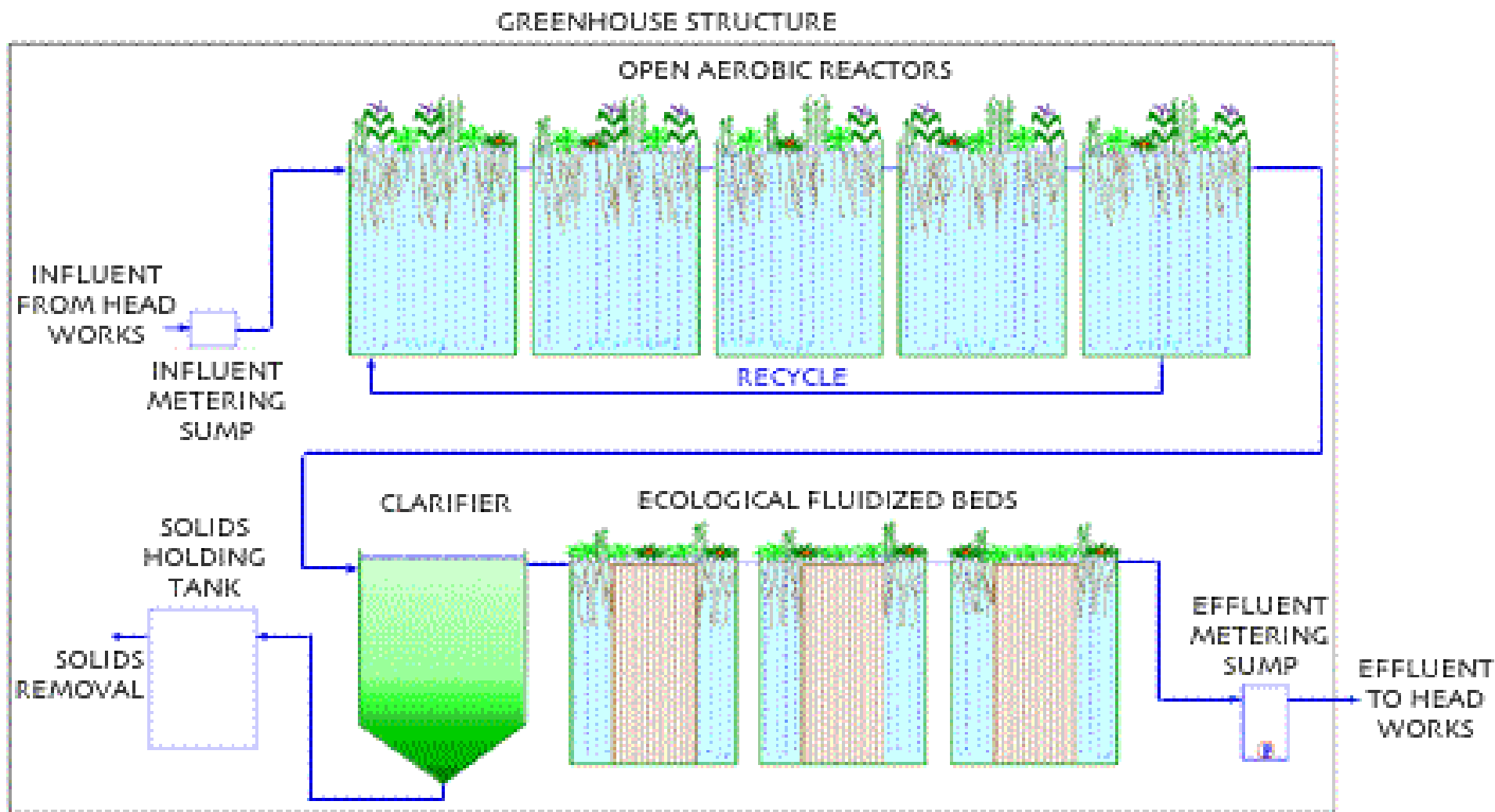


Xử lý đất bị ô nhiễm bằng thực vật

- ❖ Dùng thực vật để hấp thu chất gây ô nhiễm và kim loại từ đất
- ❖ Xử lý bằng thực vật bao gồm các quá trình:
 1. Tách chiết bằng thực vật: loại thải chất ô nhiễm và kim loại từ đất bằng cách tích lũy và phân hủy trong cơ thể thực vật
 2. Hóa hơi bằng thực vật
 3. Lọc qua bộ rễ
 4. Ổn định, chuyển hóa các độc chất thành những chất ít độc hơn.
- ❖ Xử lý bằng thực vật: Hiệu quả cao, rẻ tiền, chi phí xây dựng, vận hành bảo dưỡng thấp, được công đồng chấp nhận

Xử lý bằng thực vật



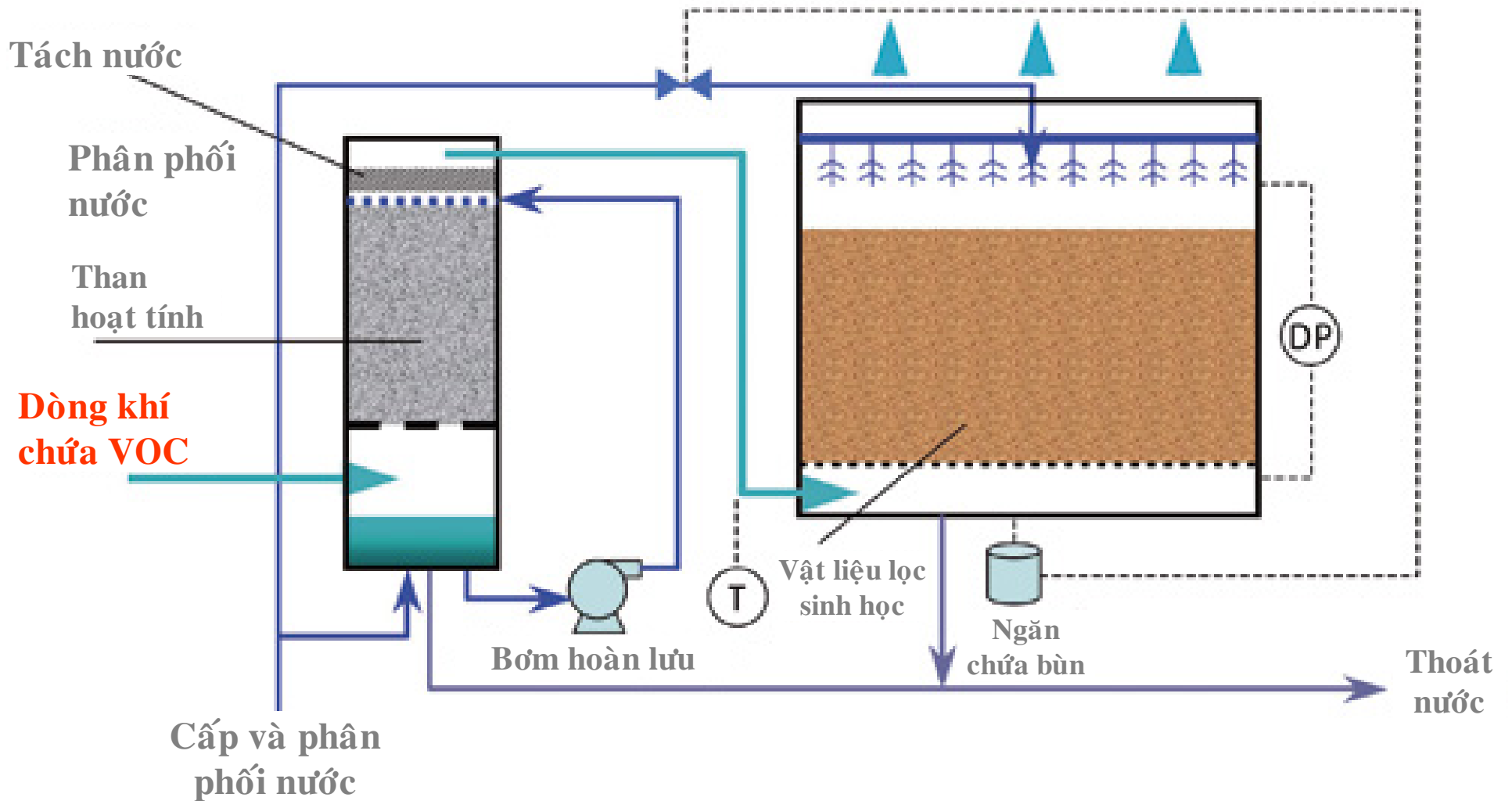


Xử lý nước thải KLN bằng thực vật



Khí thải và biện pháp xử lý

- ❖ Khí thải chứa các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC), SO_2 , NO_x , CFC, CO_2 , methane và hạt bụi
- ❖ Một phương pháp xử lý VOC là lọc sinh học, trong đó VSV được sử dụng để phân hủy VOC
- ❖ Một số vi sinh còn được sử dụng để xử lý H_2S sinh ra từ quá trình đốt cháy nhiên liệu hóa thạch



Sơ đồ mô hình xử lý khí có VOC bằng lọc sinh học

Khử lưu huỳnh trong than và dầu

- ❖ Lưu huỳnh trong than và dầu khi bị đốt cháy sẽ tạo nên SO_2 , đây là khí gây nên mưa acid nghiêm trọng
- ❖ Việc làm giảm SO_2 có thể bằng cách khử S trong than hoặc xử lý khí SO_2 sau khi đốt than.
- ❖ Có thể loại SO_2 bằng CaCO_3 theo PT sau:
 - ❖ $\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$
 - ❖ $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Khử lưu huỳnh trong than và dầu

- ❖ Một số vi sinh vật lưu huỳnh có khả năng xử lý S trong than.
- ❖ $2S + 3O_2 + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$
- ❖ Thiobacillus ferrooxidans có thể oxi hóa FeS theo PT sau:
 - ❖ $2FeS + 7O_2 + 2H_2O \rightarrow 2FeSO_4 + H_2SO_4$
 - ❖ $4FeSO_4 + O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$
- ❖ Ngoài ra còn có một số vi sinh vật có khả năng loại S trong liên kết với cấu trúc mạch vòng