

OZON, MỘT PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI HIỆU QUẢ

Lê Thượng Mãn⁽¹⁾, Phan Minh Tân⁽²⁾, Nguyễn Văn Phước⁽³⁾

⁽¹⁾ Trung tâm Công nghệ mới ALFA, ⁽²⁾ Sở Khoa học và Công nghệ Tp.HCM

⁽³⁾ Khoa Môi Trường, Trường ĐH Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 20 tháng 02 năm 2004)

TÓM TẮT: Nước thải công nghiệp dệt nhuộm, giấy, sản xuất thuốc trừ sâu, ... có chứa các hợp chất độc, khó hoặc không thể chỉ phân hủy bằng phương pháp sinh học.

Quá trình sử dụng Ozon kết hợp với chất xúc tác (oxy hóa nâng cao) có thể giải quyết vấn đề.

Việc áp dụng quá trình oxy hóa nâng cao, sau đó xử lý lại bằng phương pháp sinh học sẽ cho hiệu quả xử lý cao nhất.

Phân loại các chất hữu cơ trong nước thải công nghiệp:

Các chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh và không độc hại nguy hiểm:

Những chất hữu cơ loại này có đặc tính dễ bị phân hủy bởi hoạt động của vi sinh vật, không tồn lưu lâu trong nước ở dạng ban đầu và vì vậy không tích lũy trong cơ thể thủy sinh.

Vì dễ bị vi sinh vật phân hủy nên khi nằm trong nước thải đòi hỏi lượng oxy trong nước cao để cung cấp cho vi sinh vật hoạt động và phát triển, từ đó nhanh chóng làm suy kiệt lượng oxy hòa tan trong nước, làm chết tôm, cá, các động vật thủy sinh nói chung. Bản thân những sản phẩm phân hủy các chất hữu cơ còn có thể là các chất độc đối với động vật thủy sinh, làm nước có màu nâu đen và thường gây mùi hôi thối rất khó chịu.

Các chất thải điển hình thuộc loại này là chất thải của các ngành công nghiệp thực phẩm; chế biến thủy sản; ngành công nghiệp bột ngọt; ngành công nghiệp chế biến các loại củ có bột như sắn, khoai, gạo; ngành công nghiệp chế biến sữa; ngành công nghiệp chế biến dầu thực vật.

Những chất hữu cơ dễ bị phân hủy sinh học trong nước thải của những ngành công nghiệp kể trên chủ yếu là những chất béo, chất đạm, chất đường, chất bột. Các loại vi khuẩn hiếu khí và yếm khí đều có thể phân hủy dễ dàng các hợp chất trên, tạo ra những sản phẩm phân hủy cuối cùng không còn độc tính như H₂O, các sản phẩm hòa tan phân tử thấp và các khí CO₂, N₂, CH₄ thoát khỏi môi trường nước.

Các chất hữu cơ khó hoặc không thể bị phân hủy sinh học và độc hại nguy hiểm:

Những chất hữu cơ này có đặc tính chung là rất khó hoặc không thể bị phân hủy bởi hoạt động của vi sinh vật và thường có độc tính cao, gây ức chế sự hoạt động của vi sinh vật.

Do khó hoặc không thể bị phân hủy sinh học nên sẽ dẫn đến tồn lưu lâu trong nước thải, thời gian bán phân hủy dài, gây tích lũy nhiều trong cơ thể thủy sinh qua đường hô hấp, tiêu hóa, đặc biệt những loại thủy sinh ít di chuyển. Kết quả làm cho con người khi sử dụng chúng làm thức ăn cho mình cũng sẽ bị nhiễm độc. Các chất hữu cơ không bị phân hủy sinh học và những loại có tính độc hại nguy hiểm làm rối loạn các quá trình phát triển sinh sản, gây bệnh tật và hủy diệt các loài thủy sinh kể cả con người khi tiếp xúc với nguồn nước thải chứa các chất độc đó.

Các chất thải điển hình thuộc loại này là chất thải của các ngành công nghiệp dệt nhuộm; công nghiệp chế biến dầu khí; công nghiệp tổng hợp các chất hữu cơ, dược phẩm; công nghiệp sản xuất và gia công hóa chất bảo vệ thực vật; công nghiệp giấy; công nghiệp sản xuất phân bón hóa học; công nghiệp sản xuất và gia công các chất tẩy rửa, mỹ phẩm.

Các hợp chất hữu cơ khó bị phân hủy trong chất thải những ngành công nghiệp kể trên rất đa dạng, thường gặp là các dung môi hữu cơ, chất hoạt động bề mặt, các chất màu, thuốc nhuộm, các sản phẩm dầu mỏ, các hợp chất của phenol, đặc biệt các loại thuốc trừ sâu, trừ cỏ, trừ nấm, các hợp

chất chlorophenole, dẫn xuất benzen một vòng hoặc nhiều vòng, các halogen hữu cơ, các hợp chất phospho hữu cơ, các phức chất kim loại hữu cơ (cơ kim). Những hợp chất này thông thường là những chất độc, mức độ từ độc vừa đến rất độc.

Thông thường, nồng độ các chất hữu cơ loại này trong nước thải từ các ngành sản xuất kể trên rất đáng kể, tải lượng COD khoảng vài chục ngàn mg/l, thậm chí hàng trăm ngàn mg/l, trong khi đó tải lượng BOD₅ thường rất thấp, nên tỷ số COD/BOD₅ rất cao, vượt quá giới hạn trung bình của các loại nước thải loại 1 (>>2). Tuy nhiên, cũng có những trường hợp, tải lượng ô nhiễm những chất hữu cơ loại này có thể không cao, nồng độ của chúng trong nước rất nhỏ (vi ô nhiễm), nhưng chúng vẫn gây ra nguy hiểm không chỉ cho động vật thủy sinh, mà cả cho con người. Do đó, chất thải nguy hiểm là một đối tượng cực kỳ quan trọng trong lĩnh vực môi trường, phải được kiểm soát, quản lý và xử lý chúng một cách đúng mức.

Những hợp chất hữu cơ thuộc loại khó hoặc không thể bị phân hủy sinh học nêu trên là đối tượng khó xử lý nhất trong tất cả các loại nước thải. Nếu chỉ áp dụng các phương pháp phân hủy bằng vi sinh thông thường không thể xử lý đạt hiệu quả triệt để, mà phải được kết hợp hỗ trợ thêm các phương pháp phân hủy hóa học, trong đó quan trọng nhất là các phương pháp oxy hóa nâng cao (Advanced Oxidation Processes-AOP) mới có thể thu được kết quả như mong muốn.

Các phương pháp phân hủy hóa học bằng cách oxy hóa trên cơ sở nâng cao tác dụng của các tác nhân oxy hóa thông thường như Oxy, Ozone, Hydrozen peroxide nhờ các chất xúc tác được nghiên cứu và áp dụng trong thực tế rất có hiệu quả, được gọi chung là các quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced Oxidation Processes-AOP).

Các quá trình oxy hóa nâng cao có thể phân hủy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học thành những hợp chất đơn giản là CO₂, H₂O, nghĩa là vô cơ hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ, nhưng để đạt được mức độ này thường rất tốn kém. Vì thế, mục tiêu của các quá trình AOP nói chung khi áp dụng vào thực tế trong công nghệ môi trường chỉ nhằm phân hủy những chất không thể bị phân hủy sinh học thành những chất không còn độc hại, nguy hiểm để sau đó có thể áp dụng tiếp các quá trình phân hủy nhờ vi sinh vật kết hợp với các phương pháp truyền thống khác (phương pháp hóa lý). Bằng cách tổ hợp các phương pháp nêu trên sẽ đạt được hiệu quả xử lý cao nhất với chi phí chung thấp nhất.

Oxy hóa nâng cao có mặt chất xúc tác dị thể:

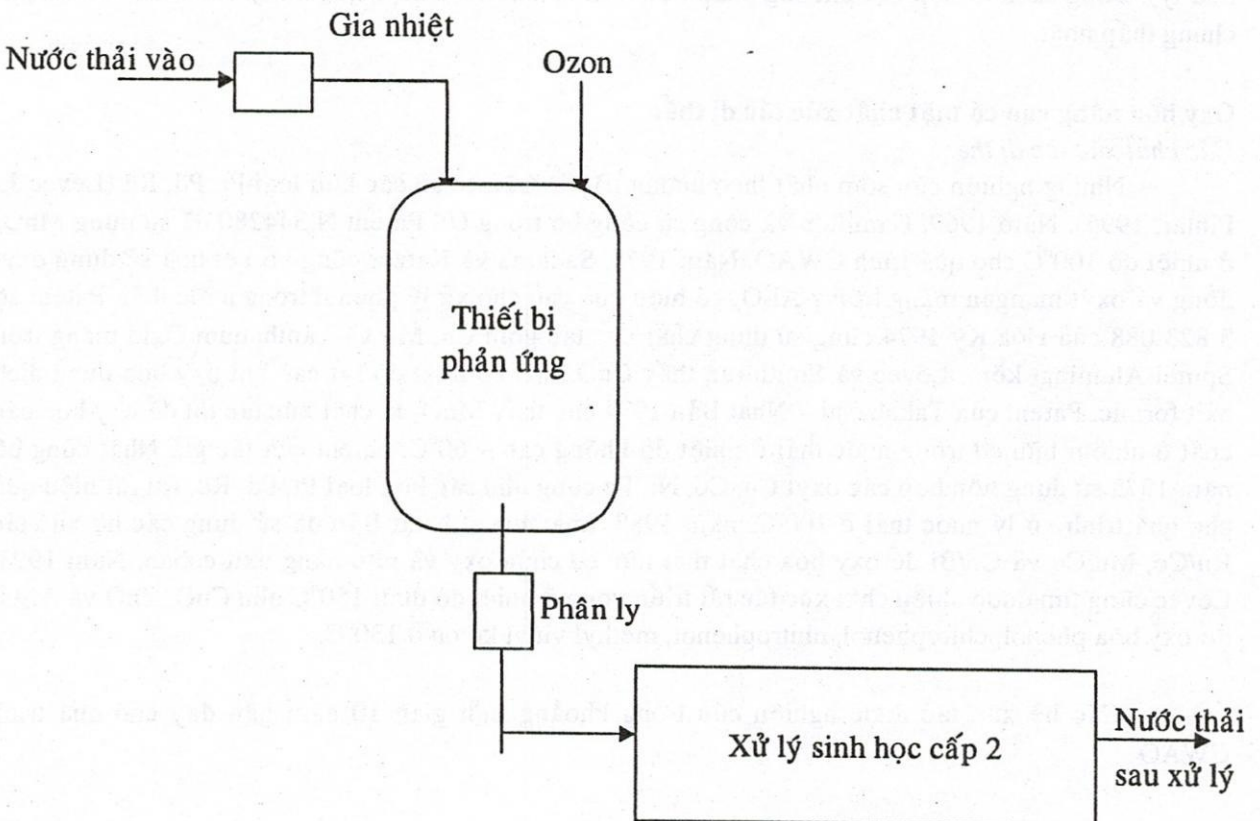
Các chất xúc tác dị thể:

Những nghiên cứu sớm nhất theo hướng này là trên cơ sở các kim loại Pt, Pd, Rd (Levec J., Pintar, 1995). Năm 1969, Hamilton và cộng sự công bố trong US Patent N 344280 đã sử dụng MnO₂ ở nhiệt độ 100°C cho quá trình CWAO. Năm 1974, Sadama và Katzer công bố kết quả sử dụng oxyt đồng và oxyt mangan mang trên γ -Al₂O₃ có hiệu quả cao cho xử lý phenol trong nước thải. Patent số 3 823 088 của Hoa Kỳ 1974 cũng sử dụng chất xúc tác gồm Cu, Mn và Lanthanum Oxid mang trên Spinel Aluminat kẽm. Levec và Smith tìm thấy CuO.ZnO có hoạt độ rất cao khi oxy hóa dung dịch axit formic. Patent của Takahashi – Nhật Bản 1974 cho thấy MnO₂ là chất xúc tác tốt để oxy hóa các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải ở nhiệt độ không cao ~ 60°C. patent của tác giả Nhật công bố năm 1975 sử dụng hỗn hợp các oxyt Cu, Co, Ni, Fe cũng như các kim loại Pt, Pd, Rd, Ru rất hiệu quả cho quá trình xử lý nước thải ở 100°C. năm 1988, Imamura – Nhật Bản đã sử dụng các hệ xúc tác Ru/Ce, Mn/Ce và Co/Bi để oxy hóa chất thải hữu cơ chứa oxy và nitơ bằng oxit coban. Năm 1993, Levec cũng tìm được nhiều chất xúc tác rất triển vọng ở nhiệt độ dưới 150°C như CuO, ZnO và Al₂O₃ để oxy hóa phenol, chlorphenol, nhitrophenol, methyl vinyl keton ở 130°C.

Các hệ xúc tác được nghiên cứu trong khoảng thời gian 10 năm gần đây cho quá trình CWAO

CHẤT XÚC TÁC		ÁP DỤNG ĐỂ XỬ LÝ
Phân loại: chất mang		
Cu	Oxyt nhôm	Phenol
-	-	Phenol
-	-	p-cresol
-	Oxyt nhôm, oxyt silic	chlorophenol
Cu-Zn	-	Hợp chất phenol
Cu-Mg-La	Aluminat kẽm	Axit Acetic
Mn	Oxyt nhôm	Phenol
-	SR 115	Chlorophenol
Mn-Ce	0	Polyethylenglycol
Mn-Zn-Cr	0	Nước thải công nghiệp
Cu-Co-Ti-Al	Xi măng	Phenol
Co	0	Các amin, alcohol
Co-Bi	0	Axit Acetic
Fe	Oxyt nhôm	Chlorophenol
Ru	Oxyt ceri	Phenol, alcohol
Ru-Rh	Oxyt nhôm	Bùn thải
Pt-Pd	Titan-Zirconi	Nước thải công nghiệp
Ru	Titan-Zirconi	Nước thải công nghiệp

- Sơ đồ công nghệ quá trình: Quá trình oxy hóa nâng cao có mặt chất xúc tác dị thể được thực hiện trong thiết bị phản ứng với sự hiện diện của 3 pha: chất xúc tác, chất thải lỏng và tác nhân oxy hóa (khí). Nước thải được bơm cao áp đưa vào thiết bị trao đổi nhiệt để gia nhiệt đến nhiệt độ cần thiết cho quá trình. Nước thải và tác nhân oxy hóa được đưa vào phần đỉnh của thiết bị phản ứng và đi xuống dưới qua lớp xúc tác rắn, sau đó ra khỏi thiết bị phản ứng rồi đi vào thiết bị phân tách khí-lỏng. Nước thải sau đó được tiếp tục đưa vào hệ thống phân hủy sinh học để xử lý cấp 2.



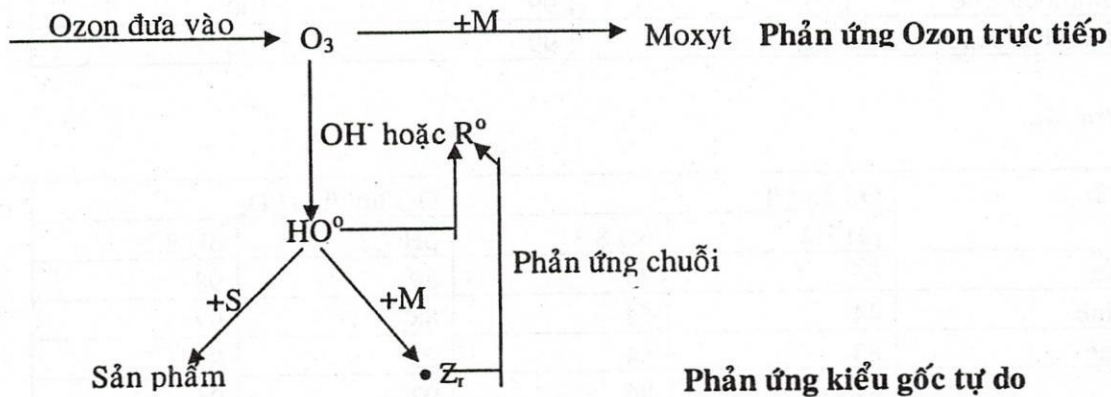
Ưu và khuyết điểm của phương pháp:

- **Ưu điểm:** xử lý các chất hữu cơ khó hoặc không thể phân hủy sinh học nói chung rất có hiệu quả. Quá trình xảy ra rất nhanh, thời gian lưu trong thiết bị phản ứng thường chỉ từ 30 – 120 phút đã đủ để xảy ra quá trình phân hủy nhờ vai trò quyết định của chất xúc tác. Nếu so sánh với thời gian của các quá trình phân hủy nhờ vi sinh vật, ngay cả đối với những chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học cũng phải cần đến nhiều ngày mới hoàn tất thì thấy rõ tính ưu việt của phương pháp oxy hóa nâng cao với sự có mặt của các chất xúc tác. Xử lý các kim loại nặng (chuyển sang dạng oxyt kết tủa) với hiệu suất cao.
- **Khuyết điểm:** phải lựa chọn chất xúc tác thích hợp, có hoạt tính cao, độ bền cao, giá thành thấp và không bị ngộ độc với nước thải. Các chất mang xúc tác phải chịu được môi trường

Oxy hoá nâng cao bằng Ozon:

Cơ chế phản ứng:

Ozon tác dụng trực tiếp với các chất hữu cơ trong dung dịch nước tạo thành các oxyt hoặc phản ứng thông qua gốc hydroxyl HO° . Quá trình phân hủy Ozon là một loại phản ứng chuỗi, bao gồm giai đoạn khơi mào do ion hydroxyde OH^- cho phản ứng tạo gốc tự do hydroxyl HO° , giai đoạn phát triển chuỗi và giai đoạn dứt chuỗi.



- M : Cấu tử phản ứng với Ozon
 HO° : gốc tự do hydroxyl
 OH^- : ion hydroxyde
 R° : gốc tự do hữu cơ
 S : chất bắt giữ gốc tự do HO°

Nhìn chung, oxy hóa chỉ bằng Ozon đạt mức độ phân hủy hạn chế, thường chỉ dùng trong khử trùng nước sạch hoặc nước thải. Để áp dụng vào việc xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ rất khó đạt được mức độ khoáng hóa hoàn toàn các chất hữu cơ do lượng gốc tự do HO° sinh ra ít. Do vậy, việc nghiên cứu để tìm các tác nhân phối hợp với Ozon nhằm tạo ra được nhiều gốc tự do HO° để đạt được hiệu quả oxy hóa cao hơn là điều rất cần thiết.

Những tác nhân được nghiên cứu nhiều là H_2O_2 , UV; các chất xúc tác đồng thể như Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , ... hoặc các chất xúc tác dị thể như oxyt kim loại TiO_2 , MnO_2 , ...

Hoạt hóa Ozon bằng kim loại trong dung dịch đồng thể:

Hewes và Davison đã thực hiện cho thấy xử lý nước thải bằng Ozon có mặt sunfat sắt II, mangan II, niken II hoặc coban II có hiệu suất xử lý cao hơn khi sử dụng Ozon đơn thuần.

Hassan M. đã xử lý màu của nước thải nhuộm azon bằng Ozon với xúc tác Fe II và Mn II.

Abdo đã xử lý khử màu nước thải nhuộm bằng Ozon với xúc tác sunfat kẽm, đồng, nitrat bạc và oxyt crom.

Hoạt hóa Ozon bằng xúc tác kim loại dị thể:

Al-Hayek đã nghiên cứu oxy hóa phenol bằng Ozon với sự có mặt của chất xúc tác Fe III/ Al₂O₃

Bhat và Gurol đã phân hủy chlorophenol bằng Ozon với xúc tác khoáng goethite

Naydenov và Mehandjiev đã xử lý benzen và 1,4-dioxane bằng Ozon với sự có mặt của chất xúc tác MnO₂.

Một số kết quả thực nghiệm:

Chlorobenzene (xúc tác đồng thể):

Hợp chất	O ₃ / pH cao % loại bỏ	O ₃ / Fe II % loại bỏ	O ₃ / Mn II % loại bỏ
Monochlorobenzene	100	100	98
Dichlorobenzene	94	100	100
Trichlorobenzene	98	99	100
Tetrachlorobenzene	83	99	100
Pentachlorobenzene	79	99	100

Thuốc trừ sâu:

Hợp chất	O ₃ , 3mg/l		O ₃ , 3mg/l +H ₂ O ₂	
	pH 7,2	pH 8,3	pH 7,2	pH 8,3
Atrazine	66	75	89	98
Propazine	44	54	88	92
Simazine	83	84	92	99
2,4-D	81	86	92	95
2,4-DP	76	85	91	96
2,4,5-T	71	80	89	95
Dicamba	53	67	78	97

Thuốc nhuộm:

Hợp chất	O ₃ / pH cao % loại bỏ	O ₃ / Fe II % loại bỏ	O ₃ / Mn II % loại bỏ
Anthraquinon	98	98	98
Nitroanilamin	96	98	98
R-SO ₃ Na	92	96	96
Phẩm sulfur	82	90	90

Kết luận

Việc nghiên cứu các quá trình oxy hóa nâng cao để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ loại khó hoặc không thể phân hủy sinh học, cũng như hóa chất độc hại nguy hiểm với nồng độ nhỏ trong nước thải công nghiệp đã thu được nhiều kết quả khả quan.

Việc áp dụng phương pháp oxy hóa nâng cao, sau đó xử lý lại nước thải bằng phương pháp sinh học truyền thống sẽ đạt được hiệu quả xử lý cao nhất với chi phí chung thấp nhất.

OZONE, AN EFFICIENT METHOD FOR WASTE WATER TREATMENT

Le Thuong Man, Phan Minh Tan, Nguyen Van Phuoc

ABSTRACT: Waste water of textile-dyeing, paper, pesticide manufacturing... industries which has hazardous compounds, can not be only treated by biological process.

The method of using Ozone and catalyst (Advanced oxidation processes) can do that.

Application Advanced oxidation processes, further biological treatment has optimal efficiency.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Trần Mạnh Trí, (2001) áp dụng các phương pháp oxy hóa nâng cao để xử lý nước thải công nghiệp.
2. Đặng Trấn Phong, (1998) Nghiên cứu khử màu nước thải nhuộm có chứa thuốc nhuộm hoạt tính.
3. R.B.Engel, (1995) Laundry Waste Water Treatment and Wash Process.
4. Iwahory, (1998) Electrical Waste Water System Employing Oxygen Recovery and Ozone Injection Means.
5. W.R.Martin, (1992) Ozone Treatment of Landfill Water.
6. C.Hinson, (1994) Method and Apparatus for Purifying Waste Water.