

## XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG OZON, KẾT HỢP XÚC TÁC DỊ THỂ

Lê Thượng Mãn<sup>1</sup>, Phan Minh Tân<sup>2</sup>, Nguyễn Văn Phước<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Trung tâm Công nghệ mới ALFA, <sup>2</sup> Sở Khoa học và Công nghệ Tp. HCM,

<sup>3</sup> Khoa Môi Trường, Trường ĐH Bách Khoa – ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 28 tháng 11 năm 2003)

### TÓM TẮT:

1. Tình trạng ô nhiễm và vấn đề màu của nước thải ngành dệt nhuộm
2. Áp dụng phương pháp oxy hóa nâng cao bằng tác nhân Ozon/ $Fe_2O_3/SiO_2$  để xử lý bậc 1
3. Xây dựng mô hình hoàn chỉnh để xử lý nước thải ngành dệt nhuộm

### I. Đặt vấn đề

Một cách tổng quát, công nghiệp dệt được phân chia thành các loại sau:

- Dệt và nhuộm vải Cotton: với loại sợi này, thuốc nhuộm hoạt tính hoặc hoàn nguyên hoặc trực tiếp được sử dụng ở hầu hết các nhà máy dệt: nhà máy dệt Thành Công, nhà máy dệt Thăng Lợi, công ty dệt may Gia Định, công ty dệt Sài Gòn (nhà máy dệt Chấn Á cũ).
- Dệt và nhuộm vải sợi tổng hợp (polyester): thuốc nhuộm phân tán. Các nhà máy tiêu biểu như: Thành Công, Thăng Lợi, Sài Gòn, ...
- Dệt và nhuộm vải Peco: thuốc nhuộm hoàn nguyên hoặc phân tán: nhà máy dệt Chấn Á.
- Ươm tơ và dệt lụa: đây là dạng công nghiệp dệt nhuộm mới được phát triển ở Việt Nam với nguyên liệu chủ yếu là ở trong nước trừ một số loại hóa chất đặc dụng, đó là điểm khác biệt với các nhà máy dệt khác là nguyên liệu phải nhập ngoại 100%. Xí nghiệp chế biến tơ tằm Bảo Lộc, nhà máy ươm tơ tự động Đại Lào, Hòa Bình, Bình Minh, Rạng Đông, xí nghiệp dệt lụa tơ tằm VISIN, xí nghiệp liên doanh VICOTEX.

Cùng với sự ra đời của hàng loạt các xí nghiệp dệt nhuộm có vốn đầu tư của nước ngoài với những máy móc thiết bị và công nghệ tương đối mới là sự đầu tư đổi mới thiết bị và công nghệ của các doanh nghiệp trong nước. Về phương diện môi trường thì các xí nghiệp mới ra đời này tuy có khả năng gây ô nhiễm ít hơn các xí nghiệp cũ nhưng về cơ bản vẫn chưa giải quyết được tình trạng ô nhiễm môi trường (nhất là ô nhiễm nguồn nước do nước thải các loại) và với số lượng ngày càng nhiều như hiện nay thì ngành dệt nhuộm đang thực sự là một trong các nguồn đáng kể gây ô nhiễm môi trường cho khu vực.

Các loại phẩm nhuộm thường được sử dụng bao gồm:

- Phẩm nhuộm phân tán: là phẩm không tan trong nước nhưng ở trạng thái phân tán và huyền濁 trong dung dịch, có thể phân tán trên sợi, mạch phân tử thường nhỏ (nhờ thế phân tán dễ). Có thể có nhiều họ khác nhau như: anthraquinone, nitroanilamin, ... được dùng để nhuộm sợi: poliamide, poliester, axêtat, ...
- Phẩm trực tiếp: dùng để nhuộm vải cotton trong môi trường kiềm, thường là muối sulfonat của các hợp chất hữu cơ  $R - SO_3Na$ . Kém bền với ánh sáng và khi giặt giữ.

- Phẩm nhuộm axít: đa số những hợp chất sulfo chứa một hay nhiều nhóm SO<sub>3</sub>H và một vài dẫn xuất chứa nhóm COOH dùng nhuộm trực tiếp các loại tơ sợi chứa nhóm bazơ như: len, tơ, poliamide, ...
- Phẩm nhuộm hoạt tính: có công thức tổng quát: S – F – T = X, trong đó F: phân tử mang màu, S: nhóm tan trong nước (SO<sub>3</sub>Na, COONa), T: gốc mang phản ứng, (có thể là nhóm clo hay vinyl), X: nhóm có khả năng phản ứng, ... Thuốc sẽ phản ứng xơ trực tiếp và sản phẩm phụ là HCl nên cần nhuộm trong môi trường kiềm yếu.
- Phẩm hoàn nguyên: bao gồm các họ màu khác nhau như: indigo, dẫn xuất anthraquinone, phẩm sulfua, ... dùng để nhuộm chỉ, sợi bông, visco, sợi tổng hợp.

Ngoài ra, để được mặt hàng vải đẹp, bền màu và thích hợp với nhu cầu, ngoài sản phẩm nhuộm còn dùng các chất trợ khác: chất thấm, chất tải (nhuộm phân tán), chất giặt, chất điện li (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), chất điều chỉnh pH (CH<sub>3</sub>COOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH), chất hồ chống mốc, hồ mềm, hồ láng, chất chống loang màu, ...

Tùy thuộc vào công nghệ nhuộm mà lượng phẩm nhuộm đi vào trong sản phẩm vải nhiều hay ít. Lượng thuốc nhuộm thừa là nguyên nhân gây màu và gây ô nhiễm nước thải.

Bảng 1.1 – Thành phần và nồng độ các chất trong nước thải ngành dệt nhuộm:

Thông số ô nhiễm	Dệt nhuộm	Công nghệ dệt lụa tơ tằm	
		Ươm tơ	Giũ nhộng
pH	2-14	6,5-7,5	6,5-7,5
COD (mg/l)	60-5.000	60-100	25.000-67.000
BOD ( mg/l)	20-3.000	45-70	18.000-45.000
SS ( mg/l)	10-18.000	20-30	350-500
PO <sub>4</sub> ( mg/l)	< 5	< 5	1.350-2.500
SO <sub>4</sub> (mg/l)	50-2.000	< 5	< 5
Độ màu ( Pt – Co )	40-50.000	< 20	-
N <sub>tổng</sub> ( mg/l)	-	< 10	800-1.200
Lưu lượng ( m <sup>3</sup> /tấn sản phẩm )	4-400	80-100	2-3

Bảng 1.2 – Thành phần và tính chất nước thải của nhà máy dệt nhuộm lớn ở Tp. Hồ Chí Minh

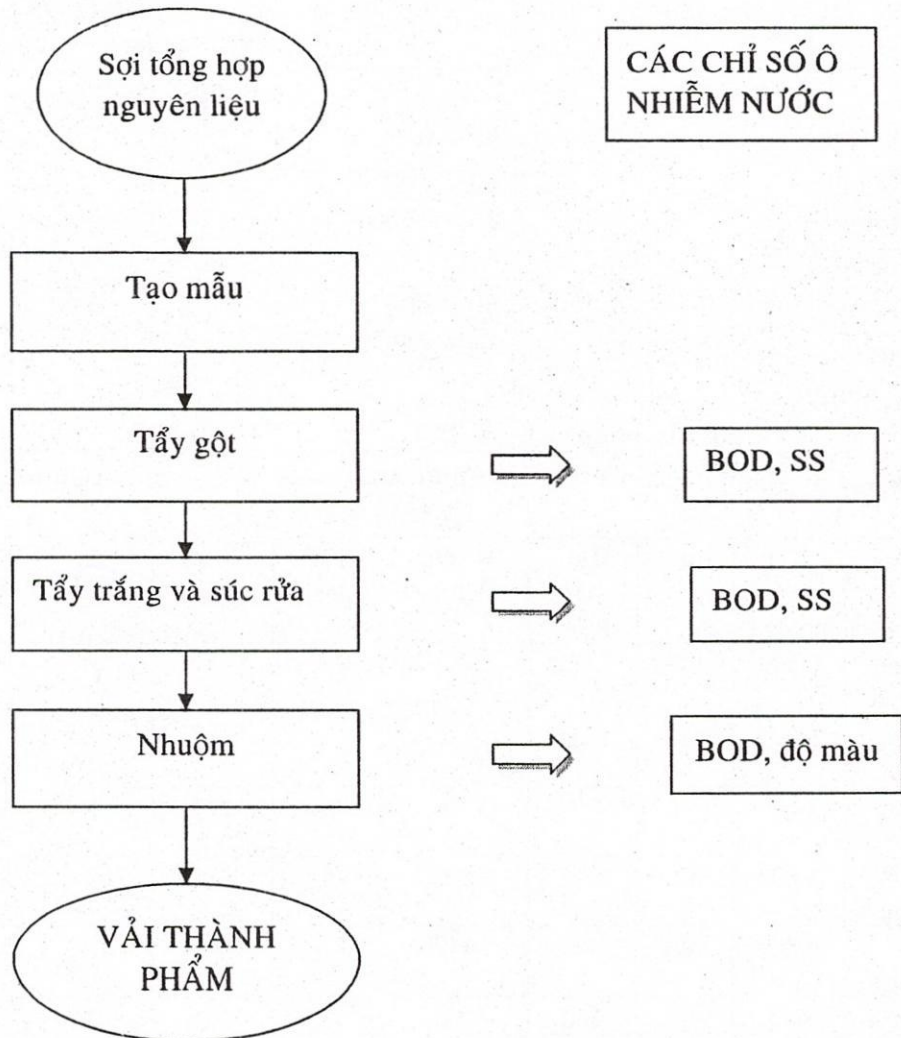
Đơn vị	Lưu lượng m <sup>3</sup> /ngđ	pH	Độ màu PtCo	Độ đục MgSiO <sub>2</sub> /l	BOD mg/l	COD mg/l	SS mg/l	SO <sub>4</sub> mg/l	PO <sub>4</sub> mg/l	KL nặng mg/l
Thành Công	6.500	9,2	1.160	120	280	651	98	298	0,25	
Thắng Lợi	5.000	5,6	1.250	145	350	630	95	76	1,31	Cr = 0,4
Phong Phú	3.600	7,5	510	92	180	480	45	45	1,68	Cr = vết
Phước Long	1.800	5,6	490	63	190	486	57	121	0,96	Cr = 0,1
Việt Thắng	4.800	10,1	969	140	250	506	30	145	0,40	
Chấn Á	420	7,2	560	51	130	563	98	105	0,25	Cr = 0,2
Gia Định	1.300	7,2	260	-	-	230	85	32	0,25	

Bảng 1.3 Mức độ “không gắn màu” của các loại thuốc nhuộm thường sử dụng.

Loại thuốc nhuộm	Mức độ không gắn màu (%)
Trực tiếp	10-30
Phân tán	1-10
Acid	5-15
Bazơ, Cation	1-5
Hoạt tính	15-40
Hoàn nguyên	5-15

Nước thải công nghiệp dệt nhuộm rất đa dạng và phức tạp. Theo tính toán từ các loại hóa chất sử dụng như: phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất điện ly, chất ngậm, chất tạo môi trường, tinh bột, men, chất oxy hóa, ... đã có hàng trăm loại hóa chất đặc trưng và như trên đã trình bày nhiều loại hóa chất này hòa tan dưới dạng ion và các chất kim loại nặng đã làm tăng thêm tính độc hại không những trong thời gian trước mắt mà còn về lâu dài sau này đến môi trường sống.

1.4 - Công nghệ sản xuất vải tổng hợp và khả năng gây ô nhiễm



## II. Giới thiệu về xúc tác

### II.1. Xúc tác đồng thể

Xúc tác đồng thể là chất xúc tác cùng pha với chất phản ứng, phân bố đều thành một thể thống nhất, phản ứng xảy ra trong toàn bộ thể tích. Vận tốc của phản ứng tỷ lệ với nồng độ ban đầu của chất xúc tác. Ưu điểm của xúc tác đồng thể là khả năng tiếp xúc của chất phản ứng và xúc tác lớn, cho nên sự tương tác lớn, khả năng phản ứng dễ dàng xảy ra. Tuy nhiên nhược điểm của loại xúc tác này là:

- Không thể tách hết xúc tác với chất phản ứng dẫn đến xúc tác có thể bị hư
- Khó điều chỉnh thời gian phản ứng
- Phản ứng không xảy ra liên tục
- Trong phản ứng này, thì sự tạo thành hợp chất trung gian bền hoặc không bền dựa vào sự thay đổi tính chất của nó (màu sắc, từ tính, ...)

Xúc tác đồng thể được sử dụng trong nhiều công nghệ chế biến thực phẩm: rượu, bia, ... hay trong công nghệ sản xuất: nhựa, cao su, ... và quan trọng nhất là được dùng trong ngành công nghệ môi trường.

Chẳng hạn như việc sử dụng keo nhôm, vôi, phèn sắt, ... để kết tủa Ca, Mg có trong nước hoặc Mn, Fe, ... hoặc những chất oxy hóa mạnh phân hủy các chất ô nhiễm thành những chất ít độc hơn như  $K_2MnO_4$ ,  $ClO_2$ ,  $Cl_2$ , ...

Người ta đã phát hiện ra rằng với tác nhân Fenton (hệ xúc tác  $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) là chất oxy hóa rất mạnh, có khả năng phá hủy nhiều chất độc hại, hữu cơ. Bên cạnh đó, người ta còn sử dụng tác nhân Fenton kèm theo UV, hoặc Ozon hay các oxid kim loại khác như trong  $Al_2O_3$ , Al, Cu,  $TiO_2$  v.v..

### II.2. Hệ xúc tác dị thể

Hệ xúc tác dị thể trong đó chất xúc tác và chất phản ứng ở hai pha khác nhau. Phản ứng dị thể là phản ứng xảy ra trên bề mặt của hai pha. Thời gian chất phản ứng tác dụng với chất xúc tác gọi là thời gian tiếp xúc và có các giai đoạn như sau:

- Hấp phụ chất phản ứng trên bề mặt các tâm hoạt tính
- Phản ứng xảy ra trên bề mặt
- Giải hấp phụ sản phẩm
- Khuếch tán sản phẩm vào thể tích

Ưu điểm của xúc tác dị thể:

- Phản ứng có thể xảy ra liên tục, hỗn hợp và xúc tác tách ra khỏi nhau sau phản ứng
- Có thể điều chỉnh được thời gian phản ứng một cách dễ dàng

Tuy nhiên, nhược điểm của xúc tác dị thể là dễ bị ngộ độc làm giảm hoạt tính của xúc tác. Sự mất hoạt tính có thể do các chất lạ hấp thụ mạnh lên bề mặt của xúc tác, cũng có thể do xúc tác bị vỡ, bị kết dính lại hoặc kết tinh, thậm chí có thể do bề mặt bị che phủ bởi sản phẩm phản ứng.

Để khắc phục những nhược điểm này, người ta thêm vào trong quá trình xúc tác những chất phụ gia để tránh sự kết dính, kết tinh, tái sinh, xúc tác bằng cách oxy hóa đốt bề mặt xúc tác ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phản ứng.

Trong nhiều công nghệ xử lý khí thải từ các nhà máy xí nghiệp thì xúc tác dị thể đóng vai trò rất lớn trong quy trình này. Hiện nay, người ta điều chế tổng hợp được nhiều loại xúc tác zeolit với các lỗ xốp, lỗ mao quản khác nhau cho phép xử lý các chất đốt: than đá, cốc, diesel, xăng một cách có hiệu quả nhất.

Đối với động cơ đốt trong: xe máy, ô tô, ... thì với những ống pô xúc tác sẽ có tác dụng chuyển khí thải độc như CO thành CO<sub>2</sub>, oxy hóa hydrocacbon thành CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, khử NO<sub>x</sub> các oxid azote thành N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O ...

Trong công nghệ xử lý nước thải, xúc tác dị thể cũng có nhiều đóng góp. Các chất xúc tác kim loại trên chất mang có thể phân hủy tốt các chất độc hại như phenol thành những chất không độc. Các nghiên cứu chuyển hóa nhanh phenol trên các xúc tác Fe – ZSM – 5, Cu/ZMS – 5 Cu/Bentonit, ... và đã thu hút được kết quả tốt.

### III. Phản ứng của ozon

#### III.1. Cơ chế phản ứng

Ozon (O<sub>3</sub>) là sản phẩm tạo ra từ oxy (O<sub>2</sub>) trong điều kiện phóng điện. Phân tử Ozon hấp thụ tia cực tím ứng với ε<sub>max</sub> ở 258nm là 3150 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>. Trong môi trường nước ở pH=0, thế oxy hóa khử của nó là 2,07 V. Ozon là một chất oxy hóa rất mạnh và độc, trong không khí lượng cực đại cho phép đối với một người lao động trong 8 giờ là 200µg/m<sup>3</sup>. Ozon có mùi cay và rất đặc trưng.

Từ công thức hóa học O<sub>3</sub>, Ozon có trạng thái cơ bản của một gốc bậc hai (di-radical).

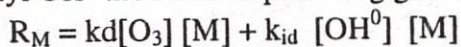
Dưới dạng một lưỡng cực, Ozon sẽ dẫn đến sự cộng hưởng lưỡng cực đóng vòng 1-3 đối với các hợp chất tham gia phản ứng là các chất có các liên kết chưa bão hòa. Khả năng phản ứng sẽ càng lớn hơn vì các liên kết đôi tự nó sẽ bị phân cực.

Ozon cũng là một tác nhân electrophile (ái điện tử) mạnh, dễ dàng tương tác với các chất bị phân cực mạnh.

Trong nước, Ozon là chất oxy hóa không bền. Tác nhân đầu tiên gây ra sự phân hủy Ozon là ion hydroxyl OH<sup>-</sup>. Ion Hydroxyl OH<sup>-</sup> đóng vai trò chất cảm ứng phản ứng gốc, nghĩa là một tác nhân hóa học tác dụng với Ozon để dẫn đến việc hình thành một gốc OH<sup>0</sup>. Người ta nhận thấy có sự hình thành các loại gốc kém hoạt động hơn như gốc superoxyde (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) và hydroperoxyle (HO<sub>2</sub><sup>0</sup>).

Sau đó, Ozon tác dụng với gốc OH<sup>0</sup> để sinh ra một gốc OH<sup>0</sup> mới. Ozon hoạt động như một chất hỗ trợ cho phản ứng gốc, phản ứng với một gốc OH<sup>0</sup> để tạo ra một gốc mới và do đó, duy trì một chu trình gốc.

Do đó, khi hoà tan Ozon vào nước, ta có một môi trường phản ứng bao gồm đồng thời Ozon ban đầu và các tác nhân oxy hóa thứ cấp, trong đó có gốc OH<sup>0</sup>. Các phản ứng oxy hóa xảy ra nhờ Ozon ở dạng phân tử (phân tử phản ứng trực tiếp) và nhờ chủ yếu vào các gốc hydroxyl OH<sup>0</sup> theo cơ chế phản ứng gián tiếp.



Trong đó M là chất tan

#### III.2. Các sản phẩm phụ của phản ứng ozon hóa

Ozon và các gốc OH<sup>0</sup> có khả năng tạo ra trong nước xử lý nhiều sản phẩm phụ, trong đó có các aldehyde và các bromate.

Các aldehyde: sự có mặt của chúng là dấu hiệu cho biết nước cần xử lý có ít chất hữu cơ. Các andehyde thường là các hợp chất mạch thẳng từ C<sub>1</sub> đến C<sub>8</sub> và luôn luôn kèm theo các acide tương ứng. Hiện nay, không có một tiêu chuẩn nào về các sản phẩm đó và sự hiện diện của chúng chỉ được nêu lên trong các nghiên cứu cơ bản.

Các bromate: Ion bromure (Br) có mặt trong đa số nguồn nước với hàm lượng từ 30 đến 100 $\mu$ g/l. Cơ chế hình thành của nó rất phức tạp, phải có sự hiện diện của các tác nhân oxy hóa  $O_3$ ,  $OH^0$  và  $HCO_3^0$ .

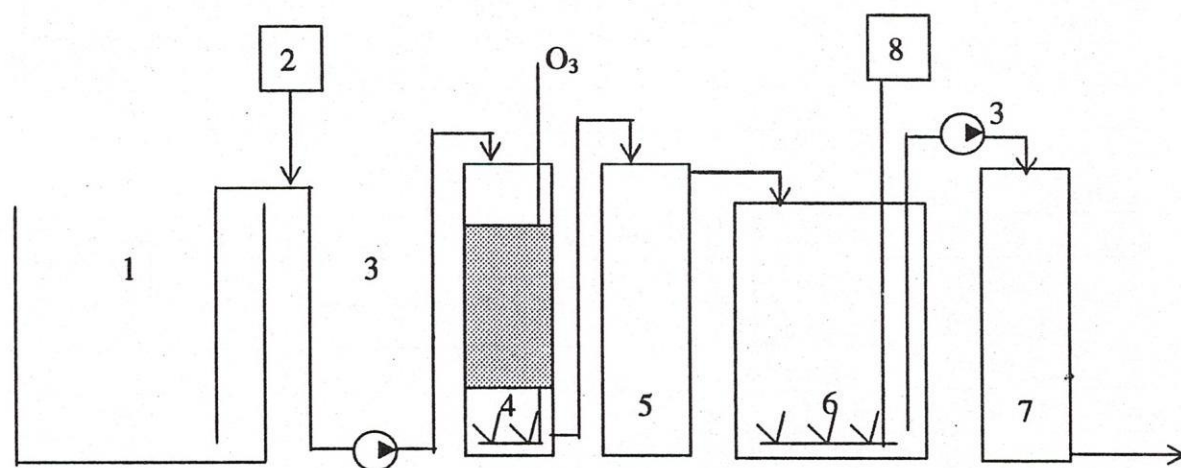
#### IV. Đối tượng nghiên cứu

##### IV.1. Mẫu nước thải

STT	TÊN DOANH NGHIỆP	pH	COD (mg/l)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	SS (mg/l)	Màu (mg/l)	Nhiệt độ (°C)
01	CTY HOÀNG PHONG 19/61 Hương Lộ 2, P.19, Q.TB	7,32	3420	257	31	10243	30,6
02	CƠ SỞ NGỌC HẢI 16/61 Thoại Ngọc Hầu, P.19, Q.TB	6,30	6840	1313	218	20165	30,3
03	CTY PHÚ HÒA 306 Hồng Lạc, P.11, Q.TB	7,75	341	86	154	355	30,2

- Thời điểm thực hiện: 2000, 2001, 2002, 2003
- Phương pháp đo:
  - + pH : Đo bằng máy MP 220
  - + COD : APHA 5220 C
  - + BOD<sub>5</sub> : APHA 5210C
  - + SS : TCVN 4560 – 1998
  - + Màu : Đo bằng máy
  - + Nhiệt độ : Đo bằng máy MP 220

##### IV.2. Mô hình thiết bị



1: Bể chứa nước thải nguồn

2: Bộ điều chỉnh pH

3: Bơm

4: Thiết bị Ozon hóa

5: Thiết bị phản ứng

6: Thiết bị sinh học tiếp xúc

7: Thiết bị lọc

8: Máy thổi khí

- Xúc tác:  $Fe_2O_3/SiO_2$

**V. Kết quả**

**V.1. Kết quả thí nghiệm**

- COD<sub>vào</sub> = 2.500mg/l; BOD<sub>vào</sub> = 200mg/l; màu = 8.000mg/l
- Ozon = 0,1M

HÀM LƯỢNG Fe <sup>3+</sup> (M)	THỜI GIAN PHẢN ỨNG (phút)	COD (mg/l)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	Màu (mg/l)
2 x 10 <sup>-4</sup> M	15	515	50	2.012
	30	295	30	815
	60	195	20	650
1,5 x 10 <sup>-4</sup> M	15	550	70	2.115
	30	450	45	932
	60	305	25	724
1,0 x 10 <sup>-4</sup> M	15	1.000	120	3.720
	30	650	80	2.020
	60	450	45	932

- COD<sub>vào</sub> = 2.500mg/l; BOD<sub>vào</sub> = 200mg/l; màu = 8.000mg/l
- Fe<sup>3+</sup> = 2 x 10<sup>-4</sup>M

HÀM LƯỢNG OZON (M)	THỜI GIAN PHẢN ỨNG (phút)	COD (mg/l)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	Màu (mg/l)
0,08	15	550	70	2.115
	30	480	48	960
	60	300	30	815
0,06	15	635	75	2.020
	30	460	45	930
	60	350	35	900
0,04	15	620	72	1900
	30	500	48	1980
	60	440	45	932

- COD<sub>vào</sub> = 2.500mg/l

pH	Fe <sup>3+</sup> (M)	Ozon (M)	THỜI GIAN PHẢN ỨNG (phút)	COD (mg/l)
2	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,04	15	1.200
2	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,06	30	800
2	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,08	60	550
4	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,04	15	1.100
4	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,06	30	700
4	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,08	60	500
6	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,04	15	1.200
6	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,06	30	850
6	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,08	60	600
8	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,04	15	1.300
8	1,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,06	30	950
8	2 x 10 <sup>-4</sup>	0,08	60	700

**V.2. Quy hoạch thực nghiệm**

Phương trình hồi quy

$$y = 93 + 3 x_1 + 2,5 x_2 + 2,5 x_3$$

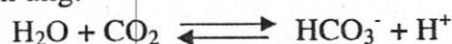
Trong đó:  $x_1, x_2, x_3$  là giá trị quy đổi của pH, nồng độ Ozon và  $Fe^{3+}$ 

Giải phương trình trên, thu được kết quả:

- pH = 4,5
- Ozon = 0,06M
- $Fe^{3+} = 0,15 \times 10^{-4}M$

**VI. Nhận xét**

- Có thể sử dụng hệ Ozon/ $Fe_2O_3/SiO_2$  để phân hủy màu và xử lý bước 1 nước thải dệt nhuộm, tạo thành các hợp chất hữu cơ đơn giản. Việc xử lý triệt để được thực hiện ở bước 2, bởi quá trình oxy hóa sinh học hiếu khí.
- PH của nước thải sau xử lý bước 1 = 2 - 3 chứng tỏ có sự hiện diện của axit vô cơ, tạo thành do phản ứng:



## TREATING DYEING – TEXTILE INDUSTRY WASTE WATER BY USING OZONE & CATALYST

Le Thuong Man, Phan Minh Tan, Nguyen Van Phuoc

**ABSTRACT:**

1. Color presentation in dyeing – textile industry waste water and polluting situation
2. Applying advanced oxidation method by using Ozone/ $Fe_2O_3/SiO_2$  system to treat dyeing – textile industry waste water (step 1).
3. Establishing Completely Pilot test to treat dyeing – textile industry waste water

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1] Nguyễn Văn Phước, *Kỹ Thuật Xử Lý Chất Thải Công Nghiệp*, Trường ĐH Kỹ Thuật Tp.HCM, 1997.
- [2] *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải, khí thải một số cơ sở công nghiệp trọng điểm ở Tp.Hồ Chí Minh*, Sở Khoa Học Công Nghệ & Môi Trường Tp. HCM, 1997.
- [3] Nguyễn Trung Việt, *Xử Lý Nước Thải Ngành Dệt Nhuộm*, Sở Khoa Học Công Nghệ & Môi Trường Tp. HCM, 1998.
- [4] Alain Laplanche, *xử lý nguồn ô nhiễm hữu cơ*, lớp chuyên đề Việt - Pháp “Tài nguyên, chất lượng và xử lý nước”, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, 1999.
- [5] H.S. Peavy, D.R. Rowe, *Environmental Engineering*, McGraw-Hill Book Company, 1985.
- [6] R.L.Droste, *Theory and Practice of Water And Waste Water Treatment*, John Wiley & Sons, Inc, 1997.



- [7] A.E.Greenberg, L.S.Clesceri, *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, American Public Health Association, 1992.
- [8] J.F.Harrison, *Ozone for Point-of-Use, Point-of-Entry, And Small Water System Water Treatment Applications*, Water Quality Association, 1999.
- [9] R.Eliassen, P.H.King, R.K.Linsley, *Waste Water Engineering*, McGraw-Hill Book Company, 1995.
- [10] Deheurles, Beaujean, *Method for a Waste Water Treatment Plant*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1994.
- [11] W.R.Martin, *Ozone Treatment of Landfill Waste Water*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1992
- [12] K.R.Schneider, *Apparatus for Removal of Solid, Chemical and Bacterial Waste From Water*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1994.
- [13] C.Hinson, *Method and Apparatus for Purifying Waste water*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1994.
- [14] P.C.Kearney, *Equipment for Treating Waste Water*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1989.
- [15] Iwahori; Keisuke, *Electrical Waste Water System Employing Oxygen Recovery and Ozone Injection Means*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1988.
- [16] W.M.Zimberg, *Sewage and Waste Water Treatment*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1980.
- [17] A.V.Gelder, *Ozone Disinfection in Waste Water treatment with Recycling of Ozonation off gas*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1979.
- [18] W.P.Key, *Method and Apparatus for Waste Water treatment*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1977.
- [19] G.Bernreiter, *Chemical Waste Water Treatment Method*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1977.
- [20] G.Tiezhu, *Method and Apparatus For Treating Waste Water*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1998.
- [21] E. Thieblin, *Method and Device For Purifying Waste Water Comprising an Additional Sludge Treatment by Ozonation*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1998.
- [22] J.Cornish, R.Blackman, *Odour Controlled Waste Water Treatment System*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1995.
- [23] R.B. Engel, J.B.Gallo, *Laundry Waste Water Treatment and Wash Process*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1995.
- [24] J.D.Willis, *Waste Water Treatment*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1994.
- [25] B. W. Costello, *Method and Apparatus For Purifying Waste Water*, International Application Published under the Patent Cooperation Treaty, 1993.
- [26] Triple O Systems Inc, *Installation and Maintenance Manual of Ozone Water Treatment System* 1994.
- [27] Ozone Tech Inc, *Installation and Maintenance Manual of Ozone Water Treatment System* 1994.