

NGHIÊN CỨU SO SÁNH KHẢ NĂNG XỬ LÝ NƯỚC RỈ RÁC BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA BẰNG O₃ VÀ OXY HÓA TIỀN TIẾN (AOPs)

Nguyễn Thị Ngọc Bích¹, Đặng Xuân Hiến²

¹CN. Trường Đại học Lâm nghiệp Việt Nam

²PGS.TS. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

TÓM TẮT

Nghiên cứu xử lý COD và độ màu của nước rỉ rác được thực hiện trên hệ phản ứng Pilot oxy hóa nâng cao (AOPs) tại phòng thí nghiệm của Viện Khoa học và Công nghệ môi trường, Đại học Bách khoa Hà Nội. Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ O₃/UV có hiệu quả trong việc xử lý màu và COD trong nước rỉ rác. Hiệu suất xử lý bằng hệ oxy hóa O₃/UV cao hơn so với hệ oxy hóa O₃ đơn thuần. Tại pH = 7,5; thời gian 60 phút, nồng độ O₃ đầu vào là 2,88 g/h thì hiệu suất xử lý của hệ O₃ là: COD 30,98%, độ màu 76,17%; trong khi đó hệ O₃/UV hiệu suất xử lý đạt được là: 53,2% COD, 95,5% độ màu. Hiệu quả sử dụng ozon của hệ có kết hợp O₃ /UV cũng cao hơn khi chỉ sử dụng O₃ đơn thuần.

Từ khóa: AOPs, chất hữu cơ khó phân hủy, O₃/UV, xử lý nước rỉ rác

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước rỉ rác là một loại nước thải chảy ra từ bãi rác có thành phần phức tạp và khó xử lý do đặc tính phụ thuộc nhiều vào thành phần rác thải, điều kiện tự nhiên, thời tiết khu vực, đặc biệt là thời gian chôn lấp rác. Với những bãi rác trẻ (<5năm) thì nước rỉ rác có pH thấp và COD > 10000 mg/l, với những bãi rác trên 10 năm có pH cao (>7) và COD vào khoảng 40000 mg/l. Tuy nhiên tỷ lệ BOD₅/COD (biểu thị khả năng phân hủy sinh học) thì lại giảm mạnh từ 0,5 xuống dưới 0,1 có khi chỉ còn 0,02 (WeiLi.et.al, Hindawi Publishing Corporation, 2010); nồng độ các acid hữu cơ khó phân hủy tăng lên đặc biệt dẫn tới khả năng khó phân hủy sinh học tăng lên. Do vậy việc xử lý nước rỉ rác theo cách thông thường sẽ trở lên kém hiệu quả.

Hiện nay đã có nhiều công nghệ được áp dụng trong xử lý nước rác như sử dụng công nghệ màng: Microfiltration(MF), Ultrafiltration(UF), Nanofiltration(NF), Reverseosmosis(RO) (S.Renou et al). Tuy nhiên kỹ thuật oxy hóa, đặc biệt là AOPs vẫn được coi là có hiệu quả và dễ thực hiện hơn cả.

AOPs (Advance Oxidation Processes) là phương pháp oxy hóa. Sự tiến bộ của nó hơn các phương pháp thông thường là tạo ra gốc hoạt hóa OH* có tính linh động cao và khả

năng oxy hóa mạnh hơn các biện pháp oxy hóa thông thường (Đặng Xuân Hiến, Cơ sở của phương pháp oxy hóa nâng cao, 2011). Ở Việt Nam mới chỉ có bãi rác Gò Cát sử dụng kỹ thuật AOPs trong dây chuyền công nghệ xử lý nước rác (Trần Mạnh Trí, Xử lý nước rỉ rác tại bãi rác Gò Cát, 2007). Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu đã được thực hiện dựa trên khả năng oxy hóa của của ozon và kỹ thuật oxy hóa nâng cao (AOPs) kết hợp O₃ và tia UV để so sánh và tìm ra điều kiện thời gian phản ứng và pH tối ưu cho việc xử lý nước rỉ rác.

II. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Cơ sở lý thuyết

2.1.1. Phản ứng của ozon

Ozon là chất oxi hoá tương đối mạnh, nó có khả năng phản ứng trực tiếp với các gốc hydrocarbon gây phá vỡ cấu trúc mạch và tạo ra các sản phẩm dễ phân hủy sinh học hoặc có thể oxy hóa hoàn toàn thành CO₂ và H₂O. Điện thế oxy hóa khử của các phản ứng có thể lên tới 2,07 V. Trong các phản ứng O₃ tác động trực tiếp vào các vị trí ortho và para của các vòng thơm.

Phản ứng oxy hóa các hydrocarbon bởi O₃ có thể biểu diễn vắn tắt như sau:

$O_3 + \text{Hydrocarbon} \rightarrow CO_2 + H_2O$ (hoặc Hydrocarbon đơn giản hơn)

Động học của phản ứng bậc 1 của ozon với các hydrocacbon [3]:

$$r = k \cdot [O_3] \cdot [\text{Hydrocacbon}]$$

Trong đó r: tốc độ phản ứng (giờ⁻¹); k: hằng số tốc độ phản ứng; [O₃]: nồng độ ozon (g/l); [hydrocacbon]: nồng độ các hydrocacbon (g/l).

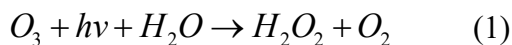
Tia UV được sử dụng có bước sóng 250 nm đến 260 nm, O₃ có khả năng hấp thụ cực đại tia cực tím độ hấp thụ A=3000 l/mol.cm. Mức độ hấp thụ này được biểu hiện bằng:

$$\sum f(\lambda) \cdot \lambda = 27,8 \quad (\%)$$

Điều này có nghĩa có 27,8% cường độ đèn không được hấp thụ, như vậy có tới hơn 70% năng lượng UV được O₃ hấp thụ để tạo ra gốc Hydroxyl (OH*) linh động [5].

2.1.2. Phản ứng hệ ozon/ UV

Việc kết hợp giữa ozon và tia UV là một tiến bộ trong kỹ thuật oxi hoá do quá trình tạo thành gốc hydroxyl có tính oxi hoá mạnh hơn nhiều so với ozon hay UV đơn thuần. Trong bể phản ứng, nếu đạt được điều kiện tối ưu sẽ vừa xảy ra oxi hóa trực tiếp vừa xảy ra oxi hoá gián tiếp. Phản ứng xảy ra được biểu diễn theo các phương trình sau [4]:



Hệ O₃/UV có hệ số hấp thụ ε = 36000 M⁻¹cm⁻¹ tại bước sóng 254 nm [4,6].

Tốc độ phân hủy chất hữu cơ (r_p) được tính như sau:

$$r_p = dC_p/dt = \Delta_p F_p I_{hp} + k_p C_{OZ} C_p + k_{OH,P} C_{OH} C_p,$$

Trong đó, I_{hp} là cường độ bức xạ bị hấp phụ bởi dung dịch chất nghiên cứu; F_p - phần bức xạ bị chất hấp phụ; Δ_p - hiệu suất quang của chất; C_p - nồng độ chất trong dung dịch; C_{OZ} - nồng độ ozone trong dung dịch; k_p - hằng số phản ứng trực tiếp giữa ozone với chất; C_{OH} - nồng độ gốc OH^o trong dung dịch; k_{OH,P} - hằng số phản ứng giữa gốc OH^o với chất.

Chất hữu cơ bị phân hủy bởi 3 tác nhân: một là O₃, hai là tia UV hai tác nhân này đóng vai trò oxy hóa trực tiếp và ba là gốc hydroxyl tạo thành trong các phản ứng như (1) và (2) đóng vai trò oxy hóa gián tiếp.

2.2. Thực nghiệm

2.2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đề tài phân tích sơ bộ tính chất của các giai đoạn nước rỉ rác từ bãi rác trong các giai đoạn khác nhau và tại nhiều vị trí của khu vực chứa nước rỉ ra từ bãi rác Nam Sơn, Sóc Sơn, Hà Nội. Kết quả cho thấy sự biến đổi các thành phần của chúng không ổn định thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Đặc tính nước rác tại bãi rác Nam Sơn

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị, thứ nguyên	Kết quả đo
1	pH	-	6 – 8,5
2	COD	mg/l	1800 – 13000
3	BOD5	mg/l	1200 – 4300
4	Độ màu	Pt-Co	4342 - 15450
5	TKN	mg/l	1214 – 2737
6	N-NH4	mg/l	1050 - 2420
7	N-NO3	mg/l	61 - 121
8	N-NO2	mg/l	0,9 – 1,25
9	P-PO4	mg/l	80 - 138,5
10	HCO ₃ ⁻	mg/l	10394,37

Nguồn: tác giả điều tra, thực hiện

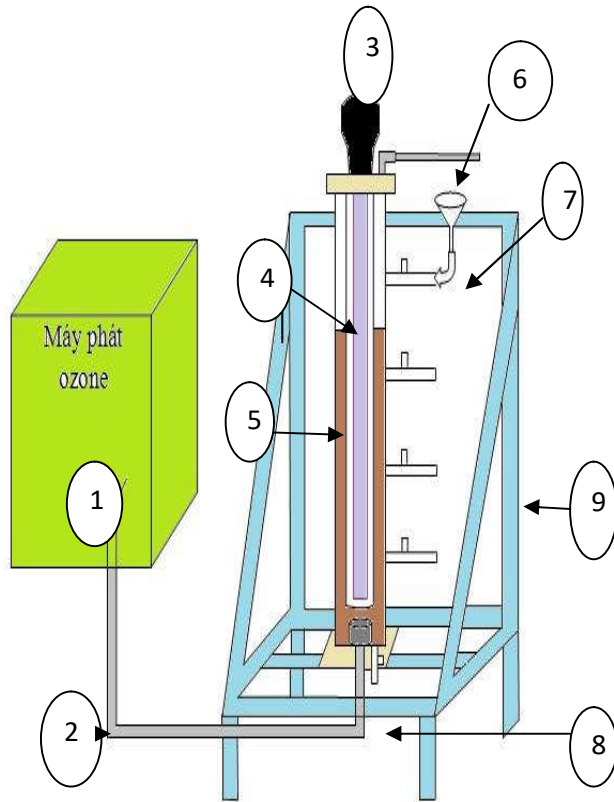
Những số liệu trên bảng 1 được dùng làm cơ sở để chọn lựa các yếu tố, điều kiện thí nghiệm cho phù hợp nhất. Các mẫu nước rỉ rác dùng để

nghiên cứu được lấy tại hồ chứa nước rỉ rác, vào tháng 11/2012.

2.2.2. Hệ phản ứng Pilot ô xy hóa nâng cao AOPs

Nghiên cứu xử lý nước rỉ rác bằng oxy hóa được thực hiện trong phòng thí nghiệm với hệ Pilot có cấu tạo gồm (Hình 1): máy tạo ozone công suất 10 g O₃/h, điện năng sử dụng AC 220 V-50 Hz-210 W; đèn UV S36RL, công suất: 39 W, hiệu điện thế: 100-240 V ~ 50/60 Hz.

Nước sẽ được đong bằng ống đong 1lit, sau đó được chuyển vào bể phản ứng 5 thông qua van cấp 7. Tiếp theo đồng thời bật hai máy: máy tạo ozone và đèn UV (máy ozone sẽ được cài đặt sẵn về liều lượng và thời gian cấp ozone vào bể phản ứng). Sau thời gian phản ứng mẫu được lấy ra khỏi bể phản ứng bằng van xả 8 và phân tích ngay hoặc được bảo quản ở nhiệt độ từ 0°C-5°C.



Hình 1. Mô hình pilot study tại phòng thí nghiệm

1: máy tạo ozone; 2: đường ống dẫn ozone vào bể phản ứng; 3: nguồn phát tia UV; 4: ống đèn tạo UV có chứa thủy ngân; 5: bể phản ứng; 6: ống xả khí; 7: hệ thống các van cấp; 8: van xả; 9: giá đỡ

2.2.3. Tiến trình nghiên cứu

Thực hiện tiền xử lý bằng phương pháp keo tụ tạo điều kiện tốt hơn cho quá trình sử dụng phương pháp oxy hóa tiếp theo. Khảo sát quá trình keo tụ đối với nước rỉ rác thông qua các chất keo tụ là muối nhôm Al₂(SO₄)₃, muối sắt FeCl₃, và PAC. Thí nghiệm được thực hiện trên máy Jartest, thể tích nước rỉ rác cho mỗi lần thực hiện là 500 ml. Với tốc độ khuấy như nhau: khuấy nhanh 3 phút với tốc độ 150 vòng/phút; khuấy chậm với tốc độ 50 vòng/phút trong 10 phút và thực hiện để lắng trong vòng 30 phút. Để tăng hiệu quả lắng của

hệ keo, cho thêm 10 ml PAA loại A110 là chất trợ lắng anion giúp quá trình tạo bông keo và lắng nhanh hơn. Thực hiện quá trình keo tụ chỉ là phần phụ để đảm bảo cho quá trình nghiên cứu sử dụng tia UV trong kỹ thuật xử lý được diễn ra thuận lợi và đạt hiệu suất cao nhất. Trọng tâm của nghiên cứu là thực hiện kỹ thuật oxy hóa để xử lý nước rỉ rác theo phương pháp AOPs.

Nghiên cứu chính của đề tài được thực hiện dựa trên điều kiện trong bảng 2, với dung tích bể phản ứng là 1lit, thực hiện gián đoạn, theo mẻ.

Bảng 2. Điều kiện thí nghiệm của các phản ứng

Tên thí nghiệm	Điều kiện thí nghiệm		
	pH	Thời gian (phút)	Nồng độ O ₃ (g/h)
O ₃	4-10±0,02	40-140	2,88 ±0,2
O ₃ /UV	4-10±0,02	40-140	2,88±0,2

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự thay đổi pH sau xử lý

Nước rác khi xử lý đơn thuần bằng Ozon thì khả năng oxi hóa chỉ diễn ra mạnh nhất tại pH

Bảng 3. Sự thay đổi pH sau khi xử lý bằng O₃ và O₃/UV

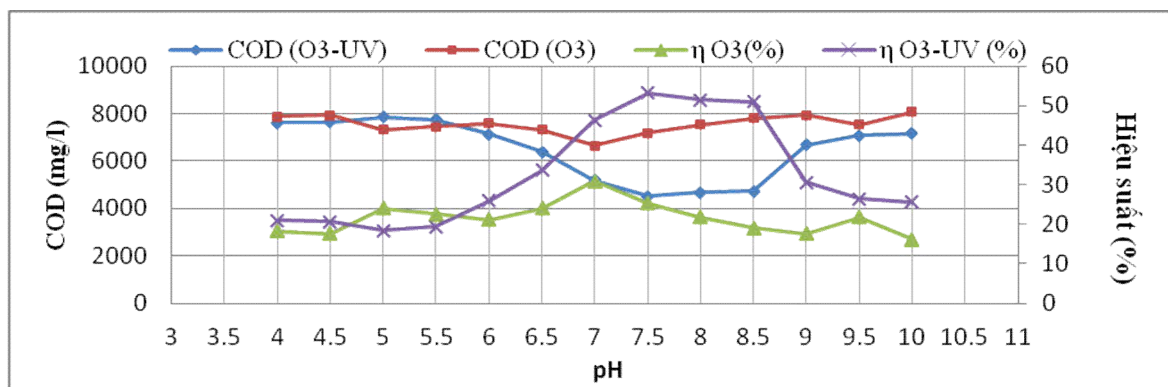
pH trước	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00	8,50	9,00	9,50	10,00
pH sau O ₃	4,30	4,80	5,70	6,10	7,80	8,20	8,86	8,94	8,92	9,00	9,13	9,20	9,30
pH sau O ₃ /UV	4,05	4,85	5,9	5,09	6,49	8,47	8,76	8,98	8,94	8,97	9,10	9,43	9,69

3.2 Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý COD

Nước rác sau khi keo tụ có COD là 9629 mg/l, được xử lý bằng kết hợp Ozon với UV để oxi hoá thì hiệu quả xử lý COD tăng lên từ 30,98% lên tới 53,20% (Hình 2). Phản ứng tạo ra gốc hydroxyl OH* nhiều nhất trong khoảng

từ 7-8, lúc này không chỉ đơn thuần là quá trình oxy hóa trực tiếp của ozon tới các chất hữu cơ khó phân hủy mà cả quá trình phản ứng của ô xy nguyên tử cũng như phản ứng tạo ra các ion OH⁻ làm cho pH sau xử lý tăng hơn và ổn định dù pH đầu vào có tăng lên. Nước là môi trường phân cực do vậy gốc OH⁻ còn được tạo ra do quá trình tự phân hủy ozon để tạo thành ô xy và nước. Khi đầu vào pH = 7,5 thì nước đầu ra bắt đầu có pH ổn định không tăng nữa mặc dù pH đầu vào vẫn tăng.

pH từ 6,5 đến 8,0 do phản ứng hấp thụ tia UV của ozon tạo ra, đặc biệt tại pH bằng 7,5 [4]. Khi gốc OH* được tạo thành thì trong bề phản ứng xảy ra cả quá trình oxi hoá trực tiếp và gián tiếp do đó hiệu quả xử lý COD đạt cao nhất. Điều này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết.

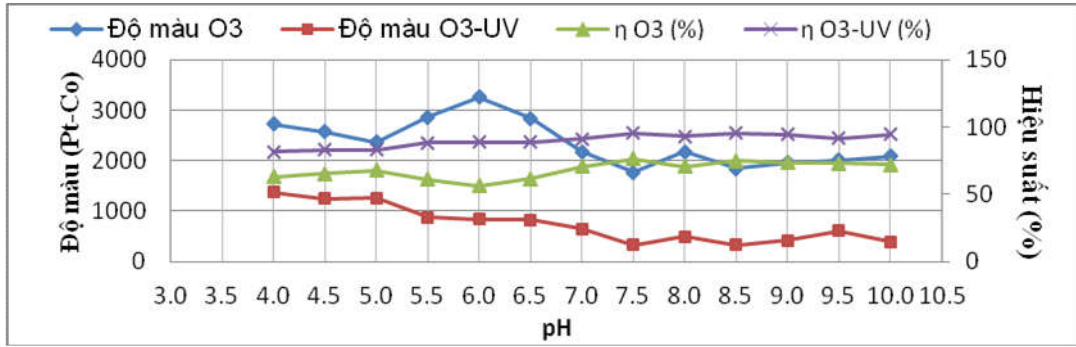


Hình 2. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý COD

3.3 Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý màu

Xử lý màu trong nước rác khi có sự phối hợp giữa O₃ và UV cũng đạt hiệu quả cao 95,5% còn nếu chỉ sử dụng O₃ đơn thuần thì hiệu suất này chỉ đạt 76,17% so với độ màu trước xử lý là 7422.2 Pt-Co. Hầu hết sự gây màu của nước là do các chất hữu cơ gây nên,

do vậy việc oxy hoá các chất hữu cơ trong nước rác đã làm giảm độ màu của nước rỉ rác. Trong hình 3 cho thấy, khi pH =7,5 ±0,02 thì hiệu suất xử lý màu cao nhất. Tuy nhiên khi càng tăng pH thì hiệu suất lại giảm xuống, điều này chứng tỏ độ pH càng cao thì tính ô xy hoá giảm dần, cộng thêm là sự kết tủa một phần của một số ion (HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻...).



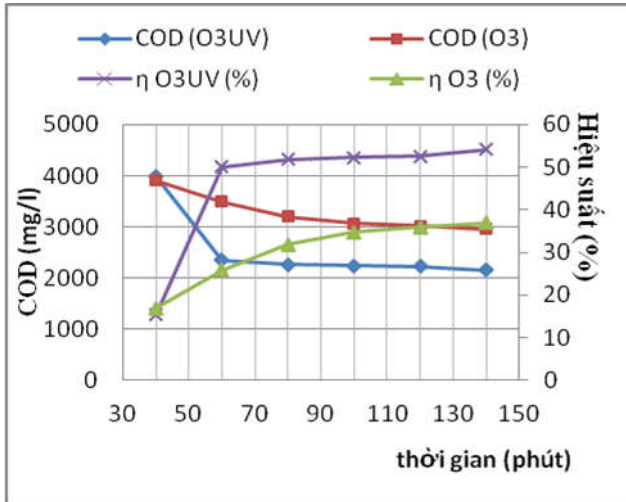
Hình 3. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý màu

3.4. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất xử lý COD và màu

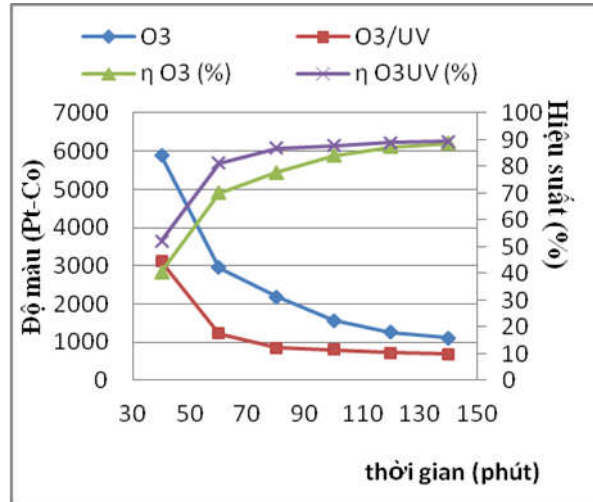
Lượng COD và màu gần như là vấn đề lớn nhất trong xử lý nước rỉ rác. Thí nghiệm khảo sát thời gian phản ứng đã cho thấy sau khoảng thời gian phản ứng là 80 phút thì hiệu suất xử lý màu và COD trở nên ổn định. Hiệu suất xử lý COD đạt 31,86% đối với tác nhân O₃ và 51,8% đối với tác nhân bằng O₃/UV; thời gian phản ứng tiếp tục tăng lên tới 140 phút tuy

nhiên hiệu suất tăng không đáng kể.

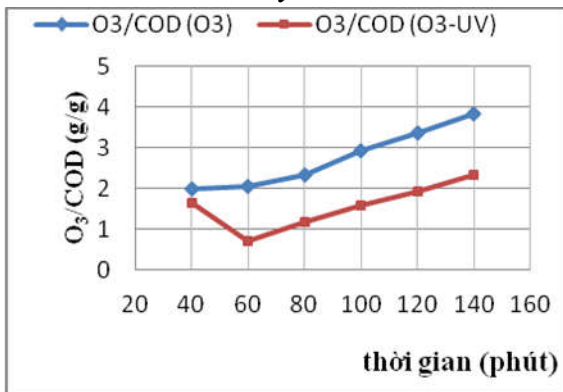
Thời gian phản ứng quá dài làm cho O₃ dễ bị phân hủy. Nước có tính phân cực, làm cho quá trình phân hủy O₃ diễn ra mạnh hơn, dẫn tới tiêu hao lượng O₃ trong bể phản ứng mà hiệu suất không tăng thêm nữa. Theo hình 4 và 5 ta vẫn nhận thấy rằng hiệu suất xử lý màu và COD bằng O₃/UV đạt hiệu quả và nhanh ổn định hơn.



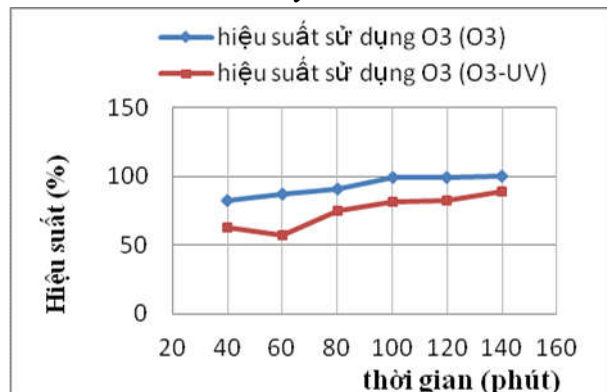
Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất xử lý COD



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất xử lý màu



Hình 6. Lượng ozon tiêu tốn để xử lý COD



Hình 7. Hiệu suất sử dụng O₃ trong nước

Trong quá trình phản ứng, lượng ozon sử dụng trong hệ O₃-UV tiêu tốn nhiều ozon hơn khi chỉ sử dụng hệ ozon đơn thuần (hình 6), trong khi đó hiệu suất xử lý lại cao hơn, điều đó chứng tỏ rằng hiệu quả sử dụng ozon trong hệ O₃-UV tỏ ra hiệu quả hơn nhiều. Hơn nữa với cùng lượng ozon đầu vào, nhưng lượng ozon được sử dụng lại ít hơn trong hệ có sự kết hợp tia UV và ozon. Theo hình 7 thì hiệu suất thì sử dụng ozon của hệ kết hợp thấp nhưng lại cho hiệu quả xử lý tốt hơn. Do vậy nếu chỉ sử dụng O₃ để xử lý nước rỉ rác sẽ không hiệu quả, tiêu tốn năng lượng và thời gian xử lý. Sử dụng hệ O₃-UV sẽ tiết kiệm thời gian và kinh phí hơn.

IV. KẾT LUẬN

- Hệ phản ứng Pilot oxy hóa nâng cao hiện đại với bể phản ứng dung tích 1 lít, hệ thống máy tạo ozon và đèn UV cho phép các kết quả nghiên cứu đảm bảo độ tin cậy.

- Với thời gian phản ứng là 60 phút, pH = 7,5 hiệu suất xử lý COD, độ màu, trong hệ O₃-UV có hiệu suất xử lý cao hơn trong hệ chỉ có ozon đơn thuần.

- Với cùng thời gian phản ứng thì cả hai hệ có hiệu suất xử lý tương đối ổn định sau khoảng 60-80 phút phản ứng.

- Lượng ozon phản ứng trong hệ phản ứng kết hợp O₃-UV thấp hơn hệ phản ứng chỉ sử

dụng O₃, điều này cho thấy hiệu quả xử lý của hệ phản ứng kết hợp O₃-UV cao hơn so với hệ phản ứng chỉ sử dụng O₃.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. APHA (1995), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 19th American Public Health Association, Washington DC.
2. Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe.A. (2000). *Ozonation of water and waste water, A practical guide to understanding ozone and its Application*, Wiley-VCH.
3. Chavalit R. and Parinya A.(2009), "Removal of COD and colour from old-landfill leachate by Advanced Oxidation Processes", *Int. J. Environment and Waste Management*, vol. 4 (No. ¾) (2009) pp. 470 - 480.
4. Fernando.J. Beltra'n (2004), *ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*, Lewis publishers.
5. Hamzeh A. J., Amir H. M, Ramin N., Foorogh V. and Ghasem A. O (2009), "Combination of Coagulation-Flocculation and Ozonation Processes for Treatment of Partially Stabilized Landfill Leachate of Tehran", *World Applied Sciences Journal*, vol 5 (2009) pp. 9 - 15.
6. Willy J. Masschelein, Ph.D (2004), *Ultraviolet Light in Water and Wastewater Sanitation*, Lewis publishers.

Lời cảm ơn:

Nghiên cứu được tài trợ từ đề tài nghiên cứu cấp nhà nước KC.08.05 và chương trình nghiên cứu cấp nhà nước KC.08, các tác giả xin chân thành cảm ơn!

RESEARCH ON COMPAIRATION OF TREATMENT CAPACITY OF LEACHATE BY OZONE AND ADVANCED OXIDATION PROCESSES (AOPs)

Nguyen Thi Ngoc Bich, Dang Xuan Hien

SUMMARY

Research on leachate treatment was carried out by oxidation pilot of AOPs at R&D Lab of institute for environmental science and technology, Hanoi university of science and technology. The research results indicated that oxidation by O₃/UV reaction system have good efficiency in removal of color, COD and nitrogen of leachate, particular the treatment efficiency of O₃/UV oxidation system was higher than O₃ oxidation system. At pH = 7.5, with the reaction time of 60 minutes and input ozone concentration of 2.88 g/h then the treatment efficiency of O₃ oxidation system obtained: COD 30.98%, color 76.17%; otherwise the oxidation system by O₃/UV, the treatment efficiency are: 53.2% COD, 95.5%% color. The ozone usage efficiency of O₃ /UV reaction system was also higher than the O₃ reaction system one.

Key word: AOPs, O₃/UV, persistent organic pollutants, treatment leachate

Người phản biện: TS. Đinh Quốc cường

Ngày nhận bài: 20/9/2013

Ngày phản biện: 23/11/2013

Ngày quyết định đăng 10/12/2013