VANADIUM OXIDE CATALYSTS FOR THE OXIDATION OF MONO – CHLOROBENZENE

ABSTRACT

The goal of our study were to investigate the oxidation of monochlorobenzene (MCBz) at low temperatures over vanadia catalysts. Vanadium pentoxide (V_2O_5) supported on TiO_2, Al_2O_3 and metal/vanadia-titania which were selective and active catalysts for this reaction were prepared by different methods. The concentration of vanadium precursor, the synthesis method, the temperature and time of calcination had important effect to catalyst activity. The inorganic by-products that were identified were CO_2, H_2O and HCl.

XỬ LÝ NƯỚC THẢI SẢN XUẤT BIA BẰNG PHƯƠNG PHÁP UASB Ở ĐIỀU KIỆN NHIỆT ĐỘ THƯỜNG

Nguyễn Thế Đồng, Đào Hải Yến, Phan Đỗ Hùng, Phạm Thị Hải Thịnh

Viện Công Viện Công nghệ môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÓM TẮT

Nghiên cứu này đánh giá khả năng ứng dụng phương pháp UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) ở điều kiện nhiệt độ thường trong xử lý nước thải sản xuất bia. Hiệu suất và tốc độ xử lý COD trong khoảng tải lượng 5 - 22 kg/m^3/ngày ở nhiệt độ 35 - 37^oC và ở nhiệt độ thường trong các mùa cũng như hiệu suất chuyển hoá khí đã được nghiên cứu. Hiệu suất xử lý COD ở khoảng nhiệt độ khống chế 35 - 37^oC khá cao và ổn định, đạt 87 - 95%. Ở nhiệt độ thường, hiệu suất xử lý COD thấp hơn ít nhiều so với khoảng nhiệt độ trên, nhưng vẫn đạt được từ 80 - 95% ở mùa hè - thu (25 - 35^oC) và 70 - 90% ở mùa đông - xuân (12 - 25^oC). Hệ số chuyển hóa khí hầu như không phụ thuộc nhiệt độ, trung bình ở mức 0,32 lít/g-COD chuyển hóa.

MỞ ĐẦU

Nước thải sản xuất bia có hàm lượng hữu cơ cao, vì vậy nếu chỉ sử dụng phương pháp hiếu khí đơn thuần để xử lý, điện năng tiêu hao cho việc sục khí sẽ lớn (0,5 - 0,75 kWh/kg-COD) và do đó chi phí xử lý rất cao. Mặt khác, do bị hạn chế về tải lượng xử lý (ở mức < 2,0 kg-COD/m^3/ngày), nên phương pháp này đòi hỏi kích thước thiết bị và mặt bằng xây dựng lớn. Ngoài ra phương pháp này còn có nhược điểm là tạo ra lượng bùn thừa cần xử lý lớn (0,3 - 0,5 kg/kg-COD chuyển hoá) [7]. Do đó, trong xử lý các loại nước thải có hàm lượng hữu cơ cao như nước thải sản xuất bia, phương pháp kết hợp các quá trình yếm khí và hiếu khí là hợp lý và hiệu quả hơn cả. Trong các phương pháp xử lý yếm khí, các phương pháp yếm khí tải lượng cao như UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, Đệm bùn dòng chảy ngược), EGSB (Expanded Granular Sludge Bed, Đệm bùn dạng hạt mở rộng), lọc sinh học yếm khí ... có thể làm việc ở tải lượng cao hơn nhiều lần so với phương pháp hiếu khí (có thể đến hàng chục kg-COD/m^3/ngày). Vì vậy việc kết hợp các quá trình yếm khí tải lượng cao và hiếu khí vừa có thể giảm chi phí xử lý vừa có thể giảm thể tích thiết bị và mặt bằng xây dựng. Hơn nữa, có thể thu hồi được khí sinh học (chủ yếu là CH_4) sinh ra trong quá trình xử lý yếm khí để làm nhiên liệu. Ngoài ra quá trình này còn có thể giảm đáng kể lượng bùn thừa sinh ra (chỉ bằng 1/5 so với phương pháp hiếu khí) [4-6].

Tuy nhiên, tốc độ của các quá trình phân huỷ yếm khí phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ. Do vậy, đối với các quá trình yếm khí thường cần phải có sự kiểm soát về nhiệt độ, thông thường xung quanh 35^oC hoặc 55^oC tương ứng với các vùng nhiệt độ tối ưu đối với vi sinh vật yếm khí ưa ấm hoặc ưa nóng [3]. Việc gia nhiệt để kiểm soát nhiệt độ này làm tăng chi phí xử lý, đồng thời làm cho việc vận hành hệ thống xử lý trở nên phức tạp.

Việt Nam có nhiệt độ quanh năm tương đối cao, do đó nếu tiến hành các quá trình xử lý yếm khí ở nhiệt độ thường hy vọng vẫn đạt được hiệu quả và tải lượng xử lý tương đối cao, thực tế có thể áp dụng được. Trong nghiên cứu này, với mục đích đánh giá khả năng ứng dụng của phương pháp UASB trong xử lý nước thải sản xuất bia ở điều kiện nhiệt độ thường, hiệu suất và tốc độ xử lý COD ở các tải lượng khác nhau và ở các mùa khác nhau, cũng như hiệu suất tạo khí sinh học đã được nghiên cứu.

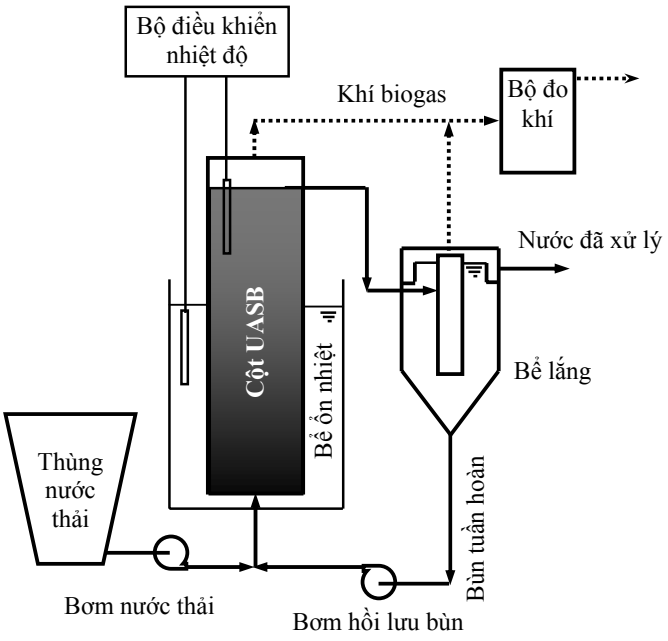
THỰC NGHIỆM

Nước thải

Nguồn nước thải sử dụng trong nghiên cứu này được lấy từ dòng thải chung của Công ty bia Hà Tây, có các thông số chính như sau: pH trong khoảng 4,5 - 6,5; BOD trong khoảng 600 - 2.000 mg/L; COD trong khoảng 1.000 - 3.000 mg/L; tổng nitơ trong khoảng 28 – 60 mg/L và tổng photpho trong khoảng 12,5 - 14,5 mg/L.

Thí nghiệm

Thí nghiệm được thực hiện trên hệ thiết bị UASB cải tiến như ở Hình 1. Cột UASB có đường kính 9,0 cm, thể tích hữu ích 4,7 lít. Bể lắng có thể tích 2,5 lít. Cột UASB được đặt trong bể ổn nhiệt có hệ thống gia nhiệt điều khiển được nhiệt độ. Hệ thống được khởi động với 2 lít bùn gốc dạng hạt được lấy từ một hệ thống UASB xử lý nước thải bia ở Nhật Bản với nồng độ bùn ban đầu xấp xỉ 2,0 kg/m^3. Quá trình khởi động được thực hiện ở tải lượng 3 - 5 kg-COD/m^3/ngày cho đến khi hệ thống đạt được trạng thái ổn định (khoảng 1 tháng). Sau quá trình khởi động, các thí nghiệm được tiến hành ở ba chế độ nhiệt độ khác nhau: khống chế nhiệt độ trong bể phản ứng trong khoảng 35 - 37^{o}C; ở nhiệt độ thường (không khống chế nhiệt độ) vào mùa đông và mùa xuân (12 - 25^{o}C); và ở nhiệt độ thường vào mùa hè và mùa thu (25 - 35^{o}C). Thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện pH trong khoảng 7,0 - 7,5; lưu lượng trong khoảng 1,0 - 2,5 L/h; và COD đầu vào trong khoảng 1.000 - 2.500 mg/L.



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thiết bị thí nghiệm

Phương pháp phân tích

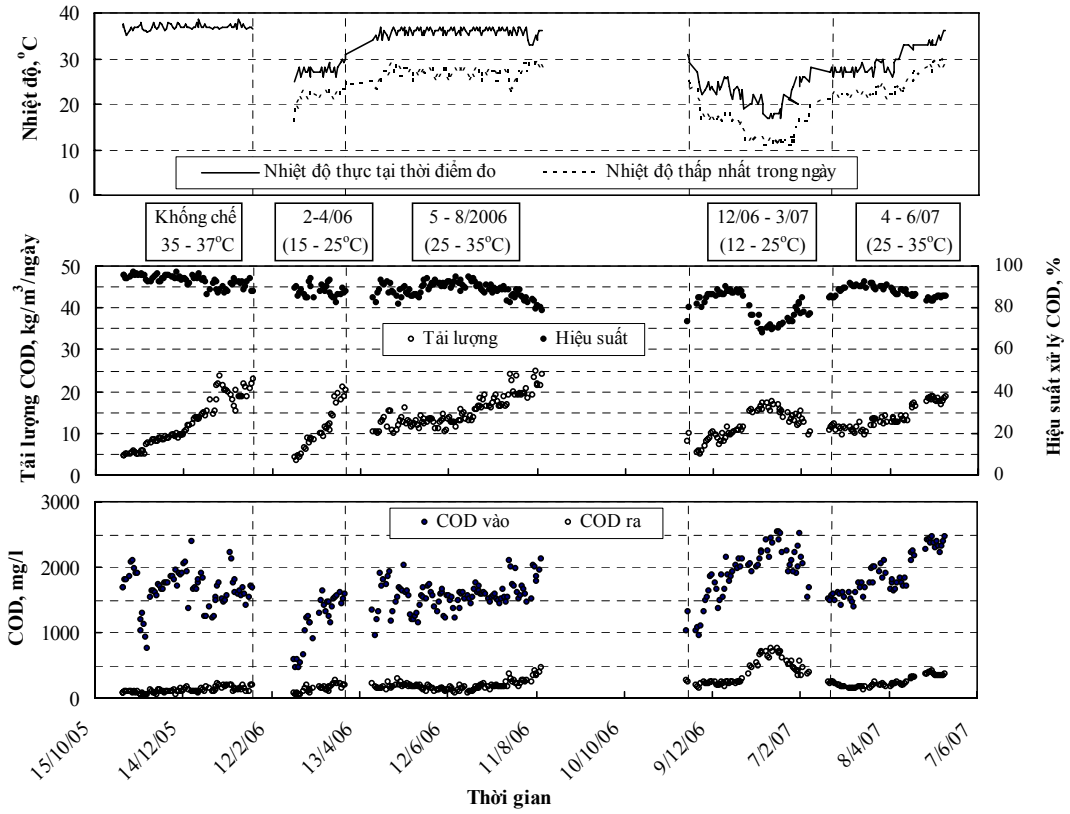
COD được xác định bằng phương pháp chuẩn độ đicromat kali theo TCVN 6491:1999, sử dụng thiết bị phản ứng Thermoreactor TR 320 (Merck, Đức).

Thể tích khí biogas sinh ra từ hệ thống UASB được đo bằng thiết bị đo khí tự động dựa trên nguyên lý đo thể tích (Myamoto, Nhật Bản).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Hiệu quả xử lý ở các mùa khác nhau

Thí nghiệm nghiên cứu hiệu quả xử lý ở các vùng nhiệt độ khác nhau được thực hiện ở hai chế độ khống chế nhiệt độ trong khoảng 35 - 37^{o}C và ở điều kiện nhiệt độ thường. Thí nghiệm ở điều kiện nhiệt độ thường được kéo dài suốt bốn mùa trong năm, các mùa có sự chênh lệch rõ rệt về nhiệt độ: mùa đông và mùa xuân là 12 - 25^{o}C, và mùa hè và mùa thu là 25 - 35^{o}C. Kết quả thực nghiệm ở Hình 2 cho thấy, ở khoảng tải lượng



Hình 2: Hiệu quả xử lý ở các mùa khác nhau

dưới 10 kg/m^3/ngày, không có sự khác biệt nhiều về hiệu suất xử lý ở các mùa khác nhau, nhìn chung đều đạt mức 90 %. Tuy nhiên ở khoảng tải lượng cao hơn, nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt hơn tới hiệu suất xử lý COD.

Ở khoảng nhiệt độ tối ưu 35 - 37^{o}C, trong khoảng tải lượng nghiên cứu 5 - 22 kg/m^3/ngày, hiệu suất xử lý COD đạt khá cao (87 - 95 %) và không có sự thay đổi đáng kể khi duy trì tải lượng ở mức cao 18 - 22 kg/m^3/ngày.

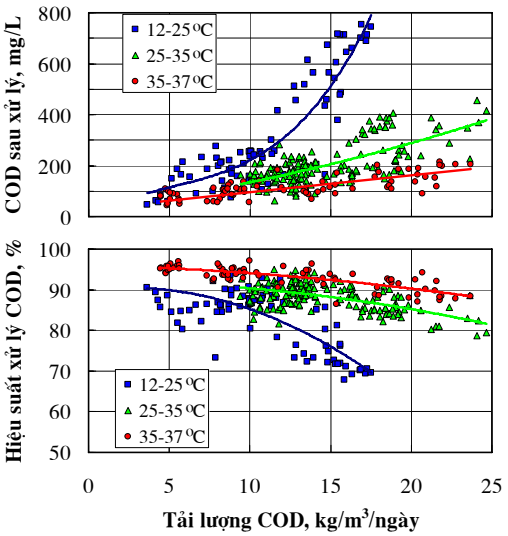
Trong mùa hè - thu (25 - 35^{o}C), hiệu suất xử lý COD có thấp hơn ít nhiều so với khoảng nhiệt độ tối ưu, tuy nhiên hiệu suất xử lý vẫn khá cao. Ở khoảng tải lượng dưới 15 kg/m^3/ngày, hiệu suất xử lý đạt khoảng 80 - 90 %; khi tăng tải lượng lên trong khoảng 15 - 25 kg/m^3/ngày, hiệu suất xử lý COD có xu hướng giảm, nhưng vẫn đạt mức 80 %.

Trong mùa đông - xuân với nền nhiệt độ 12 - 25^{o}C, ở khoảng tải lượng 5 - 10 kg/m^3/ngày hiệu suất xử lý COD vẫn đạt mức 85 - 90 %. Tuy nhiên khi tăng tải lượng lên trên 15 kg/m^3/ngày, hiệu suất xử lý COD có xu hướng giảm rõ rệt, chỉ đạt trên 70 %.

Kết quả ở Hình 2 cũng cho thấy ở khoảng tải lượng thấp 5 - 10 kg/m^3/ngày, nồng độ COD sau xử lý ít phụ thuộc vào COD đầu vào. Tuy nhiên tải lượng càng cao và nhiệt độ càng thấp ảnh hưởng của nồng độ COD vào tới nồng độ COD sau xử lý càng rõ rệt hơn.

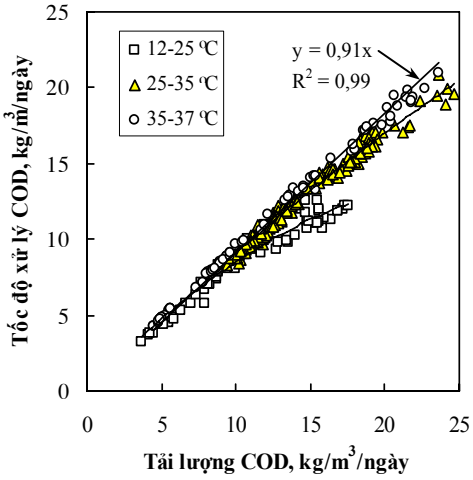
2. Ảnh hưởng của tải lượng COD đến hiệu quả xử lý

Ảnh hưởng của tải lượng COD đến nồng độ COD sau xử lý và hiệu suất xử lý COD ở các vùng nhiệt độ khác nhau được chỉ ra ở Hình 3. Có thể thấy rằng, khi tải lượng tăng, nồng độ COD sau xử lý tăng và hiệu suất xử lý giảm. Tuy nhiên tốc độ tăng COD sau xử lý và tốc độ giảm hiệu suất xử lý theo tải lượng phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng thấp thì ảnh hưởng của tải lượng đến nồng độ COD sau xử lý và hiệu suất xử lý càng lớn. Trong khoảng tải lượng nghiên cứu 5 - 25 kg/m^3/ngày, nồng độ COD sau xử lý hầu hết đạt dưới 200 mg/L (hiệu suất 87 - 95 %) ở nhiệt độ 35 - 37^{o}C và hầu hết dưới 400 mg/L (hiệu suất 80 - 90 %) vào mùa hè - thu. Ở vùng nhiệt độ thấp vào mùa đông - xuân, ảnh hưởng của tải lượng đến nồng độ COD sau xử lý và hiệu suất rất rõ rệt: mới chỉ ở tải lượng 15 kg/m^3/ngày, nồng độ COD sau xử lý đã lên tới 500 - 700 mg/L và hiệu suất giảm còn khoảng 70 %.



Hình 3: Ảnh hưởng của tải lượng đến hiệu quả xử lý

Mối quan hệ giữa tốc độ xử lý và tải lượng được chỉ ra ở Hình 4. Ở khoảng nhiệt độ 35 - 37^{o}C, tốc độ xử lý COD tăng tuyến tính với tải lượng COD. Còn ở các mùa hè - thu và đông - xuân, quan hệ này có dạng đường cong lồi. Ở vùng tải lượng thấp dưới 15 kg-COD/m^3/ngày đối với khoảng nhiệt độ mùa hè - thu (25 - 35^{o}C) và dưới 10 kg-COD/m^3/ngày đối với khoảng nhiệt độ mùa đông - xuân (12 - 25^{o}C), tốc độ xử lý COD ở nhiệt độ thường không khác nhiều so với khoảng nhiệt độ 35 - 37^{o}C. Tuy nhiên, ở tải lượng càng cao sự khác biệt về tốc độ xử lý ở các vùng nhiệt độ càng rõ rệt. Chẳng hạn, ở tải lượng 10 kg/m^3/ngày, tốc độ xử lý COD trung bình ở mùa đông - xuân (12 - 25^{o}C) chỉ giảm khoảng 11% so với ở nhiệt độ 35 - 37^{o}C (8,6 kg/m^3/ngày so với 9,7 kg/m^3/ngày); nhưng ở tải lượng 16,5 kg/m^3/ngày, chênh lệch này tăng lên gần 25% (11,6 kg/m^3/ngày so với 15,4 kg/m^3/ngày).



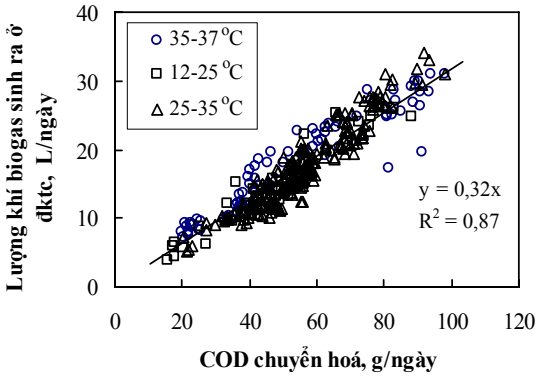
Hình 4: Tốc độ xử lý COD theo tải lượng

Các kết quả trên đây chỉ ra rằng, mặc dù nhiệt độ có ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý, nhưng ngay cả ở nhiệt độ thấp về mùa đông, hệ thống UASB vẫn có thể làm việc khá ổn định ở tải lượng khá cao, 10 - 15 kg/m^3/ngày, với thời gian lưu chỉ 2 - 4 h và hiệu suất xử lý COD ở mức 70 - 85%. Nếu so sánh với các quá trình hiếu khí đòi hỏi tiêu hao năng lượng cho sục khí lớn và tải lượng

xử lý bị hạn chế ở mức < 2 kg-COD/m^3/ngày thì rõ ràng tính khả thi của phương pháp UASB trong xử lý nước thải sản xuất bia ở nhiệt độ thường là rất cao.

3. Hiệu suất chuyển hoá khí

Kết quả ở Hình 5 cho thấy, lượng khí biogas sinh ra (ở điều kiện tiêu chuẩn, đktc) tỉ lệ thuận với lượng COD chuyển hóa và không có sự khác biệt giữa các vùng nhiệt độ. Hiệu suất chuyển hoá khí dao động trong khoảng 0,26 - 0,4 L/g-COD chuyển hoá, với giá trị trung bình là 0,32 L/g-COD chuyển hoá, đạt xấp xỉ giá trị lý thuyết (0,35 L/g-COD chuyển hoá). Kết quả phân tích một số mẫu khí sinh ra cho thấy, thành phần khí metan chiếm tỉ lệ khá cao, 80 - 85% (thể tích).



Hình 5: Quan hệ giữa lượng khí biogas tạo thành và COD chuyển hoá

Từ các kết quả về hiệu suất xử lý và hiệu suất chuyển hoá khí, có thể tính được rằng, cứ mỗi 1000 m^3 nước thải sản xuất bia có COD trung bình 2000 mg/L có thể thu hồi tối thiểu 450 m^3 khí biogas chứa khoảng 360 m^3 khí metan (tính cho trường hợp hiệu suất xử lý COD thấp nhất, 70 %). Lượng khí này có năng lượng tương đương với 360 lít dầu hay 3490 kWh điện. Như vậy, nếu thu hồi được khí biogas sinh ra để làm nhiên liệu thì việc áp dụng phương pháp UASB cho giai đoạn xử lý bậc một trong xử lý nước thải sản xuất bia không chỉ cho phép giảm chi phí xử lý và thể tích thiết bị mà còn có thể tạo ra một lượng năng lượng đáng kể.

KẾT LUẬN

Hiệu suất và tốc độ xử lý COD của phương pháp UASB ở các tải lượng và mùa khác nhau, hiệu suất chuyển hoá khí và tính ổn định của quá trình trong xử lý nước thải sản xuất bia đã được nghiên cứu. Các kết luận rút ra từ nghiên cứu như sau:

1. Ở khoảng tải lượng dưới 10 kg-COD/m^3/ngày, nhiệt độ không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất và tốc độ xử lý. Ảnh hưởng này chỉ rõ rệt ở khoảng tải lượng trên 15 kg-COD/m^3/ngày.
2. Ở nhiệt độ tối ưu 35 - 37^{o}C, trong khoảng tải lượng nghiên cứu từ 5 - 22 kg-COD/m^3/ngày, hiệu suất xử lý COD đạt được rất cao, trong khoảng 87 - 95% .
3. Ở nhiệt độ thường, hiệu suất xử lý COD ở khoảng tải lượng cao (trên 15 kg-COD/m^3/ngày đối với mùa hè - thu (25 - 35^{o}C) và trên 10 kg-COD/m^3/ngày đối với mùa đông - xuân (12 - 25^{o}C)) thấp hơn so với ở nhiệt độ 35 - 37^{o}C. Mặc dù vậy, ở nhiệt độ thường vẫn đạt được hiệu quả xử lý rất triển vọng trong ứng dụng thực tế: ở mùa hè thu (25 - 35^{o}C) có thể vận hành ở tải lượng 15 - 20 kg-COD/m^3/ngày với hiệu suất xử lý 80 - 90%, ở mùa đông - xuân có thể vận hành ở tải lượng 10 - 15 kg-COD/m^3/ngày với hiệu suất xử lý 70 - 80%.
4. Hiệu suất chuyển hoá khí hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ và đạt khá cao đối với nước thải sản xuất bia, trung bình là 0,32 L/g-COD chuyển hóa, xấp xỉ giá trị lý thuyết (0,35 L/g-COD).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ahn Y. H, Min KS, Speece RE, Full scale UASB reactor performance in the brewery industry, *Environ Technol*. **Vol. 22**, **No.4**, 2001 Apr, pp. 463 - 476.
2. Bileen Wolmarans and Gideon H de Villiers, Start-up of a UASB effluent treatment plan on distillery wastewater, *Water South Africa,* **Vol. 28 No.37**, 1 January 2002.
3. Herbert H. P. Fang, Liu Guohua, Zhu Jinfu, Gu Guowei, Treatment of Brewery Effluent by UASB Process, *Journal of Environmental Engineering*, **Vol. 116, No. 3**, May/June 1990, pp. 454 - 460.
4. Jens Ejbye Schmidt and Birgitte Kiar Ahring, Treatment of waste water from a multi product food-processing company, inflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors: The effect of seasonal variation, *Pure & Appl. Chem*., **Vol. 69, No. 11**, 1997, pp. 2447-2452.
5. Metcalf & Eddy, *Wastewater engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed. McGraw-Hill, 2003, pp 1005-1026.
6. Singh K. S. and T. Viraraghavan, Impact of temperature on performance, microbiological, and hydrodynamic aspects of UASB reactors treating municipal wastewater, *Water Science and Technology*, **Vol. 48, No 6**, 2003, pp. 211-217.
7. Yeu-Gen Yan, Joo-Hwa Tay, Brewery Wastewater Treatment in UASB Reactor at Ambient Temperature, *Journal of Environmental Engineering*, **Vol. 122, No. 6**, June 1996, pp. 550 - 553.