VÀI NÉT TỔNG QUAN VỀ QUÁ TRÌNH OXY HOÁ ƯỚT PHA LỎNG

Phạm Trần Thuý An, Lê Phương Thu, Nguyễn Văn Dũng
Viện Khoa học Vật liệu Ứng Dụng, 01 Mạc Đỉnh Chi, Quận 1, TPHCM.
Điện thoại: 38243506

Hiện nay, nhiều ngành công nghiệp như hóa chất, dược phẩm, thực phẩm, giấy và dệt nhuộm sản sinh ra một lượng lớn nước thải chứa các chất hữu cơ độc hại, hàm lượng ô nhiễm cao không thể xử lý bằng phương pháp sinh học hoặc không quá cao để có thể thiêu kết hoàn toàn. Do đó, việc loại bỏ những chất ô nhiễm này một cách kinh tế trở thành một vấn đề rất đáng quan tâm. Trong hai thập kỷ trợ lại đây, các nhà khoa học trên thế giới đã và đang thu được nhiều kết quả khả quan trong việc làm giảm lượng chất ô nhiễm từ dòng nước thải công nghiệp có chứa các tác nhân hữu cơ như phenol và các dẫn xuất của nó, các hydrocacbon, các axit hữu cơ… bằng phương pháp oxy hóa ướt (WAO). WAO được xem là một kỹ thuật rất quan trọng trong việc xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải chứa những chất hữu cơ độc với hàm lượng COD cao nằm trong khoảng từ 10 - 100 g/l.

1. QUÁ TRÌNH OXY HOÁ ƯỚT (WAO)

1.1. Giới thiệu

Quá trình oxy hóa ướt (WAO) là quá trình oxy hóa các chất hữu cơ trong môi trường nước với sự có mặt của oxy (có thể là oxy tinh khiết hoặc không khí) ở nhiệt độ cao (150 - 320^{o}C) và áp suất cao (2 - 15 MPa), thời gian lưu từ 15-120 phút và mức độ chuyển đổi nhu cầu oxy hóa hóa học (COD) khoảng 75-90% [2,3]. Ap suất cao để giữ nước ở trạng thái lỏng, nước hoạt động như một môi trường giúp cho sự trao đổi nhiệt và loại bỏ lượng nhiệt dư bằng sự bay hơi. Nhiệt độ càng cao thì mức độ oxy hóa càng lớn, dòng chảy thoát ra chứa chủ yếu những hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ và các axit cacboxylic. Mức độ oxy hóa phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất riêng phần của oxy, thời gian lưu và khả năng bị oxy hóa của các chất ô nhiễm [1,4].

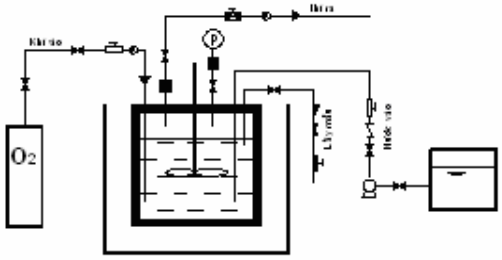
Trong quá trình WAO, những chất hữu cơ tan trong nước bị cắt mạch tạo thành những hợp chất trung gian có thể bị phân hủy sinh học, hoặc bị khoáng hóa hoàn toàn thành những hợp chất vô cơ không độc hại như CO_2, H_2O và các muối vô cơ được giữ lại trong pha lỏng: lưu huỳnh được chuyển hóa thành sunfat, các halogen chuyển thành halogenua, photpho thành photphat, nitơ chuyển hoá thành amoniac, nitrat và nitơ phân tử. Khác với các quá trình xử lý nhiệt, WAO không sản sinh ra NO_x, SO_2, HCl, dioxins, furans và tro [2,3].

WAO được sử dụng để xử lý các nguồn nước thải có hàm lượng COD (nhu cầu oxy hoá hóa học) nằm trong khoảng từ 10-100 g/l, trong khi quá trình phân hủy nhiệt chỉ thích hợp cho việc xử lý nước thải có COD lớn hơn 100 g/l và phương pháp sinh học dùng xử lý những chất thải không độc với COD nhỏ hơn 10 g/l [4]. Vì thế, WAO được xem là một kỹ thuật rất quan trọng trong việc xử lý nước thải, đặc biệt là nước thải chứa những chất hữu cơ khó phân huỷ sinh học với nồng độ cao.

Quá trình WAO là một trong những quá trình oxy hoá không chọn lọc, do đó, các hợp chất hữu cơ có thể chưa được khoáng hoá hoàn toàn mà chúng chỉ bị phân huỷ thành các phân tử hữu cơ nhỏ hơn dễ bị phân huỷ sinh học như axit axetic, axit propionic, rượu metylic, etylic và axetandehit ….. Đây là một trong những điểm đang được các nhà khoa

học trên thế giới quan tâm nhằm kết hợp quá trình WAO với quá trình xử lý sinh học để xử lý hoàn toàn các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại[1,3,4].

Quá trình WAO đòi hỏi tốn ít nhiên liệu hơn những quá trình nhiệt khác như quá trình phân hủy nhiệt. Tuy nhiên, vốn đầu tư cho một hệ thống WAO thì cao hơn và phụ thuộc vào dòng chất thải, nhu cầu oxy, cường độ của những điều kiện oxy hóa và vật liệu xây dựng cần thiết. Chi phí có thể giảm xuống dựa vào việc giảm cường độ của những điều kiện oxy hóa bằng cách sử dụng xúc tác thích hợp.



Hình 1: Sơ đồ thiết bị WAO [6]

Hệ thống WAO được phát minh lần đầu tiên vào năm 1911 từ quá trình Strehlenert xử lý nước thải sulfit (từ nhà máy sản xuất bột giấy) bằng cách oxy hoá với không khí nén ở 180^{o}C. Tiếp sau đó, năm 1927, Hanglin và Stauf đã nghiên cứu làm sạch dung dịch chứa các muối kim loại và tạp chất hữu cơ bằng quá trình oxy hóa ướt với điều kiện nhiệt độ trên 130^{o}C và áp suất trên 0,2 MPa. Bên cạnh đó, các quá trình WAO còn được phát triển mạnh ở Mỹ cách đây khoảng 50 năm, một ví dụ điển hình là công ty Zimpro đã cho xây dựng một số nhà máy WAO để xử lý bùn thải vào đầu những năm 1960 [1,2,3].

Hiện nay, trên thế giới có hơn 400 nhà máy WAO hoạt động để xử lý nước thải từ công nghiệp hóa dầu, hóa chất, dược phẩm và lượng bùn thải từ các nhà máy xử lý sinh học [3]. Tuy nhiên, quá trình WAO thường không được sử dụng để khoáng hoá hoàn toàn các hợp chất hữu cơ thành dioxit cacbon và nước do chi phí cao. Vì thế, WAO được xem là có nhiều triển vọng cho sự oxy hóa không hoàn toàn các chất ô nhiễm thành những hợp chất trung gian dễ xử lý sinh học hơn. Hơn nữa, hiệu quả của quá trình oxy hóa pha lỏng này có thể tăng lên đáng kể khi sử dụng chất xúc tác, có thể là xúc tác dị thể hoặc đồng thể.

1.2. Cơ chế của quá trình oxi hóa ướt

Hiện nay, rất nhiều nghiên cứu về cơ chế của quá trình WAO cho thấy ngoài sự phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất, cơ chế của quá trình này còn phụ thuộc vào chất ô nhiễm [5]. Dưới đây là một số phản ứng chính trong cơ chế oxy hóa các polyme [7,8]

$$RH + O_2 \longrightarrow R^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \quad (1)$$

$$HO_2^{\bullet} + O_2 \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O_2 \quad (2)$$

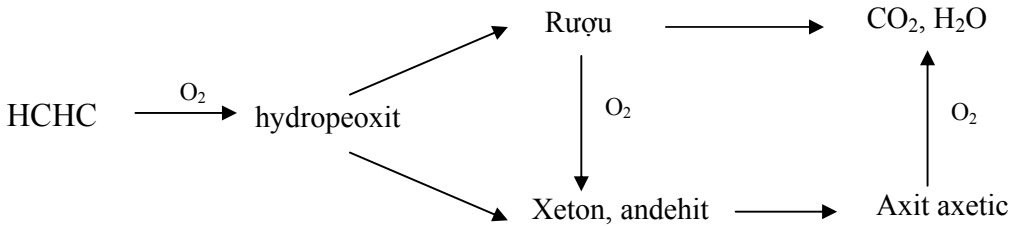
$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet} \quad (3)$$

$$ROO^{\bullet} + RH \longrightarrow ROOH + R^{\bullet} \quad (4)$$

$$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \longrightarrow ROOR + O_2 \quad (5)$$

$$ROOH \longrightarrow \text{rượu, xeton, axit} \quad (6)$$

Giai đoạn khơi màu của phản ứng có sự tạo thành các gốc tự do ankyl ($R^{\bullet}$)do sự tấn công của oxy vào phân tử ban đầu (phản ứng 1 và 2), đây là giai đoạn quan trọng và phụ thuộc vào nhiệt độ. Ngay khi được hình thành gốc ankyl nhanh chóng phản ứng với oxy tạo thành gốc ankyl peoxy ($ROO^{\bullet}$) ở phản ứng (3). Sự tách hydro bởi các gốc tự do ankyl peoxy từ phân tử ban đầu tạo thành hydropeoxit (ROOH) và một gốc ankyl mới (phản ứng 4). Đây là phản ứng chính của giai đoạn phát triển mạch, nó thường là bước quyết định tốc độ của quá trình oxy hóa. Giai đoạn tắt mạch thường xảy ra bởi phản ứng của hai gốc ankyl peoxy (phản ứng 5). Cuối cùng, hydropeoxit bị phân hủy tạo thành rượu, xeton và các axit (phản ứng 6).



Hình 2: **Sơ đồ phân huỷ các hợp chất hữu cơ bằng quá trình [5]**

2. QUÁ TRÌNH OXY HÓA ƯỚT CÓ SỬ DỤNG XÚC TÁC (CWAO)

2.1. Khái quát về quá trình CWAO

Quá trình CWAO là một sự phát triển xa hơn của quá trình WAO trong đó có sử dụng một xúc tác hoạt động và ổn định. Việc xử lý nước thải dựa trên sự oxy hóa có xúc tác được xác nhận là một phương pháp hiệu quả trong phần lớn các nghiên cứu. So với quá trình oxy hoá ướt thì oxy hóa ướt có xúc tác đòi hỏi năng lượng thấp hơn. Do sự có mặt của chất xúc tác làm cho tốc độ oxy hóa cao hơn nhiều và vì thế nó có thể sử dụng những điều kiện phản ứng ít nghiêm ngặt hơn để làm giảm COD so với quá trình không xúc tác cùng điều kiện. Tùy thuộc vào loại và lượng chất hữu cơ hòa tan trong nước thải, quá trình có thể được thiết kế phù hợp để giảm nồng độ của chúng hoặc phân hủy chúng hoàn toàn. Trong trường hợp không thể oxy hóa hoàn toàn, những sản phẩm trung gian hình thành trong suốt quá trình oxy hóa phải dễ bị phân hủy bởi vi khuẩn. Một ưu điểm khác của quá trình CWAO là xúc tác có tính chọn lọc đối với những hợp chất trung gian. Do đó, quá trình oxy hóa những chất hữu cơ và nước thải có chứa chất hữu cơ trên các xúc tác đồng thể và dị thể đã và đang nhận được nhiều sự quan tâm nghiên cứu.

Sự phát triển của các quá trình CWAO thương mại bắt đầu khoảng giữa những năm 1950 ở Mỹ. Ở Châu Au, các nhà khoa học tập trung nghiên cứu quá trình oxy hoá xúc tác đồng thể. Một số quá trình WAO xúc tác đồng thể (ví dụ như các quá trình Ciba-Geigy, LOPROX, WPO, ORCAN, ATHOS) [2,3] đã được phát triển trong hai thập kỷ qua. Những xúc tác là dung dịch muối kim loại chuyển tiếp (chủ yếu là muối đồng và sắt) hiện đang được áp dụng trong một vài công ty WAO thương mại và rất thành công trong việc xử lý bùn thải công nghiệp. Tuy nhiên, một bất lợi của những xúc tác đồng thể là cần phải có một bước trung gian (như quá trình kết tủa) để loại bỏ hoặc tái sinh những ion xúc tác ở đầu ra của quá trình [4]. Chính vì lý do này mà xúc tác dị thể được xem là có nhiều triển vọng hơn cho các quá trình xử lý nước thải.

Một vài công ty Nhật Bản đã phát triển kỹ thuật CWAO dựa trên những xúc tác dị thể mà thành phần chính là các kim loại quý trên chất mang TiO_2 hoặc TiO_2-ZrO_2 [2,3]. Quá

trình NS-LC [2,3,5] vận hành ở nhiệt độ 220^{o}C, áp suất 4 MPa với sự có mặt xúc tác Pt-Pd/ TiO_2-ZrO_2. Với những điều kiện vận hành như trên thì sự oxy hóa các hợp chất như phenol, fomandehit, axit axetic, gluco… có thể đạt được 99%. Trong trường hợp không có sự tham gia của xúc tác thì hiệu suất oxy hóa chỉ đạt khoảng 5-50%. Quá trình Osaka Gas [2,3,5] sử dụng xúc tác là hỗn hợp kim loại quý và kim loại kiềm trên chất mang là TiO_2 hoặc TiO_2-ZrO_2 . Quá trình này được chứng minh là rất hiệu quả cho việc xử lý các nước thải công nghiệp. Điều kiện vận hành là 250^{o}C và 6,86 MPa. Thời gian sống của xúc tác được báo cáo là trên 8 năm. Đối với quá trình Kurita, NH_3 có thể bị oxy hoá một cách chọn lọc thành N_2 và N_2O bởi ion NO_2^- ở nhiệt độ thấp hơn trong trường có mặt oxy. Phản ứng xảy ra ở 170^{o}C và có mặt xúc tác là platin trên chất mang.

2.2 . MỘT SỐ XÚC TÁC DỊ THỂ CHO QUÁ TRÌNH OXY HÓA ƯỚT

Như đã nói ở trên, quá trình WAO được xảy ra ở những nhiệt độ cao và áp suất cao. Dưới những điều kiện nghiêm ngặt như vậy thì hầu hết những vật liệu xây dựng rất nhạy đối với sự ăn mòn khi ion Cl^- có mặt trong dòng chất thải. Vì thế, cần tìm ra những chất xúc tác cho phép hạ thấp nhiệt độ, áp suất, thời gian lưu của pha lỏng trong bình phản ứng oxy hóa.

Hiện nay, sự phát triển của những xúc tác dị thể hoạt động, ổn định và giá thành thấp hiện đang rất được quan tâm. Hiệu quả của các kim loại quý (Pt, Pd, Ru, Rh…) và những oxit kim loại chuyển tiếp (Cu, Fe, Co, Mn, Ni, Sn..) cho quá trình oxy hóa ướt những chất hữu cơ khác nhau đã được chứng minh trong nhiều nghiên cứu [3,4,5,7,11-24].

Tuy nhiên, có một số vấn đề quan trọng phải được giải quyết liên quan đến tính ổn định của chất xúc tác oxy hóa dị thể ở những điều kiện vận hành thủy nhiệt như:

- sự tách chiết và kết dính của các cấu tử hoạt động
- sự giảm diện tích bề mặt của chất mang
- khả năng nhiễm độc của các tâm hoạt động bởi sự thoát khí CO
- sự kết tủa của những chất hữu cơ hoặc vô cơ trên bề mặt chất xúc tác

Các kim loại quý được biết rất hiệu quả trong việc xử lý các chất ô nhiễm khác nhau như nước chứa phenol, axit cacboxylic và amoniac [5], tuy nhiên chúng khá đắt, không có lợi về mặt về kinh tế. Vì vậy, khuynh hướng hiện nay là tìm kiếm các xúc tác rẻ tiền hơn. Một số báo cáo cho thấy các nghiên cứu trong những năm gần đây đã sử dụng các xúc tác rẻ tiền như oxit mangan, oxit đồng, oxit sắt [5] hoặc bùn đỏ[9,10]….

Một trong những bất lợi của các xúc tác oxit kim loại là thành phần kim loại dễ bị tan ra dung dịch trong quá trình phản ứng [3]. Do đó, nhiều nhà nghiên cứu đã hạn chế sự hoà tan này bằng cách mang các cấu tử hoạt động lên một số chất mang như oxit nhôm, oxit titan, oxit zircon…. Mặt khác, nhiều nghiên cứu cũng cho thấy một loại xúc tác không thể áp dụng hiệu quả cho việc xử lý tất cả các loại nước thải, vì thế nhiều hệ xúc tác khác nhau cũng đang được phát triển.

Bảng 1: Một số xúc tác dị thể cho quá trình oxi hóa ướt [11-24]

Chất xúc tác		Đối tượng xử lý	T (^oC)	P (MPa)
Pha hoạt động	Chất mang			
RuO_2	Al_2O_3	Amoniac	230	1.5
Ru	TiO_2	axit cacboxylic	190	0.3-1.8
Pt	C	axit cacboxylic	200	0.69
Ru	CeO_2	axit maleic	200	2
CeO_2	γ-Al_2O_3	phenol	150	1.5
AC		phenol và các dẫn xuất	140	1,31
Fe	AC	phenol	114	0.8
Ru, Pd, Pt, Ir	CeO_2	axit stearic	200	2
CeO_2-TiO_2		axit axetic	230	5
Ru	ZrO_2	2-clophenol	140	5
Pt, Ru	TiO_2, ZrO_2	axit p-coumaric	140	5
Pt, Au	CeO_2	axit p-coumaric	80	2
Ru	TiO_2, ZrO_2	nước thải công nghiệp, bùn	190	5.5
Fe_2O_3-CeO_2-TiO_2	γ-Al_2O_3	thuốc nhuộm azo (metyl da cam)	25	

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vedprakash S. Mishra, Vijaykumar V. Mahajani, and Jyeshtharaj B. Joshi (1995), Wet air oxidation, Ind.Eng.Chem.Res 34, pp. 2-48.
2. F. Luck (1999), Wet air oxidation: past, present and future, Catalysis Today 53, pp.81-91.
3. Janez Levec, Albin Pintar (2007), Catalytic wet air oxidation processes: A review, Catalysis Today 124, pp. 172-184.
4. Dionissios Mantzavinos, Mortaza Sahibzada, Andrew G. Livingston, Ian S. Metcalfe (1999), Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological treatment, Catalysis Today 53, pp. 93-106.
5. Linda Y. Zou, Yuncang Li and Yung-Tse Hung, Wet air oxidation for Waste Treatment.
6. Man Yin Ho, Po Lock Yue and Guohua Chen, Catalytic Wet Air Oxidation of High Concentration Surfactant Solution.
7. Dionissios Mantzavinos, Rolf Hellenbrand, Andrew G. Livingston, Ian S. Metcalfe (1996), Catalytic wet air oxidation of polyethylene glycol, Applied Catalysis B: Environmental 11, pp. 99-119.

8. Dionissios Mantzavinos, Andrew G. Livingston, Rolf Hellenbrand, Ian S. Metcalfe (1996), Wet air oxidation of polyethylene glycols; Mechanisms, Intermediates and Implications for integrated chemical-biological wastewater treatment, Chemical Engineering Science, Vol.51, No.18, pp. 4219-4235.
9. Shaobin Wang, H.M. Ang, M.O. Tade (2008), Novel applications of rd mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes, Chemosphere 72, pp. 1621-1635.
10. Snigdha Sushil, Vidya S. Batra (2008), Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review, Applied Catalysis B: Environmental 81, pp. 64-77.
11. Jiangyan Qui, Ken-ichi Aika (1998), Catalytic wet air oxidation of ammonia over alumina supported metals, Applied Catalysis B: Environmental 16, pp. 261-268.
12. Jean-Christophe Beziat, Michele Besson, Pierre Gallezot, and Sylvain Durecu (1999), Catalytic Wet Air Oxidation of Carboxylic Acids on TiO_2-Supported Ruthenium Catalysts, Journal of Catalysis 182, pp. 129-135.
13. Helder T. Gomes, Jose L. Figueiredo, Joaquim L. Faria (2000), Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a cacbon supported platinum catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 27, pp. 217-223.
14. Laetitia Oliviero, Jacques Barbier Jr, Daniel Duprez, Haifa Wahyu, Jack W. Ponton, Ian S. Metcalfe, Dionissios Mantzavinos (2001), Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO_2 catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 35, pp.1-12.
15. M. Eugenia Suarez-Ojeda, Frank Stuber, Agusti Fortuny, Azael Fabregat, Julian Carrera, Josep Font (2005), Catalytic wet air oxidation of substiuted phenols using activated carbon as catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 58, pp. 105-114.
16. I-Pin Chen, Shiow-Shyung Lin, Ching-Huei Wang, Lizone Chang, Jing-Sonng Chang (2004), Preparing and characterizing an optimal supported ceria catalyst for the catalytic wet air oxidation of phenol, Applied Catalysis B: Environmental 50, pp. 49-58.
17. A. Quintanilla, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J.Rodriguez (2006), Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst, Applied Catalysis B: Environmental 67, pp. 206-216.
18. Ning Li, Claude Descorme, Michele Besson (2006), Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over Ru/zirconia catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 71, pp. 262-270.
19. Shaoxia Yang, Wanpeng Zhu, Zhanpeng Jiang, Zhengxiong Chen, Jiangbing Wang (2006), The surface properties and activities in catalytic wet air oxidation over CeO_2-TiO_2 catalysts, Applied Surface Science 252, pp. 8499-8505.
20. B. Renard, J. Barbier Jr, D. Duprez, S. Durecu (2005), Catalytic wet air oxidation of stearic acid on cerium oxide supported noble metal catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 55, pp. 1-10.
21. C. Milone, M. Fazio, A. Pistone, S. Galvagno (2006), Catalytic wet air oxidation of p-coumaric acid on CeO_2, platinum and gold supported on CeO_2 catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 68, pp. 28-37.

22. Doan Pham Minh, Pierre Gallezot, Michele Besson (2006), Degradation of olive oil mill effluents by catalytic wet air oxidation. Reactivity of p-coumaric acid over Pt and Ru supported catalysts, Applied Catalysis B: Environmental 63, pp. 68-75.

23. Yan Liu, Dezhi Sun (2007), Development of Fe_2O_3-CeO_2-TiO_2/γ-Al_2O_3 as catalyst for catalytic wet air oxidation of methyl orange azo dye under room condition, Applied Catalysis B: Environmental 72, pp. 205-211.

24. Albin Pintar, Michele Besson, Pierre Gallezot (2001), Catalytic wet air oxidation of Kraft bleaching plant effluents in the presence of titania and zirconia supported ruthenium, Applied Catalysis B: Environmental 30, pp. 123-139.