PGS. TS. NGUYỄN VĂN PHƯỚC
NGUYỄN THỊ THANH PHƯỢNG

GIÁO TRÌNH

Kỹ thuật xử lý Chất thải công nghiệp

NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG

PGS. TS. NGUYỄN VĂN PHƯỚC
NGUYỄN THỊ THANH PHƯỢNG

GIÁO TRÌNH
KỸ THUẬT XỬ LÝ CHẤT THẢI CÔNG NGHIỆP

(Phục vụ đào tạo kỹ sư chuyên ngành kỹ thuật xử lý CTCN và các ngành khác thuộc đề án "Đưa các nội dung BVMT vào Hệ thống GDQD của Bộ Giáo dục và Đào tạo")

MS: B2002-20-24-DAMT

NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG
HÀ NỘI - 2006

LỜI MỞ ĐẦU

Sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật cùng với sự phát triển mạnh mẽ của các ngành sản xuất công nghiệp đã làm cho thế giới biến đổi rõ rệt: các nhà máy, các khu công nghiệp, nông nghiệp, trại chăn nuôi tập trung được hình thành, các dạng giao thông khác nhau rầm rộ phát triển... Tất cả mọi sự phát triển này đều hướng đến việc tạo ra các sản phẩm phục vụ nhu cầu của con người, tạo điều kiện sống tốt hơn, nhưng đồng thời cũng thải ra các loại chất thải đa dạng khác nhau, làm cho tình trạng môi trường trở nên xấu đi. Các chất thải độc hại có tác động xấu đối với con người, động vật, đất đai, cây cối và các công trình nhân tạo. Nếu tình trạng môi trường tiếp tục suy thoái thì có thể sẽ dẫn đến hậu quả nghiêm trọng cho loài người. Vì vậy việc bảo vệ môi trường khỏi các chất ô nhiễm đã trở thành một trong các vấn đề toàn cầu quan trọng nhất.

Trong những năm gần đây vấn đề bảo vệ môi trường đã được Đảng và Nhà nước ta quan tâm đặc biệt. Chỉ thị 36 - CT/TW, ngày 25/6/1998 của Bộ Chính trị trung ương Đảng cộng sản Việt Nam về "tăng cường công tác bảo vệ môi trường trong thời kỳ công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước" đã chỉ rõ "Bảo vệ môi trường là vấn đề sống còn của đất nước, của nhân loại, là nhiệm vụ có tính xã hội sâu sắc, gắn liền với cuộc đấu tranh xóa đói giảm nghèo ở mỗi nước, với cuộc đấu tranh vì hòa bình và tiến bộ trên phạm vi toàn thế giới". Nghị quyết 41/NQ-TW cũng đã được Bộ Chính trị đưa ra nhằm vào những mục tiêu trên. Chương trình thực thi nghị quyết 41/NQ-TW đã cơ bản chỉ ra được những nhiệm vụ chung, nhiệm vụ cụ thể đối với từng khu vực, các biện pháp ngắn hạn và dài hạn, với từng giải pháp riêng biệt nhằm phòng ngừa, hạn chế các tác động xấu đến môi trường, khắc phục khu vực đã bị ô nhiễm, suy thoái, đáp ứng được các yêu cầu môi trường trong việc hội nhập kinh tế khu vực và thế giới. Để đạt được điều đó, một trong những giải pháp quan trọng là đẩy mạnh nghiên cứu khoa học và công nghệ, đào tạo cán bộ chuyên gia về lĩnh vực bảo vệ môi trường.

Tuy nhiên, Khoa học môi trường là một ngành khoa học mới ở nước ta, nó liên quan với nhiều ngành khoa học thuộc lĩnh vực khoa học, kinh tế, và xã hội khác nhau. Dựa trên các tài liệu tham khảo và kinh nghiệm trong lĩnh vực xử lý chất thải công nghiệp ở trong và ngoài nước, cuốn ***"Giáo trình kỹ thuật xử lý chất thải công nghiệp"*** *do trường Đại học Bách khoa thành phố Hồ Chí Minh biên soạn chủ yếu tập trung vào các vấn đề ô nhiễm môi trường và công nghệ xử lý các loại chất thải phát sinh do các hoạt động công nghiệp, nội dung cuốn sách được chia làm ba phần:*

Phần một *trình bày các chất ô nhiễm trong khí thải công nghiệp và các phương pháp bảo vệ khí quyển. Trong đó đặc biệt quan tâm đến các quá trình và thiết bị xử lý bụi, các oxit lưu huỳnh, carbon, nitơ, các halogen và hydrocacbon.*

Phần hai *giới thiệu các phương pháp sử dụng hợp lý tài nguyên nước, xác định các chất ô nhiễm nước và các phương pháp xử lý nước thải công nghiệp cũng như một số công trình xử lý nước thải đã được áp dụng trong thực tế.*

Phần ba *trình bày các phương pháp xử lý chất thải rắn công nghiệp, các quy trình công nghệ xử lý theo hướng tận dụng một số chất thải rắn điển hình.*

Do trình độ và thời gian có hạn nên quá trình biên soạn và xuất bản không thể tránh được các sai sót. Vì vậy, rất mong nhận được sự đóng góp của các chuyên gia môi trường, các đồng nghiệp cũng như tất cả các độc giả để tác giả tiếp tục hoàn thiện trong quá trình giảng dạy và bổ sung hoàn chỉnh trong lần xuất bản sau.

Tác giả

Chương 1

CÁC KHÁI NIỆM VỀ MÔI TRƯỜNG

1.1. MÔI TRƯỜNG

Môi trường là tập hợp tất cả các thành phần vật chất bao quanh ta, được hình thành do các quá trình tự nhiên hoặc được tạo ra bởi con người, có khả năng tác động đến sự tồn tại và phát triển của sinh vật.

Môi trường tự nhiên bao gồm thạch quyển, thuỷ quyển và khí quyển.

Môi trường nhân tạo như đồng ruộng, vườn tược, công viên, thành phố, các công trình văn hóa, các nhà máy sản xuất công nghiệp...

Sinh vật gồm động vật và thực vật đã xuất hiện trong quá trình tiến hóa của Trái đất, không ngừng phát triển và ảnh hưởng rõ rệt đến trạng thái tự nhiên của quả đất trong giới hạn sinh quyển. Sinh quyển được hiểu là phần địa cầu mà trong đó tồn tại sự sống, bao gồm một phần không khí (khoảng đến tầng ozôn), một phần thạch quyển (sâu khoảng 2-3km từ vỏ quả đất) và toàn bộ thuỷ quyển.

Sự phát triển của tất cả các hình thức sống trên trái đất diễn ra trong điều kiện tương tác lẫn nhau của nhiều yếu tố tự nhiên. Sinh thái học là môn học nghiên cứu sự tương tác lẫn nhau này và đã xác định được rằng khí, nước và đất tồn tại trong mối liên kết chặt chẽ với nhau. Nói cách khác, trên trái đất tồn tại chuỗi sinh thái khép kín, đã được hình thành hàng trăm triệu năm trước. Đã có giai đoạn mà ở một mắt xích nào đó của chuỗi sinh thái diễn ra sự thay đổi và do đó, phá vỡ một phần cân bằng sinh thái tự nhiên, kéo theo sự thay đổi trong các mắt xích khác. Tuy nhiên, qua một thời gian, cân bằng được lập lại. Các nhà khảo cổ đã chỉ ra rằng sự mất cân bằng diễn ra tương đối nhanh, còn tái thiết nó yêu cầu thời gian rất dài. Điều đó cho thấy tính phức tạp vô cùng của các quan hệ sinh thái trong tự nhiên, mà cho đến nay con người còn chưa hiểu hết được.

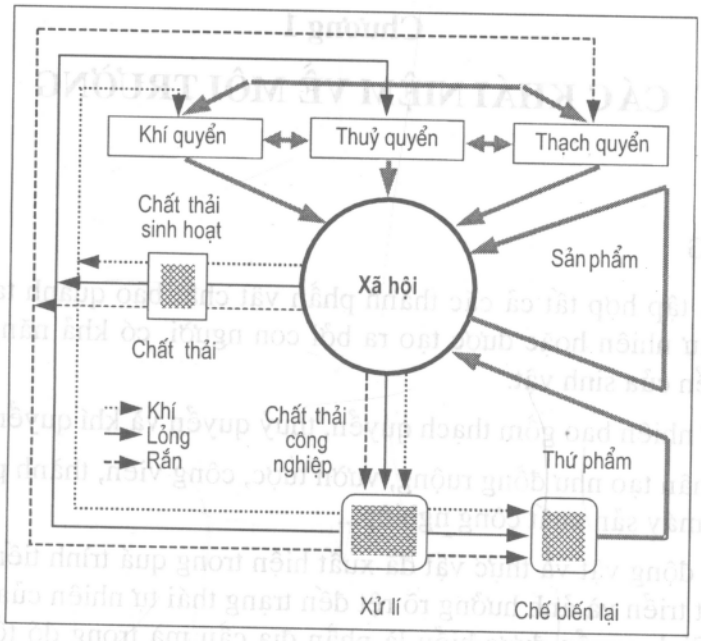
Hiện nay, sự phát triển của các ngành công nghiệp đã tạo ra các sản phẩm phục vụ con người, đồng thời cũng thải ra một lượng chất thải vô cùng lớn làm phá vỡ cân bằng sinh thái mà các quá trình tự nhiên không thể kịp xử lý như trước đây (việc tái sinh chất thải nhờ vi khuẩn, nước, khí và tác dụng của ánh sáng mặt trời).

Mối quan hệ tương quan giữa xã hội và môi trường được mô tả trên hình 1.1.

1.2. Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

Sự ô nhiễm là quá trình chuyển tải chất thải hoặc năng lượng vào môi trường đến mức có khả năng gây tác hại đến sức khỏe con người, vật liệu và sự phát triển của sinh vật.

Các tác nhân gây ô nhiễm bao gồm chất thải ở dạng rắn, lỏng hoặc khí và các dạng năng lượng như nhiệt độ, tiếng ồn. Trong môi trường tự nhiên luôn có những yếu tố này. Nhưng nếu nồng độ các chất trên đạt đến mức có khả năng tác động xấu đến con người, sinh vật và vật liệu thì môi trường trở thành ô nhiễm.



Hình 1.1. Sơ đồ quan hệ tương quan xã hội và môi trường

Để giữ gìn môi trường trong lành, các tổ chức quốc tế và nhiều quốc gia đã xây dựng các tiêu chuẩn chất lượng môi trường. Tiêu chuẩn chất lượng môi trường là nồng độ giới hạn hoặc tối đa của các chất ô nhiễm cho phép trong môi trường xung quanh hoặc được phép thải ra môi trường.

Nồng độ tối đa cho phép của một chất thải được xây dựng dựa trên các cuộc thử nghiệm chất đó trên cơ thể của một số động vật như chuột, mèo... và một số người tình nguyện. Các cuộc thử nghiệm được tiến hành trong một thời gian dài với sự giám sát chặt chẽ của các chuyên gia y học, sinh thái học.

1.3. CÁC CHẤT VÀ NGUỒN Ô NHIỄM CƠ BẢN - TÁC HẠI CỦA CHÚNG

1.3.1. Không khí

Các chất ô nhiễm không khí chủ yếu là oxit cacbon, oxit lưu huỳnh, oxit nitơ, hydrocacbon và bụi công nghiệp. Các nguồn ô nhiễm chính là giao thông, chiếm gần 70% tổng tải lượng ô nhiễm, một số ngành công nghiệp và các nhà máy nhiệt điện. Theo thống kê của Tổ chức Y tế thế giới, mỗi năm khí quyển phải tiếp nhận 250 triệu tấn bụi, 200 triệu tấn oxit cacbon, trong đó có 20 tỉ tấn dioxit cacbon, 150 triệu tấn dioxit lưu huỳnh, 50 triệu tấn các oxit nitơ và hơn 50 triệu tấn hydrocacbon các loại từ các nguồn ô nhiễm.

Hiện nay, trên thế giới hơn 200 triệu xe hoạt động. Trong đó, khí thải của chúng chứa khoảng 200 loại hóa chất, gồm có hydrocacbon, tetraetyl chì và các chất độc hại khác. Khi sử dụng tetraetyl chì làm chất phụ gia kích nổ cho xăng thì trong thành phần khí thải của xe sẽ chứa các oxit, clorua, nitrat, sunphat chì. Các hạt rắn từ các hợp chất này tạo

thành aerosol (sol khí) lắng tụ trực tiếp ngay cạnh đường. Thời gian tồn tại của các hạt chì mịn trong khí quyển là từ 1 đến 4 tuần. Do đó, ở đa số các thành phố của các nước với dân số khoảng 50 triệu người, nồng độ chất độc trong khí quyển thường lớn hơn giới hạn cho phép 10 lần.

Lịch sử nhân loại đã xảy ra khá nhiều hiểm họa do khí thải công nghiệp gây nên. Hiện tượng "nghịch ảo nhiệt" kìm hãm không cho khí thải phát tán lên cao, gây ra hiện tượng đầu độc thành phố thuộc thung lũng Manse năm 1930, thung lũng Monongahela năm 1948. Mưa axít xảy ra ở Na Uy và Thụy Điển vào những năm 60 - 80 dẫn đến sự chậm tăng trưởng của các cánh rừng, hư hại các công trình xây dựng, gây chết các loài thủy sinh vật. Các khí như CO_2, CFC, CH_4, N_2O, tác động như tấm chắn, giữ lại nhiệt của mặt trời truyền qua bầu khí quyển và phát xạ trở lại gây nên hiện tượng hiệu ứng nhà kính. Việc tích tụ các chất ô nhiễm trong khí quyển, nhất là freon, đã làm phá vỡ tầng ôzôn (có nhiệm vụ bảo vệ mặt đất khỏi các tia phóng xạ của mặt trời).

Mỗi năm trên thế giới đốt khoảng 5 tỉ tấn than, 2,3 tỉ tấn dầu, sinh ra 2.10^{20} J nhiệt lượng, phát tán vào môi trường làm thay đổi chế độ nhiệt của khí quyển. Hiện nay, công suất của tất cả các nguồn năng lượng trên trái đất là 10^{13} W, còn công suất mặt trời xâm nhập mặt đất là 10^{17} W. Theo tính toán, nếu công suất các nguồn năng lượng trên trái đất tăng 10 lần sẽ làm ảnh hưởng trầm trọng đến nhiệt độ của địa cầu.

Chất ô nhiễm môi trường nguy hiểm nhất vẫn là chất phóng xạ, do việc sử dụng năng lượng hạt nhân trong các nhà máy điện nguyên tử, trong y học, nghiên cứu khoa học và quốc phòng.

Ngoài ra, còn có ô nhiễm ở dạng năng lượng là ô nhiễm tiếng ồn. Giới hạn chịu đựng của con người là 85 ÷ 90 dB. Những kết quả nghiên cứu ở Đức đã cho thấy thiệt hại do tiếng ồn giao thông chiếm 2% GDP.

1.3.2. Nước

Nước thải của các nhà máy công nghiệp và nông nghiệp thải vào nguồn tiếp nhận như sông, hồ, biển. Các chất gây ô nhiễm nước rất đa dạng, bao gồm: các hợp chất hữu cơ dễ phân hủy, hóa chất độc, chất rắn lơ lửng, các chất dinh dưỡng (nitơ, photpho), các vi khuẩn gây bệnh, nhiệt độ... Hiện nay có khoảng hơn 500.000 chất bẩn khác nhau tồn tại trong môi trường nước. Các kim loại nặng: chì, thuỷ ngân, kẽm, đồng, cadmi trong nước sẽ được các loại động vật, nhất là các loài cá hấp thụ mạnh, gây ngộ độc cho chúng và người ăn phải chúng.

Khoảng 1/5 diện tích bề mặt biển trên thế giới bị ô nhiễm dầu và các sản phẩm dầu khí. Do hỏng hóc tàu, quá trình súc rửa các thùng chứa, rò rỉ dầu khi khai thác, mỗi năm khoảng 12 ÷ 15 triệu tấn dầu thải vào biển. Mỗi tấn dầu bao phủ một màng mỏng trên 12 km^2 bề mặt nước và làm ô nhiễm đến hàng triệu tấn nước. Màng dầu này ngăn cản sự trao đổi khí và ẩm giữa khí quyển và thủy quyển. Nhu cầu sử dụng nước lớn cũng đã làm cho mực nước biển giảm và độ mặn tăng lên.

1.3.3. Đất

Sự ô nhiễm môi trường đất chủ yếu là do thuốc trừ sâu diệt cỏ, khai thác khoáng sản, phá rừng, chất thải rắn chôn lấp không hợp vệ sinh, nhiễm mặn, nhiễm phèn.

Hoá chất bảo vệ thực vật là nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm môi trường đất và mất cân bằng sinh thái. Việc lạm dụng thuốc bảo vệ thực vật đã dẫn tới nồng độ các chất hoá học trong đất vượt quá mức độ cho phép, có nguy cơ tích luỹ trong thức ăn. Sau mỗi chuỗi thức ăn, nồng độ chất độc tăng lên từ hàng chục đến hàng trăm lần.

Việc sử dụng phân bón vô cơ đã làm thay đổi tính chất hoá lý của đất, làm suy giảm hoạt động sống của các vi sinh vật, quá trình sinh hoá đất bị phá vỡ. Do sử dụng không hợp lý nên diện tích đất bị sa mạc hoá ngày càng nhiều, từ 5 ÷ 7 triệu ha/năm. Sự khai thác khoáng sản dẫn đến sự ô nhiễm kim loại nặng trong đất. Với nồng độ cao, các kim loại này có thể ngăn cản quá trình hấp thu các chất dinh dưỡng trong cây trồng.

Tóm lại, việc thải các chất bẩn công nghiệp vào sinh quyển làm giảm chất lượng môi trường như: đất bị oxi hóa, rừng bị huỷ diệt, nước, khí quyển của nhiều thành phố có nồng độ các chất vô cơ và hữu cơ lớn hơn nồng độ giới hạn cho phép, nhiều loài động vật và thực vật đã bị huỷ diệt, xã hội xuất hiện nhiều bệnh mới.

Do đó, con người vì sự tồn tại và phát triển của mình phải có trách nhiệm góp phần vào việc bảo vệ môi trường trong lành.

1.4. QUẢN LÝ CHẤT LƯỢNG MÔI TRƯỜNG

Để ngăn ngừa và giải quyết các hậu quả của ô nhiễm môi trường do các hoạt động phát triển gây ra, cần phải thực hiện các biện pháp quản lý chất lượng môi trường đất, nước, không khí. Trên cơ sở của hiện trạng môi trường thành phần, cũng như các dự báo xu hướng vận động của môi trường theo xu hướng phát triển của kinh tế, xã hội, Quản lý chất lượng môi trường đảm nhận vai trò đề xuất các giải pháp mang tính pháp lý bắt buộc, khuyến khích kinh tế hoặc giáo dục ý thức nhằm mục tiêu quản lý, kiểm soát các nguồn ô nhiễm, phòng tránh, hạn chế các sự cố, các rủi ro xảy ra cho môi trường cũng như cho sức khỏe cộng đồng.

Trong xu hướng hội nhập và phát triển bền vững, Quản lý chất lượng môi trường cân đối tất cả các chính sách, chiến lược, sách lược cũng như việc áp dụng các công cụ quản lý sao cho đảm bảo yêu cầu phát triển bền vững tự nhiên, môi trường và xã hội. Việc lựa chọn các công cụ quản lý chất lượng môi trường dựa vào các nguyên tắc sau:

- Các công cụ này phải có cơ chế khuyến khích các doanh nghiệp sử dụng tiết kiệm tài nguyên và bảo vệ môi trường.
- Các công cụ phải dễ hiểu, rõ ràng, dễ lồng ghép vào khung pháp lý và cơ chế hiện hành, nhằm tránh sự mâu thuẫn trong việc quản lý môi trường.
- Các công cụ không nên tác động quá mạnh mẽ đối với doanh nghiệp, ví dụ như áp đặt mức thuế quá cao lên người dân, tiêu chuẩn quá khắt khe.

• Chi phí tiến hành áp dụng các công cụ (chi phí hành chính và chi phí quản lý) là chấp nhận được.

• Phải mang tính khích lệ liên tục nhằm cực tiểu chi phí, đạt được hiệu quả về mặt kinh tế.

1.4.1. Các công cụ pháp lý

Các công cụ pháp lý bao gồm: luật, chính sách, chiến lược, quy định, tiêu chuẩn môi trường, các hệ thống quản lý chất lượng môi trường, ISO, các thoả thuận dựa trên sự tình nguyện, và các quy phạm đánh giá tác động môi trường.

1.4.1.1. Luật

Hiện nay trên thế giới, đa số các quốc gia đã có luật môi trường, bắt buộc các nhà máy, xí nghiệp cũng như mọi thành viên trong xã hội phải tuân theo các quy định về chất thải nhằm bảo vệ môi trường trong sạch.

Đối với Việt Nam, ngoài Luật bảo vệ môi trường đã được Quốc hội khóa IX thông qua ngày 27/12/1993 còn có các Luật tài nguyên đất, Luật tài nguyên nước,... Luật bảo vệ môi trường của nước ta cụ thể hóa điều 29 của Hiến pháp năm 1992 trong việc quản lý nhà nước về môi trường; giao trách nhiệm cho chính quyền các cấp, các cơ quan và mọi công dân trong việc bảo vệ môi trường, tuân thủ các nguyên tắc bảo vệ môi trường, là cơ sở pháp lý để điều chỉnh các hoạt động, các hành vi của mỗi cá nhân, mỗi tổ chức và toàn xã hội. Tính đến nay, qua hơn 10 năm hoạt động, Luật BVMT của nước ta cũng thể hiện nhiều bất cập và hạn chế, không bắt kịp với tốc độ phát triển của kinh tế - xã hội. Vì vậy, ngày 29/11/2005 vừa qua, Quốc hội đã thông qua Luật BVMT sửa đổi. Cụ thể nội dung này được trình bày trong Giáo trình QLCLMT.

1.4.1.2. Chính sách, chiến lược

Chính sách môi trường được xây dựng trong giai đoạn dài, phù hợp với chính sách kinh tế, xã hội. Chính sách môi trường phải giải quyết những vấn đề chung nhất về quan điểm quản lý môi trường, về mục tiêu đề ra trong giai đoạn từ 10-15 năm và định hướng lớn thực hiện mục tiêu.

Chiến lược môi trường cụ thể hoá chính sách môi trường ở một mức nhất định, xem xét cụ thể hơn mối quan hệ giữa mục tiêu do chính sách xây dựng và các nguồn lực thực hiện chúng.

1.4.1.3. Quy định, tiêu chuẩn môi trường

Tiêu chuẩn môi trường là những nguyên tắc hoặc thông số được thiết lập bởi các nhà chuyên môn, được sự ủng hộ của cơ quan chức năng, nhằm kiểm soát ô nhiễm.

Tiêu chuẩn chất lượng môi trường Việt Nam đã được Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường ban hành năm 1995, sau đó liên tục được bổ sung và sửa đổi để ngày càng hoàn thiện hơn.

Nội dung các tiêu chuẩn chất lượng môi trường Việt Nam chính được trình bày trong phần phụ lục A.

1.4.1.4. EMS, ISO

EMS (Environment Manager System) là Hệ thống Quản lý mội trường được bắt đầu từ khi xuất hiện các hậu quả về môi trường do các hoạt động phát triển gây ra (những năm 1960). Sau mấy mươi năm phát triển đã cho ra đời các tiêu chuẩn, các chính sách, các quy định về môi trường về đầu tư, sản xuất... nhằm mục tiêu cải thiện và nâng cao chất lượng môi trường ở hiện tại cũng như trong tương lai.

Bộ tiêu chuẩn ISO 14000 là một hệ thống tiêu chuẩn cao cấp nhất hiện nay của Hệ thống quản lý môi trường. ISO 14000 được xây dựng trên cơ sở thỏa thuận quốc tế bao gồm các yêu cầu đối với các yếu tố cơ bản có thể điều chỉnh được để thiết lập nên một HTQLMT có khả năng cải thiện môi trường một cách liên tục tại các cơ sở sản xuất kinh doanh lẫn các cơ sở dịch vụ. ISO 14000 quan tâm nhiều hơn về các tiêu chí và thương hiệu sản phẩm về mặt môi trường. Cụ thể về bộ tiêu chuẩn sẽ được học trong môn ISO và một số môn học khác.

1.4.2. Các công cụ kinh tế

Là các biện pháp khuyến khích về kinh tế được xây dựng trên cơ sở các quy luật thị trường và cơ chế giá, được sử dụng để gây ảnh hưởng đối với hành vi của người gây ô nhiễm ngay từ giai đoạn chuẩn bị cho đến khi họ thực hiện sản xuất kinh doanh.

Các công cụ kinh tế trong quản lý môi trường gồm: thuế và phí môi trường, giấy phép chất thải có thể mua bán được hay "quota ô nhiễm", ký quỹ môi trường, trợ cấp môi trường, đền bù thiệt hại. Việc sử dụng các công cụ kinh tế trên ở các nước cho thấy một số tác động tích cực như hành vi môi trường được điều chỉnh một cách tự giác.

1.4.3. Công cụ kiểm toán và quan trắc môi trường

Bao gồm các đánh giá có hệ thống, được văn bản hoá, định kỳ và khách quan về việc làm thế nào để thực hiện tổ chức, quản lý môi trường và trang thiết bị môi trường hoạt động tốt nhằm bảo vệ môi trường, tạo điều kiện cho việc kiểm soát quản lý các thực tế môi trường, đánh giá việc tuân thủ chính sách môi trường của công ty và đáp ứng nhu cầu thực hiện các quy chế.

Quan trắc môi trường: là một quá trình đo đạc thường xuyên với nhiều mục tiêu đã được xác định đối với một hay nhiều chỉ tiêu môi trường theo một kế hoạch lập sẵn về thời gian và không gian, có độ tin cậy và chính xác cao, làm căn cứ đánh giá chất lượng môi trường. Trên cơ sở đó để các nhà lãnh đạo có các chính sách, chiến lược và kế hoạch về quản lý chất lượng môi trường phù hợp và đạt hiệu quả cao nhất. Với một số báo cáo quan trắc môi trường phổ biến còn là công cụ giáo dục, nâng cao ý thức xã hội về bảo vệ môi trường sống.

1.4.4. Công cụ giáo dục, nâng cao nhận thức cộng đồng

Là các công cụ gây ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đối với chủ thể gây ô nhiễm nhằm nâng cao nhận thức và tinh thần trách nhiệm cá nhân để họ có ý thức bảo vệ môi trường. Hiện nay, ở nước ta, ngoài việc đưa giáo dục môi trường vào nhà trường từ các bậc tiểu học, phổ thông, trung học,... Hàng năm, hàng loạt các chương trình về môi trường được thực hiện như chủ nhật xanh, khu phố xanh và sạch,... nhằm nâng cao ý thức về bảo vệ môi trường trong cộng đồng, góp phần đem lại hiệu quả cho công tác bảo vệ môi trường.

1.4.5. Biện pháp kỹ thuật

Bên cạnh các biện pháp về kinh tế, pháp lý, giáo dục, đối với các cơ sở sản xuất kinh doanh tạo ra nhiều chất thải cần phải sử dụng các biện pháp kỹ thuật bảo vệ môi trường. Hiện nay, biện pháp được đánh giá hiệu quả nhất và được các nhà quản lý môi trường chấp nhận là hoàn thiện công nghệ sản xuất và thu hồi chất thải, thành lập các quy trình dựa trên công nghệ có ít hoặc không có chất thải. Trong dạng tổng quát, các biện pháp này hướng tới việc tạo thành các sơ đồ và các phương thức sản xuất như sau:

a. Sơ đồ tổng thể, cho phép sử dụng tối đa nguyên liệu và đảm bảo nồng độ giới hạn cho phép của chất độc hại trong chất thải.

b. Sơ đồ với sự tuần hoàn nước, cho phép giảm nhu cầu nước sạch của nhà máy.

c. Sơ đồ công nghệ năng lượng với việc tận dụng tối đa nhiệt phản ứng.

d. Phương thức công nghệ đảm bảo cho sản phẩm chất lượng cao để có thể sử dụng hiệu quả và lâu dài.

Để làm ví dụ, ta có thể lấy tổ hợp máy tổng hợp amoniac năng suất 1.360 tấn/ngày đêm. Ứng dụng công nghệ sản xuất sạch hơn đã cho phép tiết kiệm nguyên nhiên liệu sử dụng đối với 1 tấn amoniac thành phẩm như sau:

Nước sử dụng từ 100 m^3 còn 50 m^3;

Năng lượng từ 1.200 - 1.600 còn 50 - 100 kWh;

Thất thoát khí từ 5% còn 3,5%;

Tận dụng nhiệt phản ứng tổng hợp amoniac cho phép nhà máy không phải xây dựng trạm điện công suất 70.000 kW.

Kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học nhiều nước trên thế giới chỉ ra rằng việc ứng dụng công nghệ có ít hoặc không có chất thải không chỉ cho phép giải quyết vấn đề bảo vệ môi trường mà còn bảo đảm được hiệu quả kinh tế cao.

Tuy nhiên, việc nghiên cứu các công nghệ sản xuất có ít hoặc không có chất thải là nhiệm vụ chiến lược được tính cho giai đoạn lâu dài. Hiện nay, phương pháp phổ biến nhất để giải quyết vấn đề bảo vệ môi trường là nghiên cứu các hệ thống hiệu quả để thu hồi và chế biến khí thải, nước thải và chất thải rắn.

Phần A: XỬ LÝ KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP

Chương 2
CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ KHÍ THẢI

2.1. NGUỒN GỐC Ô NHIỄM KHÔNG KHÍ

Không khí bị ô nhiễm, có nghĩa là bên cạnh các thành phần chính của không khí tồn tại những chất với nồng độ đủ gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người, gây ảnh hưởng xấu tới sự sinh trưởng và phát triển của động thực vật, phá hủy vật liệu, làm giảm cảnh quan môi trường.

Có nhiều cách phân loại nguồn ô nhiễm không khí khác nhau:

Dựa vào tính chất hoạt động: chia làm 4 nhóm: ô nhiễm do các quá trình sản xuất: công nghiệp, nông nghiệp, tiểu thủ công nghiệp...; ô nhiễm do giao thông vận tải; ô nhiễm do sinh hoạt; ô nhiễm do các quá trình tự nhiên.

Dựa vào bố trí hình học chia làm 3 nguồn: nguồn điểm; nguồn đường; nguồn vùng.

Dựa vào nguồn gốc phát sinh: căn cứ trên nguồn gốc này, nguồn ô nhiễm không khí được chia thành 2 nhóm chính là: nguồn tự nhiên và nhân tạo.

- Nguồn tự nhiên: khí thoát ra từ hoạt động tự nhiên của núi lửa, động đất; bụi do gió bão; phấn hoa; mùi sinh ra do sự phân huỷ tự nhiên các chất hữu cơ...

- Nguồn nhân tạo: phát sinh do hoạt động của con người, bao gồm nguồn cố định và nguồn di động.

+ Nguồn cố định: sinh ra trong các quá trình đốt từ các hoạt động sản xuất công nghiệp

+ Nguồn di động: là khí thải trong quá trình giao thông.

Các hoạt động sản xuất của con người tạo ra các loại sản phẩm phục vụ nhu cầu thiết yếu của họ, nhưng đồng thời là nguồn gốc chính phát sinh ra các chất độc hại có tác dụng xấu đối với bản thân con người. Ở đây, ta đặc biệt quan tâm đến nguồn ô nhiễm nhân tạo này. Nói chung, mỗi nguồn ô nhiễm đều phát sinh một số chất độc hại khác nhau.

Các chất ô nhiễm mang tính chất đặc trưng cho một số ngành sản xuất được nêu trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Các chất ô nhiễm đặc trưng

STT	Ngành sản xuất	Các chất ô nhiễm đặc trưng
1	Nhà máy nhiệt điện, lò nung, nồi hơi đốt bằng nhiên liệu	Bụi, SO_x, NO_x, CO_x, hydrocacbon, aldehyt...
2	Chế biến thực phẩm: - Sản xuất nước đá - Chế biến hạt điều	Bụi, mùi, NH_3 Bụi, mùi hôi, dẫn xuất phenol
3	Thuốc lá	Bụi, mùi hôi, nicôtin
4	Dệt, nhuộm	Bụi, hợp chất hữu cơ
5	Giấy	Bụi, mùi hôi
6	Sản xuất hóa chất: - Axit sunfuaric - Superphotphat - Amoniăc - Keo, sơn, vecni - Xà bông, bột giặt - Lọc dầu	SO_x Bụi, HF, SiF_4 NH_3 Bụi, hợp chất hữu cơ (dung môi) Bụi, kiềm Hydrocacbon, bụi, CO_x, SO_x, NO_x.
7	Sành sứ, thuỷ tinh, vật liệu xây dựng	Bụi, CO_x, HF, SiF_4
8	Luyện kim, lò đúc	Bụi, SO_2, CO_x, chì
9	Nhựa, cao su, chất dẻo	Bụi, mùi hôi
10	Thuốc trừ sâu	Bụi, mùi hôi, dung môi
11	Thuộc da	Mùi hôi
12	Bao bì	Mùi hôi
13	Khí thải giao thông	Bụi, chì, NO_x, SO_x, CO_x, hợp chất hữu cơ
14	Khí thải sinh hoạt	Bụi, mùi hôi, CO_x.

2.2. PHÂN LOẠI CHẤT THẢI TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP

Có nhiều phương pháp phân loại khác nhau tuỳ theo mục đích nghiên cứu:

Dựa vào trạng thái vật lý, các chất ô nhiễm được chia thành rắn, lỏng và khí.

Dựa vào kích thước hạt, chất ô nhiễm được chia thành phân tử (hỗn hợp khí - hơi) và aerosol (gồm các hạt rắn, lỏng). Trong đó, aerosol được chia thành bụi, khói, sương. Bụi là các hạt rắn có kích thước từ 5 ÷ 50 μm, còn khói là các hạt rắn có kích thước từ 0,1 ÷ 5 μm. Sương bao gồm các giọt lỏng có kích thước từ 0,3 ÷ 5 μm và được hình thành do ngưng tụ hơi hoặc khi phun chất lỏng trong khí. Ở đây, ta quan tâm đến cách phân loại này vì nó có ý nghĩa quan trọng trong việc chọn phương pháp và thiết kế hệ thống xử lý khí thải.

2.3. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CHẤT Ô NHIỄM TRONG KHÔNG KHÍ

Do hàm lượng các chất độc trong không khí thường bé nên phương pháp được ứng dụng để xác định chúng phải đạt độ nhạy và độ chính xác cao. Bên cạnh đó, muốn đạt kết quả này, việc đo đạc phải được tiến hành liên tục. Hiện nay, trên thế giới người ta đã sử dụng các dụng cụ tự động đo ghi liên tục các kết quả của đối tượng đo.

Tuy nhiên, ở nước ta do chưa có khả năng đầu tư nên việc xác định chất độc trong khí thải được tiến hành theo phương pháp cổ điển. Nguyên lý chung là hấp thu chất ô nhiễm bằng dung môi thích hợp, sau đó tiến hành phân tích bằng phương pháp hóa học để định lượng chúng. Phương pháp này có nhiều khả năng gây sai số do cả nguyên nhân chủ quan người thực hiện và nguyên nhân khách quan do độ nhạy của chất hấp thụ và độ tinh khiết của hóa chất phân tích... Các phương pháp thu mẫu và phân tích một số chất phổ biến gây ô nhiễm không khí được trình bày trong một số tài liệu chuyên ngành.

2.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÍ KHÍ THẢI

Trong tất cả các nguồn ô nhiễm môi trường không khí, nguồn chất thải từ các hoạt động sản xuất công nghiệp là đáng kể và nghiêm trọng nhất. Để giảm ô nhiễm không khí do chất thải công nghiệp ta cần hoàn thiện các quá trình công nghệ, bảo đảm độ kín tuyệt đối cho các thiết bị, ứng dụng phương pháp vận chuyển vật liệu trong ống dẫn khí bằng khí nén và xây dựng các hệ thống xử lý.

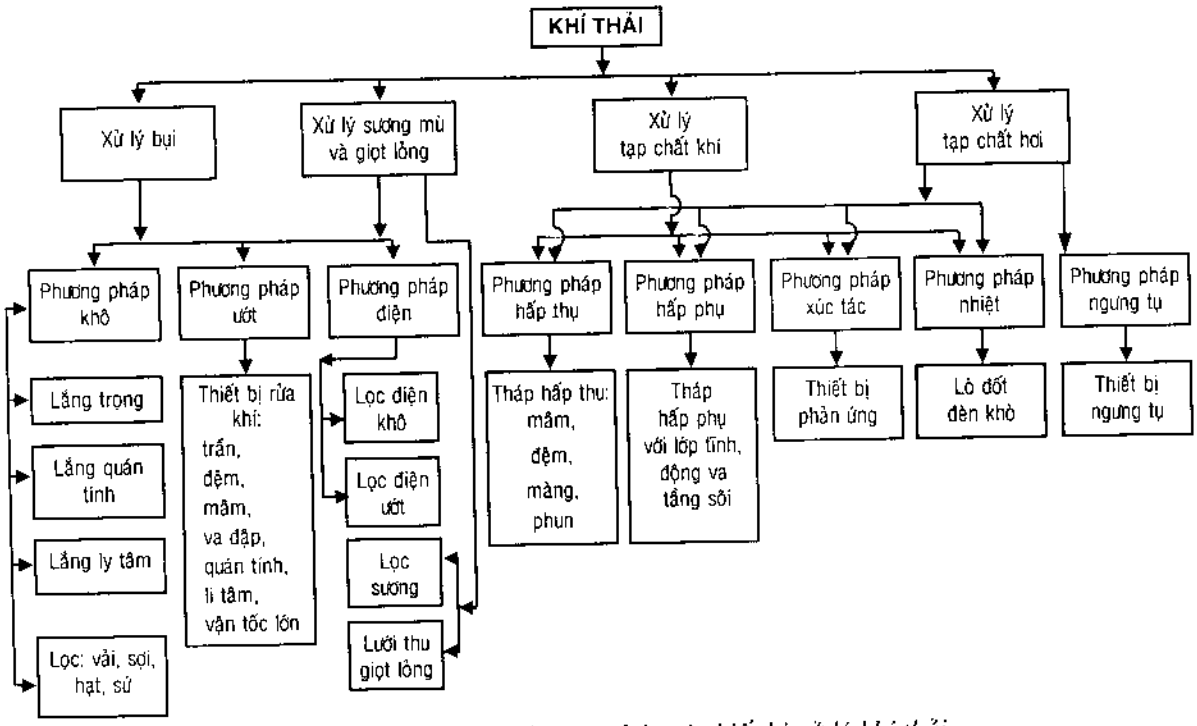
Phương hướng hiệu quả nhất để giảm chất thải là thiết lập các quá trình công nghệ không chất thải, trong đó ứng dụng các dòng khí khép kín. Tuy nhiên, cho đến nay phương tiện cơ bản để giải quyết chất thải độc hại vẫn là nghiên cứu và ứng dụng các hệ thống hiệu quả làm sạch khí. Ở đây, cần lưu ý kết quả của việc xử lý là phải thu được khí đạt tiêu chuẩn chất lượng môi trường và các chất độc hại phải được xử lý triệt để. Do đó xử lý khí thải được hiểu là một quá trình sản xuất mà nguyên liệu là khí bị ô nhiễm, còn sản phẩm phải là khí sạch và chất ô nhiễm được thu ở dạng thành phẩm có thể ứng dụng trực tiếp hoặc làm nguyên liệu cho một quá trình công nghệ khác hoặc được chuyển sang dạng không độc.

Do tính chất và trạng thái của chất thải không giống nhau vì vậy các phương pháp và thiết bị xử lý tương ứng cũng khác nhau. Nhìn chung, có thể phân loại các phương pháp và thiết bị xử lý khí thải như hình 2.1. Sự phân loại này chỉ tương đối vì nó không thể bao gồm tất cả các phương pháp và thiết bị xử lý khí hiện có.

Để xử lý các aerosol (bụi, khói, sương) người ta sử dụng phương pháp khô, ướt và tĩnh điện. Trong thiết bị khô, bụi được lắng bởi trọng lực, lực quán tính và lực li tâm hoặc được lọc qua vách ngăn xốp. Trong thiết bị ướt có sự tiếp xúc giữa khí bụi và nước. Nhờ đó, bụi được sa lắng trên các giọt lỏng, trên bề mặt bọt khí hay trên các màng chất lỏng. Trong thiết bị lọc tĩnh điện các aerosol được tích điện và lắng trên điện cực.

Để xử lý khí và hơi chất độc hại, người ta ứng dụng các phương pháp: hấp thụ (vật lý và hóa học), hấp phụ, xúc tác, nhiệt và ngưng tụ.

Trong thực tế người ta ứng dụng nước, các dung môi hữu cơ không tham gia phản ứng với các khí và dung dịch nước với các chất này để hấp thụ vật lí. Còn khi hấp thụ hóa học, người ta sử dụng dung dịch nước muối và kiềm, các chất hữu cơ và huyền phù làm chất hấp thụ.



Hình 2.1. *Phân loại phương pháp và thiết bị xử lý khí thải*

Phương pháp hấp phụ dựa trên khả năng lôi cuốn các phân tử khí, hơi bởi các chất rắn xốp. Trên thực tế, người ta sử dụng than hoạt tính, silicagen và zeolit làm chất hấp phụ. Thời gian gần đây, trong luyện kim màu, người ta sử dụng rộng rãi Al_2O_3 được nghiền mịn để làm chất hấp phụ HF.

Xử lý bằng phương pháp xúc tác dựa trên sự biến đổi hoá học các cấu tử độc hại thành không độc hại trên bề mặt xúc tác rắn. Phương pháp này được sử dụng để xử lý NO_x, SO_x, CO_x và các tạp chất hữu cơ.

Phương pháp nhiệt hay phương pháp đốt cháy trực tiếp được ứng dụng để xử lý các chất độc dễ bị ôxi hóa và các tạp chất có mùi hôi. Phương pháp này dựa trên khả năng cháy của các tạp chất trong lò hoặc đèn xì.

Phương pháp đốt trực tiếp các chất hữu cơ của khí thải được ứng dụng trong các nhà máy hóa dầu, nhà máy sản xuất metanol, khai thác và vận chuyển dầu mỏ...

Phương pháp ngưng tụ dựa trên hiện tượng giảm áp suất bão hòa khi giảm nhiệt độ. Phương pháp này dùng để thu hồi dung môi hữu cơ. Để quá trình ngưng tụ xảy ra cần phải làm lạnh khí chứa dung môi.

Đối với khí thải có thành phần hóa học phức tạp và nồng độ chất độc cao, người ta thường áp dụng hệ thống xử lý nhiều bậc, là tổ hợp của nhiều phương pháp khác nhau.

Trong thực tế không thể sản xuất không thải, không thể xử lý triệt để ô nhiễm do kỹ thuật giới hạn hay chi phí quá lớn... người ta sử dụng khả năng của tự nhiên phát tán chất thải vào khí quyển nhằm bảo vệ môi trường không khí tại khu vực thải. Để phát tán chất

ô nhiễm tốt người ta xây dựng các ống khói cao đến 300-350m. Biện pháp này tuy có giảm nồng độ các chất thải trong phạm vi gần nguồn thải, nhưng không bảo vệ được môi trường trong lành. Việc xây dựng các ống khói cao thải khí vào thượng tầng khí quyển làm tăng khả năng chuyển hóa các oxit thành axit. Các axit này cùng với sương mù lắng xuống mặt đất ở khoảng cách hàng ngàn kilômét cách ống thải. Các sương axit tác động xấu lên đất canh tác, rừng, giảm chất lượng nước tự nhiên, ăn mòn nhà cửa và các công trình văn hóa. Ví dụ trong các ao hồ của Mỹ và châu Âu sau các trận mưa axit, các loài rêu tảo và cá đã bị huỷ diệt.

Do đó, phát tán chất thải bằng ống khói cao không phải là phương pháp tốt để bảo vệ môi trường trong lành. Tuy nhiên, phương pháp này hiện nay vẫn được áp dụng kết hợp với các phương pháp xử lý khác: khí thải sau khi qua hệ thống xử lý có nồng độ thỏa mãn tiêu chuẩn thải và sau đó được phép thải qua ống khói có chiều cao thích hợp để bảo vệ không khí xung quanh.

Trong các chương 3, 4, 5, 6, 7 chúng ta sẽ lần lượt khảo sát các phương pháp xử lý nêu trên.

2.5. HIỆU QUẢ XỬ LÝ KHÍ THẢI

Hoạt động của thiết bị xử lý có thể được đánh giá bằng hai đại lượng:

Nồng độ của chất ô nhiễm còn lại trong khí thải: Đại lượng này cho biết khí sau xử lý có đạt tiêu chuẩn khí thải hay không.

Hiệu quả xử lý: được xác định bằng tỉ lệ chất thải được loại trên tổng số chất thải trong khí thải ban đầu.

$$\eta = \frac{G_0 - G}{G_0} \qquad (2.1)$$

ở đây: G_0 - số lượng hay nồng độ chất thải ban đầu.

G - số lượng hay nồng độ chất thải sau xử lý.

Hiệu quả xử lý của hệ thống bao gồm tổ hợp n thiết bị xử lý được xác định theo công thức sau:

$$\eta = 1-(1-\eta_1)(1-\eta_2)\ldots(1-\eta_n) \qquad (2.2)$$

ở đây: $\eta_1, \eta_2 \ldots \eta_n$ - hiệu quả xử lý của thiết bị thứ nhất, thứ hai và thứ n trong hệ thống.

Chương 3

XỬ LÝ AEROSOL

3.1. PHƯƠNG PHÁP KHÔ

Phương pháp khô là phương pháp xử lý bụi mà trong đó thiết bị thu hồi bụi hoạt động dựa trên các cơ chế lắng khác nhau: trọng lực (các buồng lắng bụi), quán tính (lắng bụi nhờ thay đổi hướng chuyển động của dòng khí hoặc nhờ vách ngăn) và li tâm (các xiclon đơn, nhóm và tổ hợp, các thiết bị thu hồi bụi gió xoáy và khí động).

Các thiết bị thu hồi bụi nêu trên chế tạo và vận hành đơn giản, được áp dụng phổ biến trong công nghiệp (nhất là các xiclon). Tuy nhiên, hiệu quả thu bụi không phải lúc nào cũng đạt yêu cầu nên chúng thường đóng vai trò xử lý sơ bộ.

Trong bảng 3.1 trình bày một số tham số đặc trưng của thiết bị thu hồi bụi khô, cho phép so sánh và đánh giá khả năng ứng dụng thực tế.

Bảng 3.1. Các thông số đặc trưng của thiết bị thu hồi bụi khô

STT	Dạng thiết bị	Năng suất tối đa (m^3/h)	Hiệu quả xử lý	Trở lực Pa	Giới hạn nhiệt độ (°C)
1	Buồng lắng	không giới hạn	(> 50μm), 80-90%	50-130	350-550
2	Xiclon	85.000	(10μm), 50-80%	250-1500	350-550
3	Thiết bị gió xoáy	30.000	(2μm), 90%	đến 2.000	đến 250
4	Xiclon tổ hợp	170.000	(5μm), 90%	750-1.500	350-450
5	Thiết bị lắng quán tính	127.500	(2μm), 90%	750-1.500	đến 400
6	Thiết bị thu hồi bụi động	42.500	(2μm), 90%		đến 400

3.1.1. Buồng lắng bụi

Buồng lắng bụi là kiểu thiết bị đơn giản nhất, hoạt động nhờ tác dụng của lực hấp dẫn làm cho các hạt bụi bị lắng xuống khi đi qua thiết bị. Các hạt bụi này sẽ rơi vào bình chứa hoặc được đưa ra ngoài bằng vít tải hay băng tải.

Vận tốc lắng của các hạt hình cầu dưới tác dụng của trọng lực có thể được xác định theo công thức:

$$v_l = \sqrt{4d_h(\rho_h - \rho_k)\frac{g}{3\rho_k\xi}} \qquad (3.1)$$

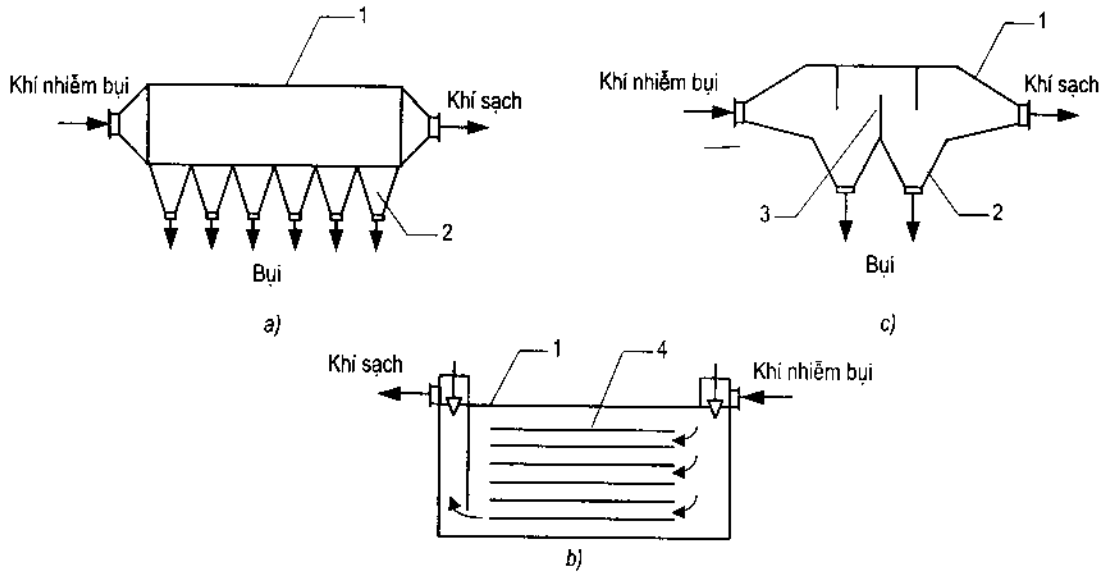
ở đây: v_l - vận tốc lắng của hạt, m/s;

d_h - đường kính hạt, m;

ρ_h, ρ_k - khối lượng riêng của hạt và của khí, kg/m^3;

g - gia tốc trọng trường, m/s^2;

ξ - hệ số trở lực của hạt.



Hình 3.1. *Buồng lắng bụi*

a - buồng lắng đơn giản, b - buồng lắng với vách ngăn, c - buồng lắng nhiều tầng:
1- thân; 2- bồn chứa; 3- vách ngăn; 4- các tầng.

Thời gian cần thiết để bụi lắng trong thiết bị được xác định theo công thức đơn giản sau:

$$\tau = \frac{H}{f.v_l} = \frac{L}{v_k} \tag{3.2}$$

ở đây: H - chiều cao buồng lắng, m;

L - chiều dài buồng lắng, m;

v_k - vận tốc khí trong buồng lắng, m/s;

f - hệ số hình dạng hạt.

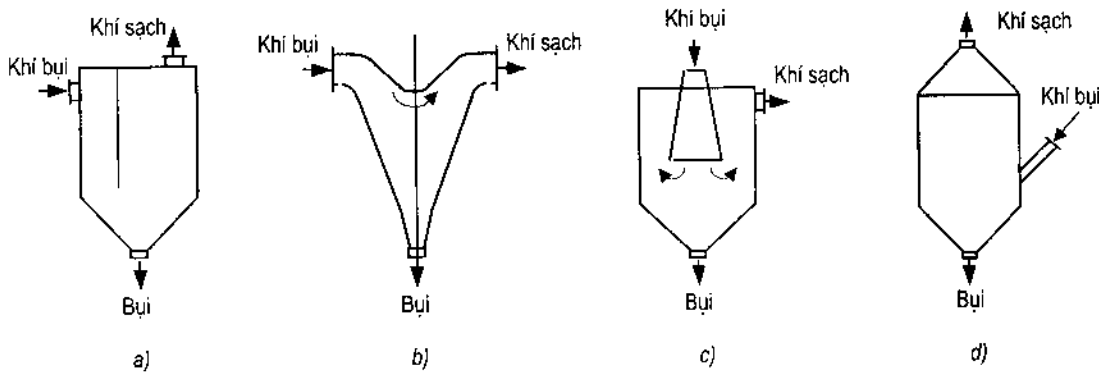
Hiệu quả xử lý:

$$\eta = \frac{v_l L}{v_k H} \tag{3.3}$$

3.1.2. Thiết bị lắng quán tính

Khi đột ngột thay đổi hướng chuyển động của dòng khí, các hạt bụi dưới tác dụng của lực quán tính tiếp tục chuyển động theo hướng cũ và tách ra khỏi khí, rơi vào bình chứa. Đó là nguyên lý hoạt động của thiết bị lắng quán tính (hình 3.2). Tuy nhiên, hiệu quả lắng của chúng không cao.

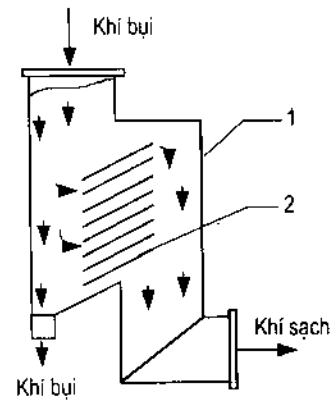
Đối với thiết bị này, vận tốc của khí ở ống vào khoảng 10 m/s, vận tốc của khí trong thiết bị là 1m/s. Hiệu quả xử lý của thiết bị dạng này đạt từ 65 - 80% đối với các hạt bụi có kích thước 25 -30 μm. Trở lực của chúng trong khoảng 150 - 390 N/m^2.



Hình 3.2. *Thiết bị lắng bụi quán tính*

a- có vách ngăn; b- với chỗ quay khí nhẵn; c- có chóp mở rộng; d- nhập khí ngang hông.

Thiết bị lá xách (hình 3.3): các thiết bị này có dãy lá chắn hoặc các vòng chắn. Khí đi qua mạng chắn, đổi hướng đột ngột, các hạt bụi do quán tính chuyển động theo hướng cũ tách ra khỏi khí hoặc va đập vào các tấm phẳng nghiêng, lắng trên đó rồi rơi xuống dòng khí bụi. Kết quả là khí được chia thành hai dòng. Dòng chứa bụi nồng độ cao (10% thể tích) được hút qua xiclon để tiếp tục xử lý, rồi sau đó được trộn với dòng đi qua các tấm chắn (chiếm 90% thể tích). Vận tốc khí trước mạng chóp phải đủ cao (15m/s) để đạt hiệu quả tách bụi quán tính. Trở lực của lưới khoảng 100 - 500N/m^2. Thiết bị lá xách thường được sử dụng để thu hồi bụi có kích thước trên 20 μm.



Hình 3.3. *Thiết bị lá xách*

1 - thân; 2 - mạng lưới

Yếu điểm của cửa chóp là sự mài mòn các tấm chắn khi nồng độ bụi cao và có thể tạo thành lớp cặn làm bít kín mặt sàng. Nhiệt độ cho phép của khí thải phụ thuộc vật liệu làm lá chắn, thường không quá 450 - 600°C.

Hiệu quả xử lý phụ thuộc màng lưới chắn và hiệu quả của xiclon.

$$\eta = \eta_x\left[1-(1-\varphi)(1-\eta_l)\right] \tag{3.4}$$

ở đây: η_x - hiệu quả xử lý của xiclon (3.4);

η_l - hiệu quả xử lý của lưới chắn;

φ - phần khí có nồng độ bụi cao (φ không nhỏ hơn 0,1-0,2).

3.1.3. Xiclon

Thiết bị gió xoáy (xiclon) được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp. Chúng có các ưu - nhược điểm như sau:

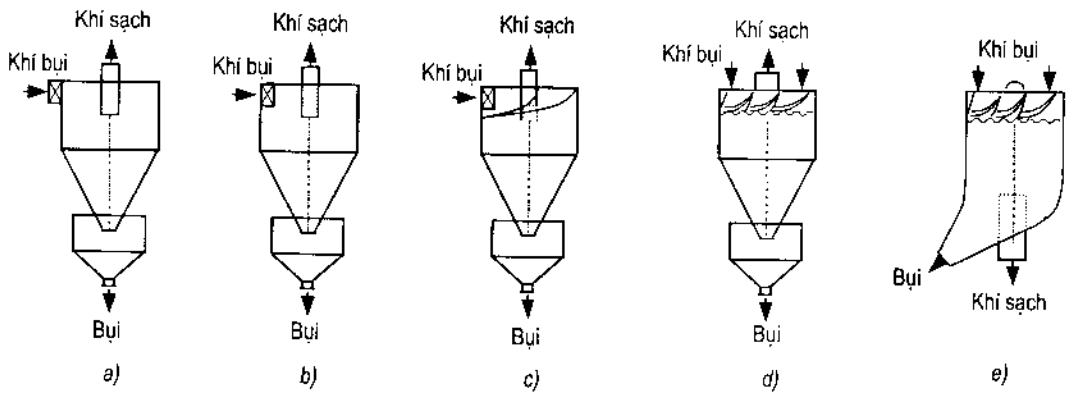
Ưu điểm

1. Không có phần chuyển động;
2. Có thể làm việc ở nhiệt độ cao (đến 500°c);
3. Có khả năng thu bụi mài mòn mà không cần bảo vệ bề mặt xiclon
4. Thu bụi ở dạng khô
5. Trở lực hầu như cố định và không lớn (250-1500 N/m^2)
6. Làm việc tốt ở áp suất cao
7. Chế tạo đơn giản
8. Năng suất cao
9. Rẻ
10. Hiệu quả không phụ thuộc sự thay đổi nồng độ bụi.

Nhược điểm:

1. Hiệu quả xử lý kém đối với bụi có kích thước nhỏ hơn 5μm;
2. Không thể thu bụi kết dính.

Các kết cấu cơ bản của xiclon được trình bày trên hình 3.4.



Hình 3.4. *Các dạng xiclon cơ bản (theo dòng khí)*
a- xoắn ốc; b- tiếp tuyến; c- đường xoắn; d, e- hướng trục.

Nguyên lý hoạt động của xiclon được biểu diễn trên hình 3.5a.

Dòng khí nhiễm bụi được đưa vào phần trên của xiclon. Thân xiclon thường là hình trụ và đáy là chóp cụt. Ống khí vào thường có dạng khối chữ nhật, được bố trí theo phương tiếp tuyến với thân xiclon. Khí sau xử lý thoát ra từ đỉnh thiết bị qua ống tròn đặt tại tâm thân trụ. Khí vào xiclon thực hiện chuyển động xoắn ốc, dịch chuyển xuống dưới và hình thành dòng xoáy ngoài. Lúc đó, các hạt bụi, dưới tác dụng của lực li tâm, văng vào thành xiclon. Tiến gần đến đáy chóp, dòng khí bắt đầu quay ngược trở lại và chuyển động lên trên hình thành dòng xoắn trong. Các hạt bụi văng đến thành, dịch chuyển xuống dưới nhờ lực đẩy của dòng xoáy và trọng lực và từ đó ra khỏi xiclon, qua ống xả bụi (hình 3.5a).

Hiệu quả xử lý bụi trong xiclon tỉ lệ thuận với căn bậc hai của vận tốc và tỉ lệ nghịch với căn bậc hai của đường kính. Do đó, xiclon làm việc tốt khi vận tốc khí cao và đường kính thiết bị nhỏ. Tuy nhiên, tăng vận tốc có thể dẫn đến việc tăng khả năng cuốn bụi theo dòng khí và tăng trở lực. Vì vậy, để tăng hiệu quả xử lý bụi, người ta thường giảm đường kính chứ không tăng vận tốc. Quan hệ tối ưu giữa đường kính và chiều cao xiclon H/D = 2÷3.

Trong công nghiệp xiclon được chia làm hai nhóm: hiệu quả cao và năng suất cao. Nhóm thứ nhất đạt hiệu quả cao nhưng yêu cầu chi phí lớn, còn nhóm thứ hai có trở lực nhỏ nhưng thu hồi các hạt mịn kém hơn.

Trong thực tế, người ta ứng dụng rộng rãi xiclon trụ và xiclon chóp (không có thân trụ). Xiclon trụ thuộc nhóm năng suất cao, còn xiclon chóp thuộc nhóm hiệu quả cao. Đường kính xiclon trụ không lớn hơn 2000mm và xiclon chóp nhỏ hơn 3000mm. Vận tốc khí qua xiclon khoảng từ 2,2 đến 5,0m/s.

Hiệu quả xử lý của xiclon được tính theo công thức sau:

$$\eta = 1 - \exp\left[-2\left(C\Psi\right)^{1/(2n+2)}\right] \tag{3.5}$$

$$C = \frac{\pi D_x^2}{h_1 b}\left\{2\left[1-\left(\frac{D_T}{D_x}\right)^2\right]\left(\frac{h_T}{D_x}-\frac{h_1}{2D_x}\right)+\frac{1}{3}\left(\frac{h_T+l-H_x}{D_x}\right)\left[1+\left(\frac{D_k}{D_x}\right)+\left(\frac{D_k}{D_x}\right)^2\right]+\frac{H_x}{D_x}-\left(\frac{D_T}{D_x}\right)^2\frac{l}{D_x}-\frac{h_T}{D_x}\right\} \tag{3.6}$$

$$\frac{l}{D_x} = 2,3\frac{D_T}{D_x}\left(\frac{D_x^2}{h_1 b}\right)^{1/3} \tag{3.7}$$

$$\frac{D_k}{D_x} = \frac{D_x - \left(D_x - D\right)\left[\left(h_T + l - H_x\right)\left(H - H_x\right)\right]}{D_x} \tag{3.8}$$

Các kí hiệu đại lượng xem trên hình 3.5a.

l - khoảng cách từ dòng xoáy thấp nhất đến ống ra;

D_k - đường kính chóp ở khoảng cách l này.

$$\Psi = \frac{d_h^2 \rho_h v_k'}{18\mu_k D_x}\left(n+1\right) \tag{3.9}$$

ở đây: v_k' - vận tốc khí ở đầu vào xiclon, m/s

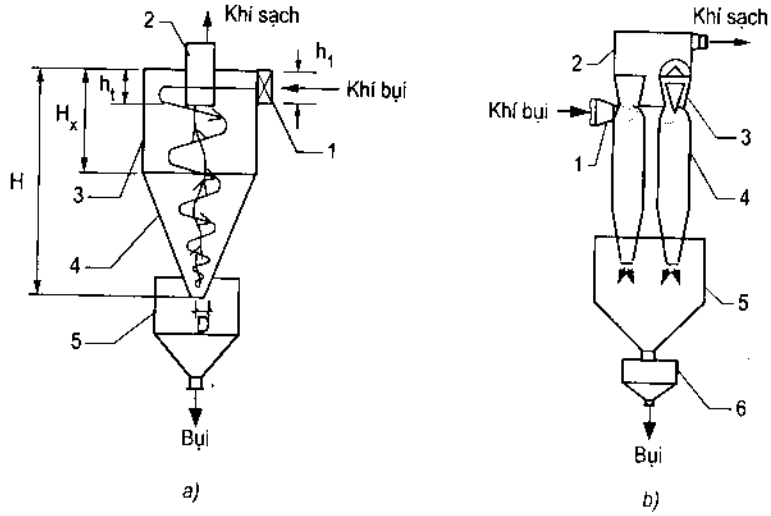
$$n = 1-(1-0,0165\, D_x^{0,14})\left(\frac{T_k}{283}\right)^{0,3} \tag{3.10}$$

Nồng độ bụi cho phép ứng dụng xiclon phụ thuộc đường kính xiclon.

Bảng 3.2. Nồng độ bụi cho phép theo đường kính xiclon

Đường kính xiclon, mm	800	600	500	400	300	200	100
Nồng độ bụi cho phép, kg/m^3	2,5	2,0	1,5	1,2	1,0	0,8	0,6

Nhóm xiclon: khi lưu lượng khí lớn người ta ứng dụng nhóm phối hợp các xiclon. Điều đó cho phép không tăng đường kính xiclon và do đó ảnh hưởng tốt đến hiệu quả xử lí. Sơ đồ nhóm xiclon trên hình 3.5b. Khí nhiễm bụi đi vào chung một ống (collector), rồi sau đó được phân phối cho các xiclon thành phần.

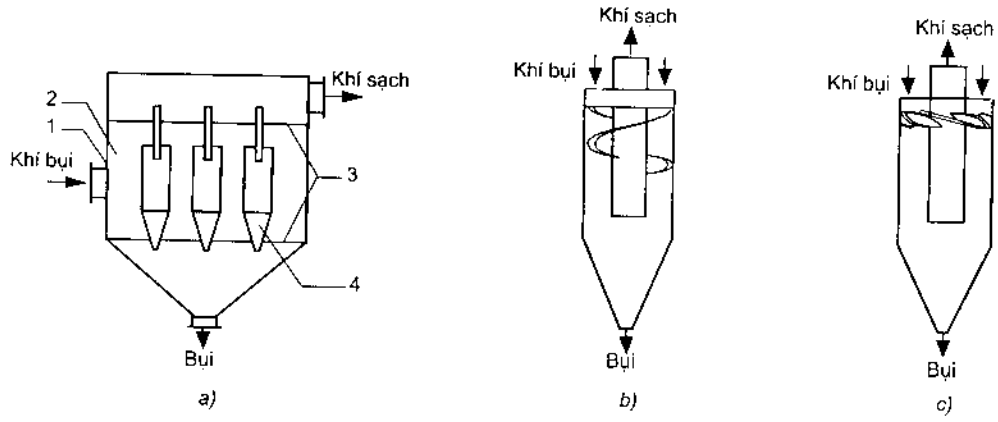


Hình 3.5. *Xiclon*

a) xiclon đơn: 1- ống vào; 2- ống ra; 3- buồng hình trụ; 4- buồng hình chóp; 5- buồng lắng bụi.
b) xiclon nhóm: 1- ống vào; 2- buồng chứa khí sạch; 3- vành khuếch tán; 4- xiclon thành phần; 5- thùng chứa; 6- cửa ngăn bụi.

Xiclon tổ hợp: là tổ hợp của nhiều xiclon nhỏ. Giảm đường kính xiclon thành phần với mục đích tăng hiệu quả làm sạch khí. Sơ đồ dãy xiclon trên hình 3.6. Các xiclon thành phần trong nhóm có đường kính 100, 150 hoặc 250mm. Vận tốc tối ưu trong xiclon thành phần nằm trong khoảng 3,5 - 4,75m/s.

Dãy xiclon chế tạo phức tạp và đắt. Tuy nhiên, chúng có kích thước nhỏ và dung lượng kim loại ít.



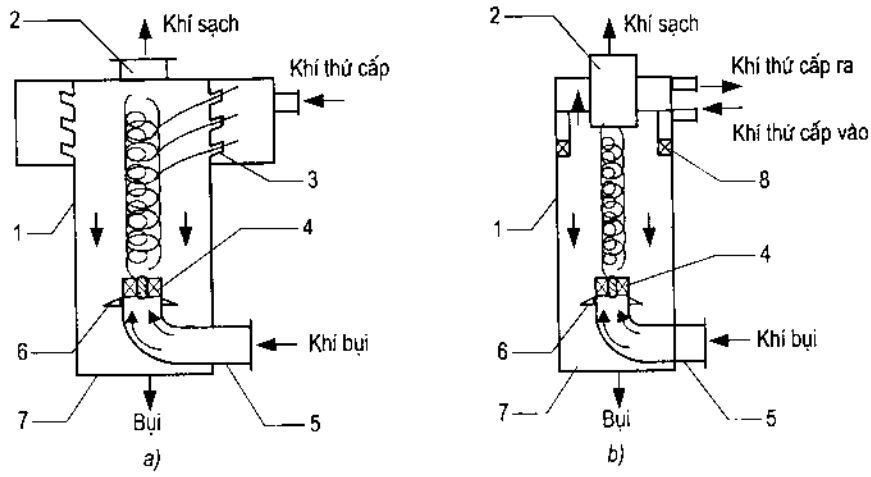
Hình 3.6. *Dãy xiclon*

a) Sơ đồ: 1 - thân; 2 - buồng phân phối; 3- vỉ ống; 4- xiclon thành phần;
b) Xiclon với bộ phận định hướng kiểu "vít"; c) Xiclon với bộ phận định hướng kiểu "ổ cắm".

3.1.4. Thiết bị thu hồi bụi xoáy

Tương tự xiclon, thiết bị thu hồi bụi xoáy cũng ứng dụng cơ chế lắng bụi li tâm. Điểm khác cơ bản so với xiclon là trong thiết bị này có dòng khí xoáy phụ trợ.

Khí nhiễm bụi được cho vào từ dưới, thực hiện chuyển động xoáy nhờ cánh quạt, chuyển động lên trên và chịu tác động của tia khí thứ cấp. Dòng khí thứ cấp chạy ra từ vòi phun tiếp tuyến để tạo sự xoáy hỗ trợ cho khí (hình 3.7).



Hình 3.7. *Thiết bị thu bụi kiểu gió xoáy*

a) Kiểu vòi phun; b- Kiểu cánh quạt;

1- buồng (thân) thiết bị; 2- ống ra; 3- vòi phun; 4- cánh tạo gió xoáy kiểu "ổ cắm"; 5- ống vào; 6- đĩa chặn; 7- bình chứa bụi; 8- cánh tạo gió xoáy vành đai.

Dưới tác dụng của lực li tâm, bụi văng ra phía ngoài, gặp dòng khí xoáy thứ cấp hướng xuống dưới, đẩy chúng vào khoảng không gian vành khăn giữa các ống. Không gian vành khăn chung quanh ống vào được trang bị vòng đệm chắn để bụi không quay trở lại thiết bị.

Dòng khí thứ cấp có thể là không khí sạch hoặc là phần khí đã xử lý hoặc khí nhiễm bụi. Thuận lợi nhất là dùng khí nhiễm bụi để làm khí thứ cấp vì điều đó cho phép tăng năng suất thiết bị lên 40 - 65% mà không ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý.

Đường kính tối thiểu của hạt được thu hồi hoàn toàn trong thiết bị này có thể xác định theo công thức:

$$d_{gh} = \sqrt{\frac{v_k}{H}\left[\ln\frac{D/D_o}{\frac{1}{18\mu_k}(\rho_h - \rho_k)\omega^2}\right]} \qquad (3.11)$$

ở đây: v_k - vận tốc khí trong thiết bị, m/s;

D - đường kính thiết bị, m;

D_o - đường kính ống dẫn khí vào, m;

ω - vận tốc quay của dòng khí;

μ_k - độ nhớt động học của khí, $N/m^2.s$;

H - chiều cao thiết bị, m.

Ưu điểm của thiết bị thu hồi bụi xoáy so với các xiclon là:

- Hiệu quả thu hồi bụi phân tán cao hơn;
- Bề mặt trong của thiết bị không bị mài mòn;
- Có thể xử lý khí có nhiệt độ cao hơn do ứng dụng dòng khí thứ cấp nhiệt độ thấp;
- Có thể điều chỉnh quá trình phân riêng bụi bằng cách thay đổi lượng khí thứ cấp.

Nhược điểm:

- Cần có cơ cấu thổi khí phụ trợ;
- Vận hành phức tạp;
- Lượng khí qua thiết bị lớn.

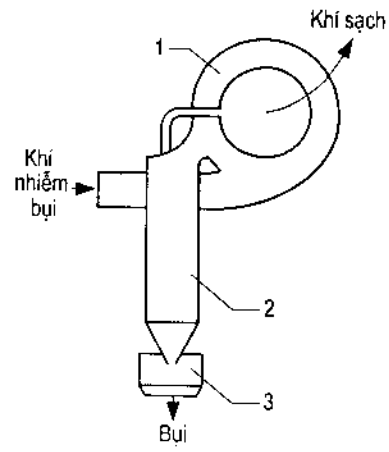
Để đánh giá hiệu quả xử lý có thể sử dụng các số liệu sau:

Kích thước hạt, μm	Hiệu quả xử lí, %
2,5	92,0
5,0	95,0
10,0	98,5

3.5.1. Thiết bị thu hồi bụi động

Quá trình xử lý bụi trong thiết bị này được thực hiện nhờ lực li tâm và lực coriolit, xuất hiện khi quay guồng hút. Thiết bị thu hồi bụi động tiêu thụ năng lượng nhiều hơn quạt thông thường có cùng năng suất và cột áp.

Trên hình 3.8 trình bày loại máy hút bụi phổ biến nhất. Thiết bị này được dùng để thu hồi bụi có kích thước >15μm. Nhờ sự chênh lệch áp suất được tạo ra bởi guồng quay dòng khí nhiễm bụi đi vào các rãnh xoắn của guồng và thực hiện chuyển động cong. Các hạt bụi văng ra vành đai nhờ lực li tâm và cùng với 8-10% khí đi vào xiclon, được nối với vỏ guồng xoắn. Còn khí sạch qua cơ cấu định hướng được hút vào tâm guồng xoắn rồi sau đó được thải vào ống khói. Dòng khí sạch bụi từ xiclon cũng được quay trở lại tâm guồng xoắn.



Hình 3.8. Máy hút bụi
1- guồng xoắn; 2 - xiclon; 3- bình chứa bụi.

Các thông số kỹ thuật của một số máy hút bụi động được cho trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. Các thông số kỹ thuật của một số máy hút bụi động

Đường kính guồng xoắn, mm	800	1000	1200	1350
Vận tốc quay, v/ph.	980	980	980	980
Năng suất, $\times 10^{-3}$ m^3/h	8-10	14-20	22-35	35-55
Hiệu quả xử lý bụi có kích thước trung bình 15-20μm, %	80-90	80-90	80-90	80-90
Nồng độ bụi cho phép ở đầu vào, g/m^3	300	450	650	800
Phần khí qua xiclon, %	8 - 10	8 - 10	8 - 10	8 - 10
Nhiệt độ cho phép, °C	400	400	400	400

Ưu điểm của thiết bị thu hồi bụi động so với các thiết bị thu hồi bụi li tâm khác là gọn, dung lượng kim loại nhỏ, kết hợp máy hút bụi và xiclon vào cùng một thiết bị. Bên cạnh đó chúng có nhiều nhược điểm như: cánh quạt bị mài mòn nhanh, có nguy cơ tạo thành các trầm tích trên cánh quạt, do đó làm mất cân bằng phần quay, hiệu quả thu hồi bụi d <10μm kém và chế tạo phức tạp.

3.2. THIẾT BỊ LỌC BỤI

Nguyên lý hoạt động của thiết bị lọc bụi là khi cho khí chứa bụi qua vách ngăn xốp thì các hạt rắn được giữ lại, còn khí đi xuyên qua.

Trong quá trình lọc bụi, các hạt bụi khô tích tụ trong các lỗ xốp sẽ tạo thành lớp bụi trên bề mặt vách ngăn và trở thành môi trường lọc đối với các hạt bụi đến sau. Tuy nhiên, bụi tích tụ càng nhiều làm cho kích thước lỗ xốp và độ xốp chung của vách ngăn càng giảm, vì vậy sau một khoảng thời gian làm việc cần phải làm sạch lớp bụi này. Như vậy, quá trình lọc bụi phải kết hợp với quá trình phục hồi vật liệu lọc.

Trong quá trình làm sạch khí, các hạt bụi tiến gần đến các sợi hoặc bề mặt vật liệu lọc, va chạm với chúng và lắng tụ do tác dụng của lực thẩm thấu, quán tính và hút tĩnh điện.

Thiết bị lọc được chia làm 3 loại, phụ thuộc vào chức năng và nồng độ bụi vào, ra:

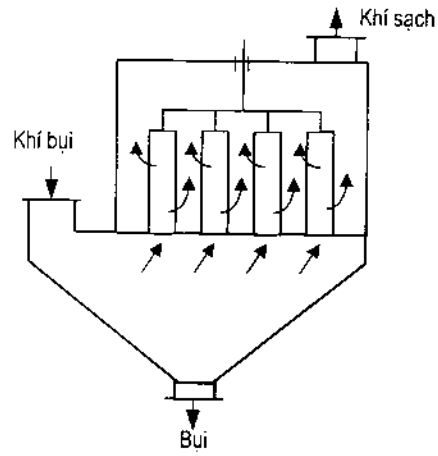
1. Thiết bị tinh lọc (hiệu quả cao): dùng để thu hồi bụi cực nhỏ với hiệu quả rất cao (> 99%) khi nồng độ đầu vào thấp (< 1 mg/m^3) và vận tốc lọc <10 cm/s. Thiết bị lọc này ứng dụng để thu hồi bụi độc hại đặc biệt, cũng như để siêu lọc không khí. Vật liệu lọc không được phục hồi.

2. Thiết bị lọc không khí được sử dụng trong hệ thống thông khí và điều hòa không khí. Chúng được dùng để lọc khí có nồng độ bụi nhỏ hơn $50mg/m^3$, với vận tốc lọc 2,5 - 3m/s. Vật liệu lọc có thể được phục hồi hoặc không phục hồi.

3. Thiết bị lọc công nghiệp (vải, hạt, sợi thô): được sử dụng để làm sạch khí công nghiệp có nồng độ bụi dưới $60g/m^3$ với kích thước hạt lớn hơn 0,5μm, vật liệu lọc thường được phục hồi.

3.2.1. Thiết bị lọc vải

Các thiết bị loại này được sử dụng rất phổ biến. Đa số thiết bị lọc vải có vật liệu lọc dạng tay áo hình trụ, được giữ chặt trên lưới ống và trang bị cơ cấu giũ bụi (còn gọi là thiết bị lọc bụi tay áo, hình 3.9).



Hình 3.9. Thiết bị lọc tay áo

Đường kính tay áo có thể khác nhau, phổ biến nhất là 120-300mm và chiều dài 2200-3000mm. Tỉ lệ chiều dài và đường kính tay áo thường vào khoảng (16-20):1.

Vải lọc phải thỏa mãn các yêu cầu sau đây:

1. Khả năng chứa bụi cao và ngay sau khi phục hồi bảo đảm hiệu quả lọc cao;
2. Giữ được khả năng cho khí xuyên qua tối ưu;
3. Bền cơ, bền nhiệt và bền hoá (chịu sự ăn mòn hóa học);
4. Có khả năng được phục hồi;
5. Giá thành thấp.

Các vật liệu lọc thông thường không thỏa mãn tất cả các tính chất nêu trên, nên trong từng điều kiện cụ thể phải tiến hành lựa chọn:

Vật liệu lọc phổ biến nhất là vải bông, len, vải tổng hợp và vải thuỷ tinh.

Vải bông có tính lọc tốt và giá thấp nhưng không bền hóa học và nhiệt, dễ cháy và chứa ẩm cao. Vải len có khả năng cho khí xuyên qua lớn, bảo đảm độ sạch ổn định và dễ phục hồi, không bền hóa và nhiệt, giá cao hơn vải bông. Khi làm việc lâu ở nhiệt độ cao, sợi len trở nên giòn. Nhiệt độ làm việc tối đa là 90°C.

Vải tổng hợp bền nhiệt và hóa, giá rẻ hơn vải bông và vải len. Trong môi trường axit, nó có độ bền cao, còn trong môi trường kiềm độ bền giảm. Ví dụ như vải nitơ được ứng dụng trong công nghiệp hóa chất và luyện kim màu khi nhiệt độ khí lên đến 120 - 130°C.

Vải thuỷ tinh bền ở 150 - 350°C. Chúng được chế tạo từ thuỷ tinh nhôm silicat không kiềm hoặc thuỷ tinh magezit.

Theo thời gian, lượng bụi tích tụ, trở lực vải tăng và lưu lượng khí qua nó giảm. Khi đó, phải tiến hành phục hồi vải.

Vải có thể phục hồi bằng hai phương pháp cơ bản:

1. Cơ học: thủ công hoặc cơ giới (rung, lắc ...)
2. Thổi ngược vật liệu lọc bằng khí sau xử lý hoặc không khí sạch.

Tổng diện tích bề mặt lọc cần thiết được tính theo công thức sau:

$$S = \frac{V_k}{v_l} \qquad (3.12)$$

ở đây, V_k - lưu lượng khí cần xử lí, m^3/ph

v_l - vận tốc lọc, m/ph. Đối với bụi công nghiệp, vận tốc lọc được cho ở bảng 3.4.

Theo số liệu thực nghiệm, nồng độ bụi còn lại sau lọc vải là 10-50mg/m^3

Bảng 3.4. Vận tốc lọc đối với một số dạng bụi

Nhóm Bụi	Dạng bụi	Vận tốc lọc (m/ph) và phục hồi vải lọc bằng		
		Rung và thổi	Thổi xung	Thổi ngược
1	Bồ hóng, chì, kẽm thăng hoa, thuốc nhuộm, bột, mỹ phẩm, chất tẩy rửa, bột sữa, than hoạt tính, xi măng từ lò nung, bụi silic oxit, bụi tạo thành do ngưng tụ và phản ứng hóa học.	0,45 - 0,6	0,8 - 2,0	0,33 - 0,45
2	Sắt và hợp kim sắt thăng hoa, bụi lò đúc, đất sét, xi măng từ máy nghiền, vôi, phân bón (photphat amoni), bụi đá mài, nhựa, bột khoai tây.	0,6 - 0,75	1,5 - 2,5	0,45 - 0,55
3	Hoạt thạch, than đá, bụi sản xuất gốm, tro, bồ hóng (chế biến lần 2), bột màu, cao lanh, $CaCO_3$, bụi quặng mỏ, bô xit, xi măng từ thiết bị làm nguội, bụi tráng men.	0,7 - 0,8	2,0 - 3,5	0,6 - 0,9
4	Amiăng, vải sợi, thạch cao, bụi sản xuất cao su, muối, bột mì, đá trân châu (peclit), bụi từ các quá trình mài bóng	0,8 - 1,5	2,5 - 4,5	
5	Thuốc lá, bụi da, thức ăn tổng hợp, bụi chế biến gỗ, sợi thực vật thô.	0,9 - 2,0	2,5 - 6,0	

3.2.2. Thiết bị lọc sợi

Thành phần lọc của thiết bị lọc dạng này gồm một hoặc nhiều lớp, trong đó các sợi vải được phân bố đồng nhất. Trong thiết bị lọc sợi, bụi được thu hồi và tích tụ theo chiều dày của lớp lọc. Vật liệu lọc là các sợi tự nhiên hoặc nhân tạo có chiều dày từ 0,01 đến 100μm. Chiều dày của lớp lọc có thể từ vài phần ngàn mét cho đến 2m (lọc đệm nhiều lớp để sử dụng lâu dài). Các thiết bị lọc này được ứng dụng khi nồng độ pha phân tán 0,5 - 5mg/m^3 và chỉ vật liệu lọc là sợi thô mới được ứng dụng cho nồng độ 5 - 50mg/m^3, khi đó kích thước hạt bụi chủ yếu 5 - 10μm.

Quá trình lọc trong thiết bị lọc sợi bao gồm hai giai đoạn. Ở giai đoạn một (lọc ổn định) các hạt bụi không làm thay đổi cấu trúc của lớp lọc, trong giai đoạn hai (lọc không ổn định) trong vật liệu lọc xảy ra sự biến đổi cấu trúc liên tục do lượng bụi tích tụ lớn. Do đó hiệu quả xử lý và trở lực lớp lọc luôn thay đổi. Lý thuyết lọc trong các lớp lọc này đến nay vẫn chưa được nghiên cứu đầy đủ.

Hiệu quả của thiết bị lọc sợi được tính theo công thức sau:

$$\eta = 1 - e^{-d_s L_s \eta_\Sigma} \qquad (3.13)$$

ở đây, d_s - đường kính sợi, m;

$L_s = \frac{4\alpha H_s}{\pi d_s^2}$ là chiều dài tổng cộng của sợi trên 1 đơn vị diện tích lọc, m/m^2;

H_s - chiều dày lớp lọc, m;

α - mật độ sợi trụ trong lớp lọc.

Theo Devis:

$$\eta_\Sigma = \left[R + (0{,}25+0{,}4R)(S_{tk}+2D) - 0{,}0263(S_{tk}+2D)^2\right](0{,}16 + 10{,}9\alpha - 17\alpha^2) \quad (3.14)$$

$$R = \frac{d_h}{d_s} \quad (3.15)$$

$$S_{tk} = \frac{v_k \rho_h d_h^2}{18\mu_k d_e} C_k \quad (3.16)$$

Hệ số điều chỉnh

$$C_k = 1 + \frac{2l_i}{d_h}\left(1{,}257 + 0{,}4e^{-1{,}1\frac{d_h}{2l_i}}\right) \quad (3.17)$$

$$l_i = \frac{\mu_k}{\rho_k}\left[\frac{\pi M_k}{2R_k T_k}\right]^{0{,}25}, \text{ m} \quad (3.18)$$

M_k - khối lượng mol, kg/kmol;

R_k = 8314 J/kmol.^{0}K;

T_k - nhiệt độ tuyệt đối, ^{0}K;

μ_k - độ nhớt động học, Pa/s.

d_h, µm	0,003	0,01	0,03	0,1	0,3	1,0	3,0	10,0
C_k	90,0	24,5	7,9	2,9	1,57	1,16	1,09	1

$$D = \frac{D_h}{v_k d_e} = \frac{1}{Pe} \quad (3.19)$$

ở đây d_e - đường kính tương đương của sợi, m;

Pe - chuẩn số Pecle;

D_h - hệ số khuếch tán của bụi, m^2/s .

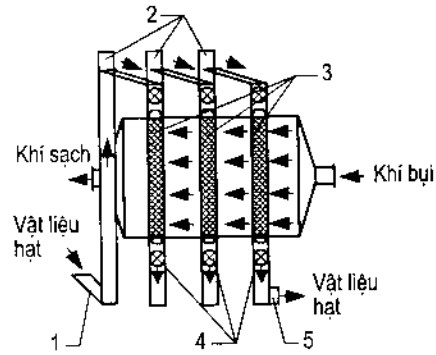
Kích thước hạt, m	10	1,0	0,1
Hệ số khuếch tán, m^2/s	$2{,}4\times10^{-12}$	$2{,}7\times10^{-11}$	$6{,}1\times10^{-10}$

3.2.3. Thiết bị lọc hạt

Dựa trên lớp vật liệu lọc, người ta chia ra làm hai dạng thiết bị lọc hạt: đệm và lớp lọc hạt cứng.

Thiết bị lọc đệm: trong thiết bị dạng này thành phần lọc (hạt, cục...) không liên kết với nhau. Đó là lớp đệm tĩnh: lớp đệm chuyển động với sự dịch chuyển của vật liệu rời trong trường trọng lực (hình 3.9); lớp giả lỏng. Vật liệu đệm thường là cát, sỏi, đá cuội, xỉ than, than cốc, graphic, nhựa, cao su... Việc lựa chọn vật liệu phụ thuộc nhiệt độ, tính ăn mòn của khí.

Thiết bị lọc đệm có kích thước hạt 0,2 ÷ 2mm, chiều dày lớp đệm 0,1 ÷ 0,15m. Không khí thường chuyển động từ dưới lên trên. Khi nồng độ bụi ở đầu vào là 1-20 mg/m^3 thì vận tốc lọc là 2,5 ÷17,0 m^3/m^2.ph. Trở lực ban đầu của thiết bị từ 50 ÷ 200 Pa.



Hình 3.10. *Thiết bị lọc bụi với lớp hạt vật liệu rời chuyển động*

1- hộp nạp vật liệu rời mới;
2- bộ nạp liệu; 3- lớp lọc;
4- cửa chắn; 5- hộp xuất vật liệu rời.

Vật liệu lọc có thể được phục hồi bằng phương pháp tưới nước hoặc rung ngay trong thiết bị hoặc có thể phục hồi bên ngoài thiết bị bằng sàng hoặc rửa.

Thiết bị lọc lớp hạt cứng: Trong thiết bị lọc dạng này, các hạt liên kết với nhau nhờ thiêu kết, dập hoặc dán và tạo thành hệ thống cứng không chuyển động. Vật liệu lọc là sứ xốp, kim loại xốp, nhựa xốp. Lớp lọc loại này bền chặt, chống ăn mòn và chịu tải lớn. Chúng được ứng dụng để lọc khí nén.

Ưu điểm của lọc hạt là: vật liệu dễ kiếm, có thể làm việc ở nhiệt độ cao và trong môi trường ăn mòn, chịu tải lực lớn và độ giảm áp lớn.

Nhược điểm của thiết bị dạng này là: giá cao, trở lực lớn, khó phục hồi.

Phục hồi có thể thực hiện bằng bốn phương pháp sau:

1. Thổi khí theo chiều ngược lại,
2. Cho dung dịch lỏng qua theo hướng ngược lại,
3. Cho hơi nóng qua,
4. Gõ hoặc rung lưới với thành phần lọc

Vì các nhược điểm như vậy nên thiết bị lọc hạt ít được ứng dụng hơn thiết bị lọc sợi

3.3. PHƯƠNG PHÁP ƯỚT

Quá trình thu hồi bụi theo phương pháp ướt dựa trên sự tiếp xúc giữa bụi trong dòng khí với chất lỏng, được thực hiện bằng các biện pháp cơ bản như sau:

1. Dòng khí bụi đi vào thiết bị và được rửa bằng các giọt lỏng. Các hạt bụi được tách ra khỏi khí nhờ va chạm với các giọt nước.

2. Chất lỏng tưới ướt bề mặt làm việc của thiết bị, còn dòng khí tiếp xúc với bề mặt này. Các hạt bụi bị hút bởi màng nước và tách ra khỏi dòng khí.

3. Dòng khí bụi được sục vào nước và bị chia ra thành các bọt khí. Các hạt bụi bị dính ướt và loại ra khỏi khí.

Quá trình tiếp xúc giữa dòng khí nhiễm bụi với chất lỏng sẽ hình thành bề mặt tiếp xúc pha. Bề mặt này bao gồm các bọt khí, tia khí, tia lỏng, giọt lỏng và màng lỏng. Đa số thiết bị thu hồi bụi ướt tồn tại các dạng bề mặt khác nhau, do đó bụi được thu hồi theo nhiều cơ chế khác nhau.

Thiết bị lọc bụi ướt có các ưu điểm và nhược điểm so với các thiết bị dạng khác như sau:

Ưu điểm

1. Hiệu quả xử lý bụi cao hơn;
2. Có thể ứng dụng để thu hồi bụi có kích thước nhỏ đến 0,1μm;
3. Có thể sử dụng khi nhiệt độ và độ ẩm cao;
4. Nguy hiểm cháy, nổ thấp nhất;
5. Cùng với bụi có thể xử lý hơi và khí.

Nhược điểm

1. Bụi thu được ở dạng cặn do đó phải xử lý nước thải, làm tăng chi phí xử lí.
2. Các giọt lỏng có khả năng bị cuốn theo khí và cùng với bụi lắng trong ống dẫn và máy hút.
3. Trong trường hợp khí có tính ăn mòn cần phải bảo vệ thiết bị và đường ống bằng vật liệu chống ăn mòn.

Chất lỏng tưới thiết bị thường là nước. Khi kết hợp quá trình thu hồi bụi với xử lý hóa học, chất lỏng được chọn theo quá trình hấp thụ.

3.3.1. Thiết bị rửa khí trần

Thiết bị rửa khí trần (hình 3.10a) là tháp đứng có tiết diện hình trụ hay đa giác mà trong đó sự tiếp xúc giữa khí và các giọt lỏng được tạo ra bởi các vòi phun. Theo hướng chuyển động của khí và lỏng, người ta chia tháp trần thành 3 loại: ngược chiều, cùng chiều và tưới ngang.

Vận tốc dòng khí trong thiết bị thường khoảng 0,6-1,2 m/s đối với thiết bị không có bộ tách giọt và khoảng 5-8 m/s đối với thiết bị có bộ tách giọt. Trở lực của tháp trần không có bộ tách giọt và lưới phân phối khí thường không quá 250N/m^2.

Tháp trần đạt hiệu quả xử lý cao đối với hạt bụi có kích thước $d \geq 10\mu m$ và kém hiệu quả khi bụi có kích thước $d < 5\mu m$.

Chiều cao tháp (H) vào khoảng 2,5 lần đường kính (D). Đường kính tháp được xác định theo lưu lượng khí. Lượng nước cần thiết (m) vào khoảng 0,5-8 l/m^3 khí.

Hiệu quả xử lý của tháp ngược chiều được tính theo công thức:

$$\eta = 1\text{-}\exp\left[-\frac{30\eta_l(v_k + v_l)H}{2V_k d_l \omega_k}\right] \quad (3.20)$$

ở đây, Q - lưu lượng chất lỏng, m^3/s

η_l - hiệu quả hút bụi bởi các giọt lỏng

v_k - vận tốc khí, m/s

v_l - vận tốc lắng của giọt lỏng, m/s

d_l - đường kính giọt lỏng, m

V_k - lưu lượng khí, m^3/s

Đối với giọt có kích thước $d_l \approx 0,6\text{-}1,0$mm vận tốc lắng ω_l được xác định theo giản đồ. Hệ số hút hạt bởi giọt lỏng tìm theo công thức:

Khi $m < 2$ l/m^3 $$\eta_l = \frac{S_{tk}^2}{(S_{tk} + 0,35)^2} \quad (3.21)$$

Khi $m \geq 2$ l/m^3 $$\eta_l = 1 - 0,154\rho_{tk}^{-1,24} \quad (3.22)$$

Theo thuyết năng lượng, hiệu quả thu hồi bụi có thể được tính theo công thức thực nghiệm sau:

$$\eta = 1\text{-}\exp(-BK^A) \quad (3.23)$$

$$K = \Delta P + P_l\frac{Q}{V_k} \quad (3.24)$$

ở đây, ΔP - trở lực của tháp, N/m^2

P_l - áp suất phun chất lỏng, N/m^2

Các hệ số B, A chỉ được xác định bằng thực nghiệm

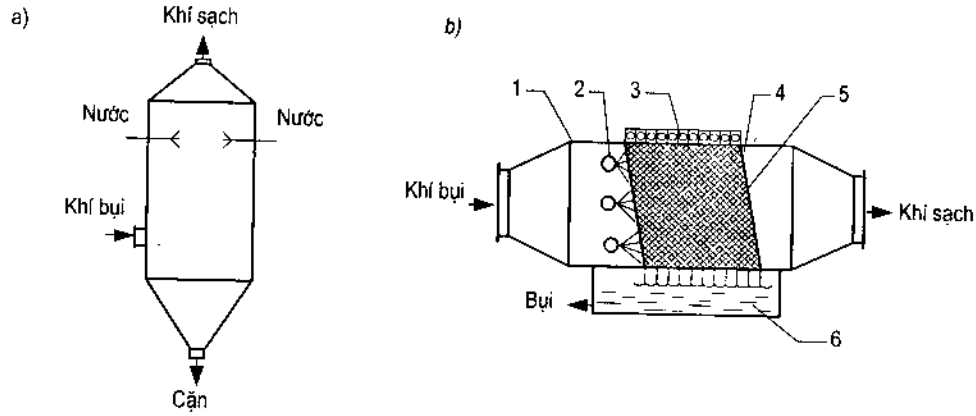
Đối với một số bụi, các hệ số thực nghiệm trình bày trong bảng 3.5 sau:

Bảng 3.5. Các hệ số thực nghiệm A, B

Dạng bụi hoặc sương mù		B	A
Aerosol:	Sunphat đồng	$2,14\times10^{-3}$	1,0679
	Kiềm từ lò vôi	$5,53\times10^{-5}$	1,2295
	Chất có mùi hôi	$1,09\times10^{-5}$	1,4146
Bụi:	Lò gang	$1,355\times10^{-2}$	0,621
	Lò thổi (khi thổi oxi từ trên)	$9,88\times10^{-2}$	0,4663
Từ lò:	Nấu chảy đồng thau (chứa ZnO)	$2,34\times10^{-4}$	0,5317
	Đá vôi	$6,5\times10^{-4}$	1,0529
	Sản xuất xenlulô	4×10^{-4}	1,05
Do sản xuất:	Cao lanh	$2,3\times10^{-3}$	1,115
	Mồ hóng	10^{-3}	1,36
	Hoạt thạch	0,206	0,3506
	Sương mù H_3PO_4	$1,34\times10^{-3}$	0,6312
	Hạt bồ tạt	0,016	0,554

3.3.2. Thiết bị rửa khí đệm

Tháp rửa khí đệm là tháp với lớp đệm đổ đống hoặc được sắp xếp theo trật tự xác định. Chúng được dùng để thu hồi bụi dễ dính ướt, nhưng với nồng độ không cao. Khi kết hợp với quá trình hấp thụ, do lớp đệm hay bị bịt kín nên loại thiết bị này ít được sử dụng. Ngoài tháp ngược chiều, trên thực tế người ta còn ứng dụng thiết bị rửa khí với dòng tưới ngang (hình 3.11b). Để đảm bảo độ dính ướt của bề mặt lớp đệm, chúng thường được để nghiêng 7-10° về hướng dòng khí, lưu lượng lỏng 0,15-0,5l/m^3, hiệu quả thu hồi bụi kích thước d ≥ 2μm trên 90%. Khi nồng độ bụi ban đầu đạt giá trị 10-12g/m^3, trở lực 160-100 Pa/m đệm, vận tốc khí trong thiết bị ngược chiều vào khoảng 1,5-2,0m/s, còn lưu lượng nước tưới 1,3-2,6 l/m^3.



Hình 3.11. *Thiết bị rửa khí đệm*
a) Tháp trần có vòi phun: 1- thân; 2- vòi phun.
b) Tháp đệm tưới nước ngang: 1- thân; 2- vòi phun;
3- bộ phận tưới nước; 4- lưới đỡ; 5- đệm; 6- bể chứa cặn.

Hiệu quả xử lý phụ thuộc nhiều yếu tố khác nhau như: cường độ tưới, nồng độ bụi, độ phân tán bụi. Thực tế hạt có kích thước 2-5μm được thu hồi 70% còn hạt có kích thước lớn hơn thì hiệu quả là 80-90%.

Trở lực tháp đệm phụ thuộc dạng vật liệu đệm và điều kiện làm việc, có thể lên đến 1500 N/m^2.

Hiệu quả xử lý trong tháp đệm

$$\eta = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{\left(j+j^2\right)\left(S_0 - p_l\right)}\frac{H}{d_d}S_{tk}\right) \qquad (3.25)$$

ở đây,

$$S_{tk} = \frac{v_k d_h^{\,2} \rho_h C_k}{18\mu_k d_d} \qquad (3.26)$$

H - chiều cao lớp đệm,

d_d - đường kính ngoài của vật liệu đệm,

$q_l = a.\sigma_m$

$$\sigma_m = \sqrt[3]{\frac{2,4\nu_l Q}{g}} \quad (3.27)$$

a - bề mặt riêng phần của vật liệu đệm, n^2/m^3

ν_l - độ nhớt động học của chất lỏng, Pa.s

S_0 - thể tích tự do (thể tích rỗng của đệm), m^3/m^3

$$j = \frac{b}{d_d} \quad (3.28)$$

b- khoảng cách giữa các vật liệu đệm

Bảng 3.6. Đường kính ngoài vật liệu đệm

Loại vật liệu	d_d, mm	j
Vòng rasin, quả cầu, yên ngựa Berl, yên ngựa intalocs	12,7	0,192
	25,4	0,190
	38,0	0,165
Cốc	76-127	0,03

3.3.3. Thiết bị rửa khí với lớp đệm chuyển động

Vật liệu đệm là các quả cầu làm bằng polime, thuỷ tinh hoặc nhựa xốp. Khối lượng riêng của quả cầu đệm không được lớn hơn khối lượng riêng của chất lỏng.

Tháp với lớp đệm chuyển động có thể làm việc theo các chế độ khác nhau, nhưng chế độ tối ưu để thu hồi bụi là chế độ giả lỏng hoàn toàn (hình 3.12a).

Để đảm bảo hiệu quả thu hồi bụi cao cần tuân theo các thông số sau: vận tốc khí 5-6m/s, lưu lượng nước tưới 0,5-0,7 l/s, tiết diện tự do của mâm $S_0 = 0,4\ m^2/m^2$, chiều rộng khe b = 4-6mm. Khi làm sạch khí chứa keo hoặc bụi có khuynh hướng tạo trầm tích, người ta sử dụng mâm với tiết diện tự do lớn $S_0 = 0,5\text{-}0,6 m^2/m^2$.

Khi chọn đường kính quả cầu cần theo tỉ lệ $\frac{D}{d} \geq 10$. Đường kính tối ưu vào khoảng 20-40mm và khối lượng riêng đổ đống 200-300 kg/m^3.

Chiều cao tĩnh tối thiểu của lớp hạt H_t là 5-8 lần đường kính quả cầu, còn chiều cao tối đa xác định theo tỉ lệ $\frac{H_t}{D} \leq 1$.

Chiều cao lớp đệm ở trạng thái chuyển động được xác định theo công thức:

$$H_d = 0,118 v_l^{0,3} H_t^{0,6} \left(\frac{v_k}{S_0}\right)^{0,93} \quad (3.29)$$

Chiều cao của lớp tách lỏng ra khỏi khí (phân riêng lỏng khí)

$$H_p = (0,1 - 0,2)H_d \quad (3.30)$$

ở đây, v_l - vận tốc tưới chất lỏng (trên tiết diện tự do), m/s

Hiệu quả xử lý

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{H_d}{0,09} \right)^{0,075} \tag{3.31}$$

với η_0 - hiệu quả xử lý của tháp sủi bọt.

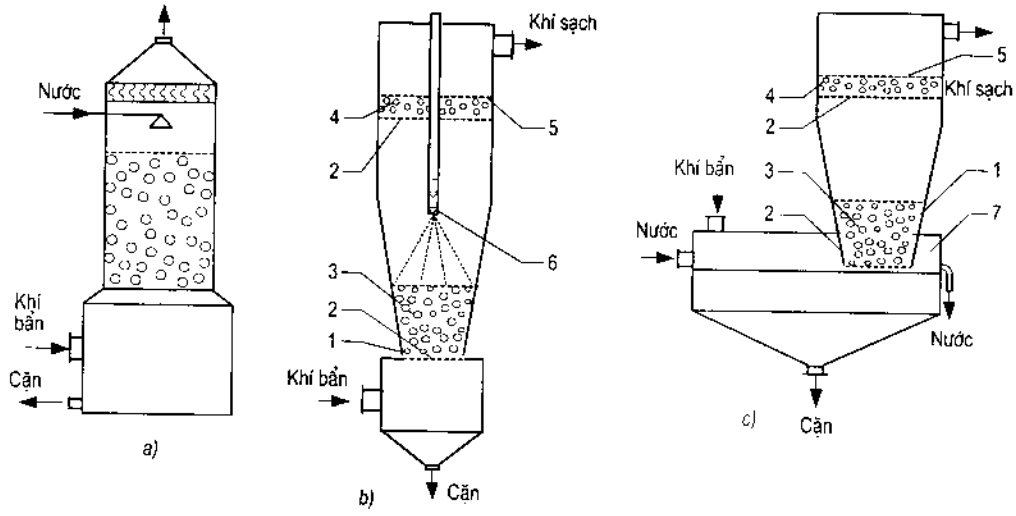
Tháp rửa khí dạng chóp với đệm quả cầu chuyển động

Để bảo đảm sự hoạt động ổn định trong khoảng vận tốc khí rộng, sự phân phối nước đồng đều và giảm sự lôi cuốn các giọt nước theo dòng khí, người ta áp dụng thiết bị rửa khí dạng chóp với quả cầu đệm chuyển động.

Tồn tại hai dạng thiết bị rửa khí với lớp đệm chuyển động: thiết bị vòi phun (hình 3.12b) và thiết bị kiểu bơm phun (hình 3.12c).

Trong thiết bị kiểu bơm phun, việc tưới các quả cầu đệm được thực hiện bằng nước hút lên từ bình chứa có mực nước không đổi bằng khí cần xử lí. Khoảng hở giữa đáy dưới phần chóp và mực nước phụ thuộc năng suất của thiết bị (khoảng hở càng lớn, năng suất càng lớn, xem hình vẽ). Trong các thiết bị này, người ta ứng dụng quả cầu polietilen đường kính 34-40mm, khối lượng riêng đổ đống 110-120 kg/m^3. Chiều cao lớp đệm H_l = 650mm, vận tốc khí ở đầu vào của lớp đệm dao động trong khoảng 6-10m/s, vận tốc ở đầu ra 1-2m/s. Chiều cao phần chóp là 1m. Góc mở phần chóp phụ thuộc năng suất thiết bị, có thể từ 10 đến 60°. Để thu hồi các giọt lỏng, trong phần hình trụ người ta đặt lớp quả cầu cao 150mm.

Trong thiết bị vòi phun, lượng tiêu hao nước cho 1m^3 khí là 4-6 l. Trở lực của vòi phun 900-1400N/m^2, bơm phun 800-1400 N/m^2. Năng suất từ 3000 đến 40.000m^3/h.

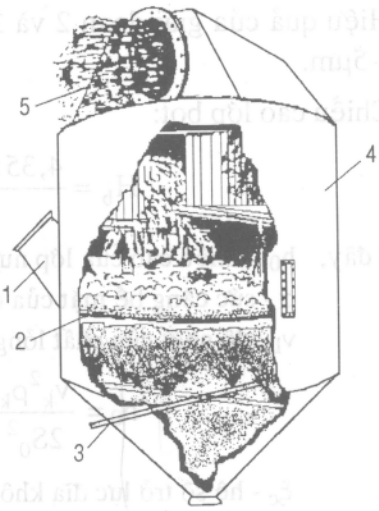


Hình 3.12. *Thiết bị rửa khí với lớp đệm chuyển động*

a- với lớp trụ: 1- lưới đỡ; 2- đệm cầu; 3- lưới chắn; 4- bộ phận tưới; 5- bộ phận thu hồi giọt lỏng.
b, c- với lớp đệm chóp, phun và bơm tia: 1- thân; 2- lưới đỡ; 3- lớp cầu; 4- bộ phận tách giọt; 5- lớp giới hạn; 6- vòi phun; 7- bể với mực nước cố định.

3.3.4. Tháp rửa khí với lớp đệm dao động

Trong thiết bị kiểu này, các quả cầu đệm dưới tác động của dòng khí không ở trạng thái giả lỏng mà chỉ dao động, cọ xát lẫn nhau. Hình 3.13 trình bày tháp rửa khí với lớp đệm dao động. Khí nhiễm bụi trước tiên đi qua các tia nước, rồi sau đó qua lớp đệm bằng quả cầu thuỷ tinh cao 155 mm. Vận tốc khí qua mặt cắt tự do của thiết bị 2,4 ÷ 3,0m/s. Trở lực của thiết bị từ 1000 ÷ 1500 Pa với lưu lượng nước tưới từ 0,25 ÷ 0,55l/m^3 khí. Tháp rửa kiểu này có hiệu quả xử lý đến 99% đối với các hạt có kích thước 2 μm và lớn hơn. Thực tế trong thiết bị có hai vùng tiếp xúc khí lỏng. Vùng thứ nhất ở dạng giọt lỏng tạo thành trước lớp đệm, vùng thứ hai hình thành dưới dạng bọt trực tiếp ở trong và ở trên lớp đệm.



Hình 3.13. Tháp rửa khí với lớp đệm dao động
1- cửa nạp khí thải; 2- đệm; 3- vòi phun; 4- bộ tách giọt lỏng; 5- cửa thoát khí.

Hiệu quả xử lý bụi của thiết bị kiểu này có thể tính theo công thức sau:

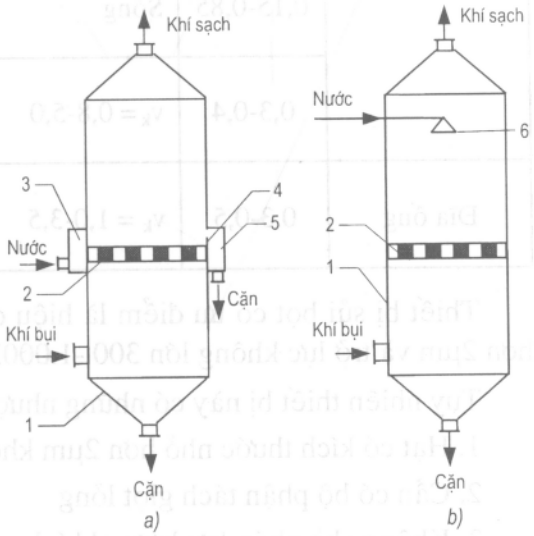
$$\eta = 1 - \exp\left(-38\frac{H}{d_d}S_{tk}\right) \qquad (3.32)$$

3.3.5. Thiết bị sủi bọt

Phổ biến nhất là thiết bị sủi bọt với đĩa chảy sụt và đĩa chảy qua. Đĩa chảy sụt có thể là đĩa lỗ, đĩa rãnh. Chiều dày tối ưu của đĩa trong khoảng 4-6mm, đường kính lỗ thường từ 4 ÷ 8mm. Chiều rộng của rãnh 4-5mm, còn diện tích tự do dao động trong khoảng 0,2 ÷ 0,25m^2/m^2. Bụi được thu hồi bởi lớp bọt được hình thành do tương tác của khí và lỏng. Quá trình thu hồi bụi trong thiết bị sủi bọt diễn ra trong các giai đoạn sau:

1. Thu hồi bụi trong không gian dưới lưới do lực quán tính, được hình thành do dòng khí thay đổi hướng chuyển động khi đi qua đĩa. Hiệu quả của giai đoạn này chỉ lớn đối với bụi thô đường kính ≥ 10 μm.

2. Lắng bụi từ tia khí, hình thành bởi các lỗ hoặc khe hở của đĩa, với vận tốc cao đập vào lớp chất lỏng trên đĩa (cơ chế va đập).



Hình 3.14. Thiết bị rửa khí sủi bọt
a- với mâm chảy tràn b- với mâm chảy sủi bọt
1 - thân; 2- mâm; 3- hộp nhập liệu; 4 - thanh chặn; 5 - hộp chảy tràn; 6 - vòi tưới

3. Lắng bụi trên bề mặt trong của các bọt khí theo cơ chế quán tính - rối.

Hiệu quả của giai đoạn 2 và 3 lớn hơn giai đoạn 1 nhiều và đạt đến 90% đối với hạt bụi 2-5μm.

Chiều cao lớp bọt:

$$H_b = \frac{4,35\times10^{-5} h_0^{0,6} v_k^{0,5}}{\sigma^{1,3} \nu^{0,25}} \quad (3.33)$$

ở đây, h_0 - chiều cao của lớp nước ban đầu, m

σ - sức căng bề mặt của chất lỏng, N/m^2

ν_l - độ nhớt của chất lỏng, m^2/s

$$h_0 = \frac{v_k^2 \rho_k}{2S_0^2}\left(A_t^2 - \xi_c\right) \quad (3.34)$$

ξ_c - hệ số trở lực đĩa khô

Đối với đĩa lỗ và khe chiều dày 4-6 mm, $\xi_c = 1,6 \div 1,7$.

Bảng 3.6. Công thức tính A_t

Loại đĩa	Tiết diện tự do	Chế độ thuỷ động hoặc vận tốc khí trong tiết diện tự do	Công thức tính A_t
Đĩa lỗ và rãnh	0,15-0,85	Sủi bọt	$38,8\nu_l^{-0,57}\left(\frac{\nu_l}{v_k}\right)^{0,7}\left(\frac{\rho_k}{\rho_l}\right)^{0,35}$
	0,15-0,85	Sóng	$54,8\nu_l^{-0,43}\left(\frac{\nu_l}{v_k}\right)^{0,56}\left(\frac{\rho_k}{\rho_l}\right)^{0,28}$
	0,3-0,4	$v_k = 0,8-5,0$	$90,6\left(\frac{\nu_l}{v_k}\right)^{1,2}\left(\frac{\rho_k}{\rho_l}\right)^{0,6}$
Đĩa ống	0,3-0,5	$v_k = 1,0-3,5$	$59,43\nu_l^{-0,66}\left(\frac{\nu_l}{v_k}\right)^{0,92}\left(\frac{\rho_k}{\rho_l}\right)^{0,46}$

Thiết bị sủi bọt có ưu điểm là hiệu quả thu hồi bụi cao đối với hạt có kích thước lớn hơn 2μm và trở lực không lớn 300 -1.000N/m^2.

Tuy nhiên thiết bị này có những nhược điểm sau:

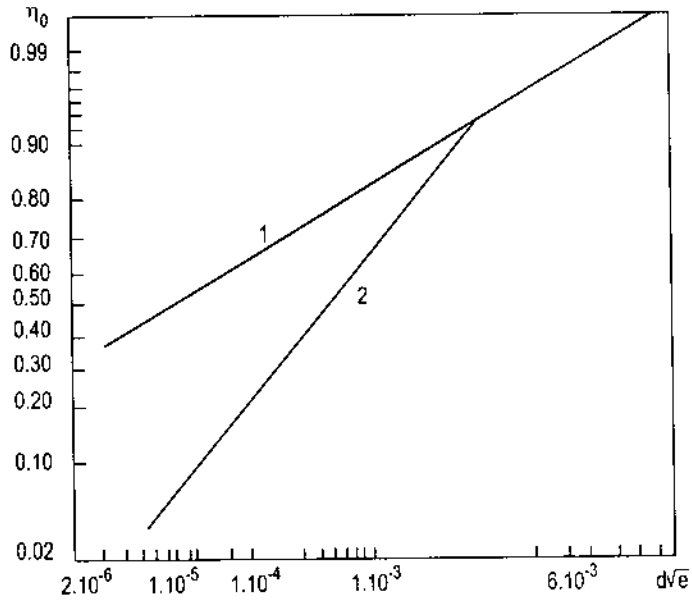
1. Hạt có kích thước nhỏ hơn 2μm không được thu hồi hoàn toàn
2. Cần có bộ phận tách giọt lỏng
3. Không cho phép lưu lượng khí dao động lớn vì như vậy sẽ phá vỡ chế độ tạo bọt
4. Không cho phép nồng độ bụi trong khí dao động lớn vì có thể làm bẩn đĩa.

Thiết bị sủi bọt với đĩa chảy qua có đường kính lỗ 3-8mm và tiết diện tự do 0,15-0,25m^2/m^2. Vận tốc khí trong thiết diện tự do từ 1÷3m/s, lưu lượng nước tưới 0,2÷0,3l/m^3, chiều cao lớp bọt 80-100mm.

Hiệu quả xử lý bụi của thiết bị sủi bọt được tính theo công thức sau:

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{v_k}{2}\right)^{0,036} \left(\frac{H_b}{0,09}\right)^{0,032} \tag{3.35}$$

η_0 - hiệu quả xử lý khi v_k = 2m/s và H_b = 0,09m được tra từ đồ thị hình 3.15 η - d.$\sqrt{\rho}$.



Hình 3.15. *Đồ thị xác định hiệu quả xử lý khi v_k = 2m/s và H_b = 0,09m*

1- bụi kị nước khi d.ρ > 1; bụi háo nước khi $d^2.\rho > 43,5$; 2- bụi háo nước khi $d^2.\rho < 43,5$

Lưu lượng nước tưới là 0,4-0,5 l/m^3 khí. Vận tốc khí trong thiết bị sủi bọt giới hạn trong khoảng vận tốc ngập lụt và vận tốc chuyển chế độ nước từ bọt sang trạng thái sóng.

$$v_g < v < v_k \tag{3.36}$$

$$\lg v_k = 0,146\sqrt[3]{\frac{\rho_l - \rho_k}{\rho_k}} S_0 \varphi \tag{3.37}$$

$$\varphi = 1 - \frac{\sqrt[3]{\left(\frac{v_l}{v_k}\right)^2 \frac{\rho_k}{\rho_l \mu^2 \xi_c}}}{1 + \sqrt[3]{\left(\frac{v_l}{v_k}\right)^2 \frac{\rho_k}{\rho_l \mu^2 \xi_c}}} \tag{3.38}$$

Thiết bị sủi bọt với bộ ổn định lớp bọt

Bộ ổn định được lắp trên lưới chảy sụt, đó là lưới tổ ong gồm các bảng nhựa được bố trí đứng, chúng chia mặt cắt thiết bị và lớp bọt ra làm nhiều ngăn. Nhờ bộ ổn định, nước tích tụ trên đĩa nhiều hơn do đó chiều cao lớp bọt cao hơn so với đĩa chảy sụt không có bộ ổn định. Việc ứng dụng bộ ổn định cho phép giảm đáng kể lưu lượng nước tưới.

Kích thước của bộ ổn định được hướng dẫn như sau: chiều cao các tấm nhựa 60mm, kích thước các ngăn từ 35×35 ÷ 40×40mm.

Điều kiện làm việc tối ưu của thiết bị là:

$H_b = 100 \div 120mm$, $v_k = 2,5 \div 3,5m/s$

$m = 0,05 \div 0,1\ l/m^3$, $d_0 = 5 \div 6mm$ nếu

$S_0 = 0,18 \div 0,20\ m^2/m^2$

Chiều cao lớp bọt

$$H_b = \frac{4,8 v_k^{0,79} m^{0,2}}{d_0^{1,4} S_0^{1,9}} \tag{3.39}$$

Hiệu quả xử lý

$$\eta = \eta_0 \left(\frac{v_k}{2}\right)^{0,036} \left(\frac{H_b}{0,09}\right)^{0,032} \tag{3.40}$$

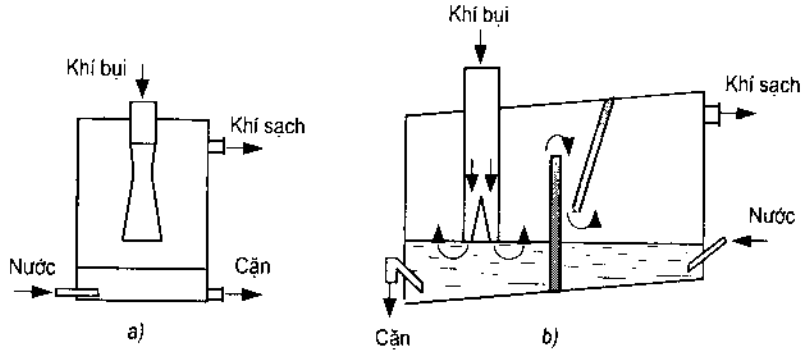
3.3.6. Thiết bị rửa khí va đập - quán tính

Trong các thiết bị này, sự tiếp xúc của khí với nước được thực hiện do sự va đập của dòng khí lên bề mặt chất lỏng và do sự thay đổi hướng đột ngột của dòng khí. Kết quả của sự va đập này là các sự hình thành các giọt lỏng đường kính 300-400μm, làm gia tăng quá trình lắng bụi.

Sơ đồ thiết bị đơn giản nhất được trình bày trên hình 3.16a. Khí với vận tốc lớn đi vào tháp (vận tốc khí đến gần bề mặt chất lỏng khoảng 15m/s). Khi quay vòng 180° diễn ra sự lắng bụi quán tính trên các giọt lỏng.

Đối với thiết bị dạng này, mực nước cố định đóng vai trò quan trọng. Sự thay đổi nhỏ của mực nước cũng có thể làm giảm hiệu quả thu hồi bụi hoặc làm tăng trở lực của thiết bị.

Nhờ không có các lỗ nhỏ để phân phối nước và các bộ phận chuyển động nên thiết bị dạng này có thể xử lý khí có nồng độ bụi cao. Dạng thiết bị trên hình 3.16b được ứng dụng rộng rãi, trong đó dòng khí đi vào ống đứng được tăng tốc ở đầu ra nhờ thu hẹp ống đến 35-55mm/s và đập vào bề mặt chất lỏng. Mực nước thấp hơn đầu ống ra khoảng 2-3mm.



Hình 3.16. Thiết bị thu hồi bụi va đập quán tính

Hiệu quả của thiết bị thu hồi va đập quán tính đến 99,5% đối với các hạt bụi 3μm và lớn hơn. Tiêu hao nước ít 0,005-0,15 l/m^3 khí. Trở lực vào khoảng 1.500-4.000N/m^2. Năng suất có thể đạt 40.000m^3/h.

3.3.7. Thiết bị rửa khí li tâm

Nguyên tắc hoạt động của loại thiết bị này là thu hồi bụi dưới tác dụng của hai lực: lực li tâm và lực quán tính.

Trong thực tế, dựa trên kết cấu, các thiết bị rửa khí li tâm có thể chia làm hai dạng:

1. Thiết bị có dòng xoáy được thực hiện nhờ cánh quạt quay đặt ở trung tâm.

2. Thiết bị với ống khí vào theo phương tiếp tuyến. Nước rửa khí chảy qua vòi phun ở trung tâm và chảy thành màng trên thành thiết bị.

Đặc điểm của thiết bị rửa khí li tâm là chất lỏng ít bị cuốn theo khí, bởi vì lực li tâm sẽ làm lắng tụ các giọt lỏng lên trên thành thiết bị.

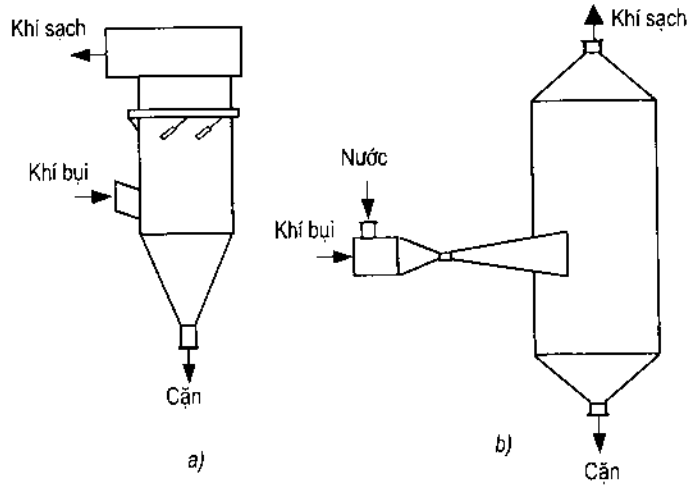
Để làm sạch không khí trong hệ thống điều hòa người ta ứng dụng xiclon với màng nước (hình 3.16a). Nước được đưa vào thiết bị này ở phía trên, chảy thành màng trên bề mặt trong của thiết bị. Không khí nhiễm bụi được đưa vào dưới một góc nào đó so với trục xiclon. Hiệu quả thu hồi bụi có kích thước 2-5μm đạt 90%, tiêu hao nước 0,1-2,0 l/m^3 khí.

3.3.8. Thiết bị rửa khí vận tốc cao (Thiết bị rửa khí Venturi)

Để làm sạch khí khỏi bụi kích thước nhỏ hơn 1-2μm, người ta ứng dụng chủ yếu các thiết bị rửa khí vận tốc lớn. Nguyên lý hoạt động của chúng như sau: dòng khí bụi chuyển động với vận tốc 70-150m/s đập vỡ nước thành các giọt cực nhỏ. Độ xoáy rối cao của dòng khí và vận tốc tương đối giữa bụi và giọt lỏng lớn thúc đẩy quá trình lắng bụi trên các giọt lỏng.

Để tăng tốc dòng khí người ta ứng dụng các cơ cấu khác nhau như ống dẫn khí có vách ngăn, dạng chóp... Tuy nhiên, đa số người ta sử dụng ống Venturi. Ống Venturi có độ co ở đầu vào của khí, đoạn chuyển tiếp nhỏ hình trụ, ở đó khí chuyển động với vận tốc lớn nhất, sau đó là đoạn ống phình ra, ở đây vận tốc khí giảm xuống.

Thiết bị rửa khí Venturi có thể được chia thành loại áp suất cao và loại áp suất thấp. Loại thứ nhất được ứng dụng



Hình 3.17. *Thiết bị thu bụi ướt*

a- xiclon màng nước; b- thiết bị Venturi với bộ thu giọt bên ngoài: 1- ống phun bụi; 2- xiclon thu bụi.

để xử lý bụi kích thước vài μm và nhỏ hơn với đặc trưng cột áp lớn, có thể lên đến 20.000-30.000 N/m^2. Loại thứ hai được sử dụng để điều hòa khí, trở lực của chúng thường không vượt quá $500N/m^2$.

Các thiết bị rửa khí Venturi có năng suất đến 500.000 m^3/h, vận tốc khí 150m/s. Tiêu hao nước cho tất cả các loại thiết bị Venturi là cố định và bằng khoảng 0,8 l/m^3 khí.

3.4. THIẾT BỊ LỌC ĐIỆN

Nguyên tắc hoạt động: Trong thiết bị lọc điện, bụi được xử lý nhờ tác dụng của lực điện. Các hạt bụi sau khi được tích điện sẽ chuyển động đến gần và lắng trên các bản điện cực dưới tác dụng của điện trường. Sự tích điện diễn ra trong trường phóng điện quầng sáng, theo hai cơ chế: dưới tác dụng của điện trường (các hạt bị bắn phá bởi các ion chuyển động theo hướng điện trường) và bởi sự khuếch tán của các ion. Cơ chế thứ nhất chiếm ưu thế khi kích thước hạt lớn hơn 0,5μm, cơ chế thứ hai chiếm ưu thế đối với các hạt có kích thước nhỏ hơn 0,2μm. Đối với các hạt đường kính 0,2-0,5μm cả hai cơ chế đều hiệu quả.

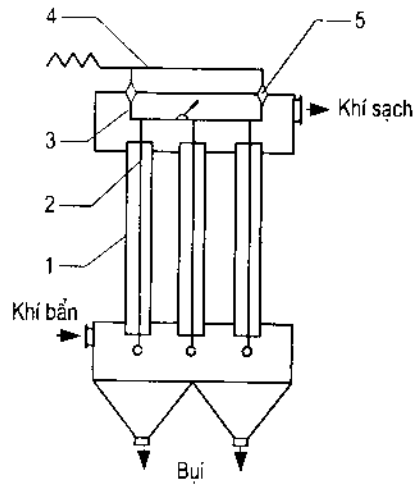
Trường lực được tạo ra bởi hai điện cực: i) điện cực âm - điện cực quầng sáng để tích điện cho các hạt. Đó là các dây dẫn mảnh được bố trí ở một khoảng cách nhất định. ii) điện cực lắng, có bề mặt rộng hơn. Hình dạng của chúng rất đa dạng: dạng phẳng hoặc dạng lưới tấm, dạng gợn sóng, dạng trụ, dạng lòng máng. Các yêu cầu cơ bản đối với các điện cực lắng là bền cơ học, cứng và có khả năng tách bụi khi rung, lắc.

Trên hình 3.18 giới thiệu sơ đồ thiết bị lọc điện khô. Khí đi vào thiết bị lọc từ phía dưới qua hệ thống điện cực được làm sạch và đi ra từ phần trên của thiết bị. Thiết bị được trang bị cơ cấu rung để làm sạch bụi trên điện cực. Hiệu quả của thiết bị lọc điện khi thu hồi hạt có kích thước 0,5μm đạt 99% và giảm khi vận tốc dòng khí tăng.

Trong công nghiệp, người ta còn sử dụng thiết bị lọc điện ướt, trong đó việc làm sạch các điện cực được thực hiện bằng cách tưới qua vòi phun. Thiết bị lọc điện ướt được ứng dụng để thu hồi bụi, sương các axit khác nhau.

Hiệu quả của thiết bị lọc điện phụ thuộc tính chất của bụi và khí, vận tốc và tính đồng đều phân phối dòng bụi trong tiết diện thiết bị. Hiệu thế càng cao và vận tốc khí càng thấp, hiệu quả thu hồi bụi càng cao.

Hiệu quả làm sạch khí trong thiết bị lọc điện được tính theo công thức sau:



Hình 3.18. *Thiết bị lọc bụi tĩnh điện dạng ống*
1- điện cực lắng; 2- điện cực quầng sáng;
3- khung; 4- bộ phận giữ bụi; 5- cách điện.

- Đối với thiết bị lọc điện dạng ống

$$\eta = 100\left[1 - \exp\left(-\frac{2v_h L}{v_k R}\right)\right] \quad (3.41)$$

- Đối với thiết bị lọc điện dạng bảng

$$\eta = 100\left[1 - \exp\left(-\frac{2v_h L}{v_k h}\right)\right] \quad (3.42)$$

ở đây v_h - vận tốc chuyển động của hạt đến điện cực lắng, (m/s), V_h được xác định theo công thức sau:

Đối với hạt đường kính $d_h \geq 1\mu m$

$$v_h = 0,118\times10^{-10}\frac{E^2 d_h}{2\mu} \quad (3.43)$$

Đối với hạt đường kính $\leq 1\mu m$

$$v_h = 0,17\times10^{-11}\frac{EC_k}{\mu} \quad (3.44)$$

Hệ số $$C_k = \frac{A\lambda}{d_h} \quad (3.45)$$

với $A = 0,815 - 1,63$

λ - chiều dài quãng đường tự do trung bình của phân tử khí $\lambda = 10^{-7}$m.

Hiệu thế điện trường, V/m

$$E = \frac{U}{l} \quad (3.46)$$

ở đây U - hiệu thế ở hai đầu điện cực, V;

l - Khoảng cách giữa các điện cực, m;

v_k - vận tốc khí trong tiết diện tự do, m/s;

L - chiều dài hữu dụng của thiết bị lọc điện, m;

R - bán kính ống điện cực lắng, m;

h - khoảng cách giữa điện cực quầng sáng và bảng điện cực lắng, m.

Thiết bị lọc điện có thể xử lý một thể tích khí lớn với các hạt bụi kích thước từ 0,01 - 100μm, chịu được nhiệt độ lên đến 400-500°C. Trở lực của thiết bị lọc điện khoảng 150Pa. Tiêu hao điện năng cho xử lý khí khoảng $(0,36\text{-}1,8)\times10^4 J/m^2$. Bụi có độ dẫn điện càng cao thì hiệu quả thu hồi càng lớn. Thành phần khí và bụi ảnh hưởng đến độ dẫn của nó. Khi độ ẩm của khí tăng, điện trở riêng phần của bụi giảm. Nồng độ của SO_2 và NH_3 khoảng vài phần ngàn hay vài phần trăm trong khí cũng làm tăng đáng kể độ dẫn điện của bụi. Nếu vận tốc khí trong thiết bị lọc điện tăng thì hiệu quả xử lý giảm và ngoài ra còn tăng khả năng lôi cuốn bụi theo dòng khí.

3.5. THU HỒI SƯƠNG MÙ

Sương mù được hình thành do ngưng tụ hơi hoặc do tương tác hóa học của các chất trong hệ thống hạt phân tán. Trong sản xuất, sương mù thường được hình thành trong sản xuất H_2SO_4, H_3PO_4, trong cô đặc các axit và muối, bay hơi dầu mỡ.

Để thu hồi sương mù, người ta ứng dụng thiết bị lọc thu hồi sương dạng sợi, lưới và thiết bị lọc tĩnh điện ướt. Nguyên lý hoạt động của thiết bị lọc thu hồi sương dạng sợi dựa trên quá trình thấm các hạt lỏng bằng các sợi khi cho sương đi qua lớp sợi. Khi tiếp xúc với bề mặt sợi, sự kết tụ các hạt lỏng và hình thành màng lỏng diễn ra, các hạt sương chuyển động vào trong lớp sợi, rồi sau đó rơi thành giọt và tách ra khỏi màng lọc.

Ưu điểm của thiết bị lọc: hiệu quả thu hồi bụi cao, làm việc bền, kết cấu, lắp đặt và vận hành đơn giản. *Nhược điểm* là màng lọc mau đầy khi hàm lượng các hạt rắn trong sương lớn hoặc khi hình thành các muối không tan do tương tác giữa nước cứng với các khí CO_2, SO_2, HF...

Sự dịch chuyển của chất lỏng thu hồi trong màng lọc diễn ra dưới tác dụng của lực hấp dẫn, khí động lực và lực mao dẫn. Quá trình này phụ thuộc cấu trúc của lớp sợi (đường kính sợi, độ xốp, độ đồng nhất của lớp sợi), vận tốc lọc, độ dính ướt của sợi, các tính chất vật lý của chất lỏng và khí. Lớp sợi càng chặt và đường kính sợi càng nhỏ chất lỏng được giữ trong nó càng nhiều.

Để tăng cường hiệu quả của quá trình xử lý, người ta thường ứng dụng các thiết bị hai bậc, chúng được chia làm hai dạng:

- Dạng thứ nhất: thiết bị lọc đầu tiên dùng để thu hồi các hạt lớn và giảm nồng độ sương mù. Thiết bị lọc thứ hai để thu hồi các hạt phân tán cao.

- Dạng thứ hai: thiết bị lọc đầu tiên dùng để tạo hạt, trong đó tất cả các hạt đều lắng còn chất lỏng thu hồi được cuốn theo dòng khí ở dạng các giọt lớn, đi vào thiết bị lọc thu hồi giọt thứ hai. Trong thiết bị này người ta sử dụng các phớt sợi đường kính 70 μm. Khi vận tốc lọc là 1,5-1,7m/s, trở lực sẽ là $500N/m^2$, còn hiệu quả xử lý các hạt lớn hơn 3μm đạt gần 100%.

3.6. CHỌN THIẾT BỊ XỬ LÍ BỤI

Việc chọn loại thiết bị tối ưu để làm sạch khí là vấn đề phức tạp, phụ thuộc vào rất nhiều thông số. Đó là các thông số hóa lý và công nghệ của khí thải, thông số công nghệ và thiết kế của thiết bị thu hồi bụi cũng như các thông số kinh tế và tính đặc trưng khác của thiết bị.

Các thông số quan trọng chủ yếu là độ phân tán, độ sạch yêu cầu, nhiệt độ, độ ẩm, tính ăn mòn của khí.

Thông thường hiệu quả xử lý của thiết bị liên quan chặt chẽ với chi phí năng lượng và kích thước thiết bị. Độ sạch yêu cầu càng cao, chi phí đầu tư cho hệ thống xử lý và vận hành thiết bị càng cao.

Khi chọn thiết bị thu hồi bụi cần quan tâm đến các chỉ số cơ bản sau:

- Thiết bị hoạt động trên cơ chế lắng bụi khô trọng lực, quán tính, li tâm là rẻ nhất, nhưng chỉ thu hồi bụi thô (có kích thước ≥ 10μm). Thường chúng chỉ đóng vai trò xử lý bụi sơ bộ.

- Đa số thiết bị lắng bụi ướt có thể cho hiệu quả cao khi kích thước bụi trung bình (>1μm). Muốn thu hồi bụi mịn hơn phải tăng lưu lượng nước (tốn năng lượng). Ngoài ra, cần phải xử lý nước thải và chống ăn mòn thiết bị.

- Thiết bị lọc điện có thể cho hiệu quả cao ngay cả khi bụi phân tán cao (nhỏ hơn 1μm). Tuy nhiên cần phải kiểm soát khí thải vì nhiệt độ, độ ẩm, vận tốc khí ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả của thiết bị lọc điện.

- Thiết bị lọc bụi qua vách ngăn cho hiệu quả cao nhất đối với bụi phân tán cao, nhưng cũng cần giữ các thông số khí thải trong giới hạn nhất định. Vốn đầu tư thiết bị này nhỏ hơn thiết bị lọc điện nhưng chi phí vận hành lớn hơn.

Chương 4

XỬ LÝ KHÍ THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP THỤ

4.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA QUÁ TRÌNH HẤP THỤ

Hấp thụ là quá trình quan trọng để xử lý khí và được ứng dụng rất nhiều trong các công nghệ khác. Hấp thụ dựa trên cơ sở của quá trình truyền khối, nghĩa là có sự vận chuyển từ pha này vào pha khác. Phụ thuộc vào bản chất của sự tương tác giữa chất hấp thụ và chất bị hấp thụ trong pha khí, phương pháp hấp thụ được chia ra làm 2 loại: hấp thụ vật lý và hấp thụ hóa học. Hấp thụ vật lý dựa trên sự hòa tan của cấu tử pha khí trong pha lỏng. Còn trong hấp thụ hóa học, giữa chất bị hấp thụ và chất hấp thụ hoặc cấu tử trong pha lỏng xảy ra phản ứng hóa học.

Trong quá trình hấp thụ vật lý, sự vận chuyển vật chất trong mỗi pha được xác định bằng phương trình truyền khối ổn định:

$$G = \beta_k F(y-y_p) = \beta_l F(x_p-x) \tag{4.1}$$

Phương trình vận chuyển vật chất từ pha này vào pha khác là:

$$G = K_k F(y-y^*) = K_l F(x^*-x) \tag{4.2}$$

ở đây G - số mol vật chất được chuyển trong 1 đơn vị thời gian, mol/s

β_k, β_l - hệ số truyền khối trong pha khí và lỏng, m/s

F - bề mặt tiếp xúc pha, m^2

y,x - nồng độ chất bị hấp phụ trong pha khí và pha lỏng, mol/m^3

y_p, x_p - nồng độ chất bị hấp phụ trên bề mặt phân chia pha trong khí và lỏng, mol/m^3

K_k, K_l - hệ số truyền khối tổng quát trong pha khí và lỏng, m/s

y^*, x^* - nồng độ cấu tử trong pha khí và lỏng cân bằng với nồng độ trong pha lỏng và khí tương ứng, mol/m^3

Quan hệ giữa hệ số truyền khối β và hệ số truyền khối tổng quát:

$$\frac{1}{K_k} = \frac{1}{\beta_k} + \frac{m}{\beta_l} \tag{4.3}$$

$$\frac{1}{K_l} = \frac{1}{m.\beta_k} + \frac{1}{\beta_l} \tag{4.4}$$

m - hằng số cân bằng pha ($y_p = m\, x_p$)

Với các hệ có độ hòa tan cao, m tiến đến 0, vì vậy $K_k \approx \beta_k$. Khi đó, trở lực của quá trình truyền khối tập trung trong pha khí. Còn khi hệ có độ hòa tan bé, m có giá trị lớn, do đó $K_l \approx \beta_l$. Trong trường hợp này, trở lực truyền khối tập trung trong pha lỏng.

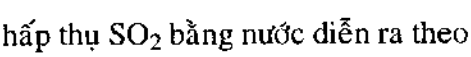
Khi diễn ra phản ứng hóa học trong pha lỏng, hiệu nồng độ ở bề mặt phân chia pha tăng, do đó so với sự hấp thụ vật lý, vận tốc hấp thụ hóa học lớn hơn rất nhiều. Vận tốc phản ứng hóa học càng tăng, vận tốc hấp thụ càng tăng.

4.2. HẤP THỤ SO_2

Để hấp thụ SO_2 có thể sử dụng nước, dung dịch hoặc huyền phù của muối kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ.

4.2.1. Hấp thụ bằng nước

Quá trình hấp thụ SO_2 bằng nước diễn ra theo phản ứng sau:



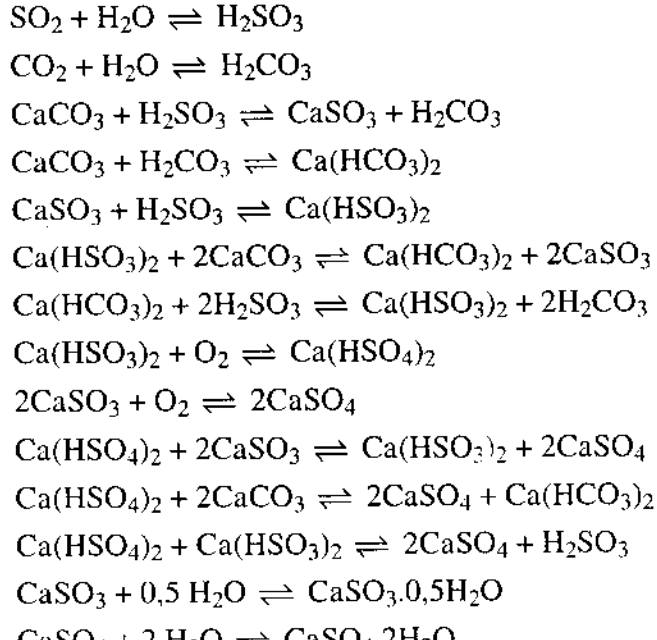
$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$$

Độ hòa tan của SO_2 trong nước thấp nên phải cần lưu lượng nước lớn và thiết bị hấp thụ có thể tích lớn. Việc loại SO_2 ra khỏi dung dịch được thực hiện bằng cách đun nóng nó đến 100^oC, cần chi phí nhiệt lớn.

4.2.2. Hấp thụ bằng huyền phù $CaCO_3$

Ưu điểm của phương pháp này là: quy trình công nghệ đơn giản, chi phí hoạt động thấp, chất hấp thụ dễ tìm và rẻ, có khả năng xử lý khí mà không cần làm nguội và xử lý bụi sơ bộ.

Quá trình hấp thụ bằng huyền phù $CaCO_3$ (thành phần rắn:lỏng = 1:10, kích thước hạt $CaCO_3$ 0,1mm) diễn ra theo các giai đoạn sau:



$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$$
$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$
$$CaCO_3 + H_2SO_3 \rightleftharpoons CaSO_3 + H_2CO_3$$
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2$$
$$CaSO_3 + H_2SO_3 \rightleftharpoons Ca(HSO_3)_2$$
$$Ca(HSO_3)_2 + 2CaCO_3 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 + 2CaSO_3$$
$$Ca(HCO_3)_2 + 2H_2SO_3 \rightleftharpoons Ca(HSO_3)_2 + 2H_2CO_3$$
$$Ca(HSO_3)_2 + O_2 \rightleftharpoons Ca(HSO_4)_2$$
$$2CaSO_3 + O_2 \rightleftharpoons 2CaSO_4$$
$$Ca(HSO_4)_2 + 2CaSO_3 \rightleftharpoons Ca(HSO_3)_2 + 2CaSO_4$$
$$Ca(HSO_4)_2 + 2CaCO_3 \rightleftharpoons 2CaSO_4 + Ca(HCO_3)_2$$
$$Ca(HSO_4)_2 + Ca(HSO_3)_2 \rightleftharpoons 2CaSO_4 + H_2SO_3$$
$$CaSO_3 + 0,5\ H_2O \rightleftharpoons CaSO_3.0,5H_2O$$
$$CaSO_4 + 2\ H_2O \rightleftharpoons CaSO_4.2H_2O$$

Các phản ứng trên phụ thuộc thành phần và độ pH của huyền phù.

Khi đồng thời hấp thụ nhiều khí, vận tốc hấp thụ của mỗi khí bị giảm sút. Khi hấp thụ hóa học trong tháp chảy màng hay tháp đệm sẽ xuất hiện hiện tượng đối lưu bề mặt. Bản chất của hiện tượng này là trên bề mặt phân chia pha xuất hiện dòng đối lưu cưỡng bức thúc đẩy quá trình truyền khối.

Quá trình hấp thụ được thực hiện trong nhiều loại tháp khác nhau: tháp đệm, tháp chảy màng, tháp đĩa, tháp phun, tháp sủi bọt và tháp tầng sôi.

Tháp hấp thụ phải thỏa mãn các yêu cầu sau: hiệu quả và có khả năng cho khí xuyên qua, trở lực thấp (<3.000Pa), kết cấu đơn giản và vận hành thuận tiện, khối lượng nhỏ, ít bị tắc nghẽn bởi cặn sinh ra trong quá trình hấp thụ.

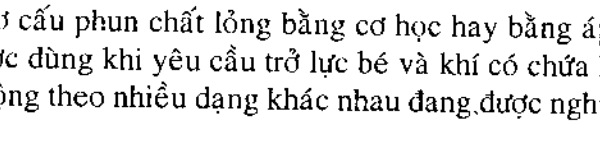
Tháp đệm thường được sử dụng khi năng suất nhỏ, môi trường ăn mòn, tỉ lệ lỏng: khí lớn, khí không chứa bụi và quá trình hấp thụ không tạo ra cặn lắng.

Tháp đĩa thường kinh tế hơn vì nó cho phép vận tốc khí lớn và do đó giảm đường kính tháp. Tháp đĩa được sử dụng khi năng suất lớn, lưu lượng lỏng nhỏ và môi trường không ăn mòn. Phổ biến nhất là tháp đĩa chóp và tháp đĩa xuyên lỗ.

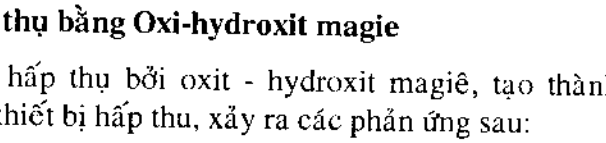
Tháp có cơ cấu phun chất lỏng bằng cơ học hay bằng áp suất được gọi là tháp phun. Tháp phun được dùng khi yêu cầu trở lực bé và khí có chứa hạt rắn. Tháp hấp thụ với lớp đệm chuyển động theo nhiều dạng khác nhau đang được nghiên cứu ứng dụng.

4.23. Hấp thụ bằng Oxi-hydroxit magie

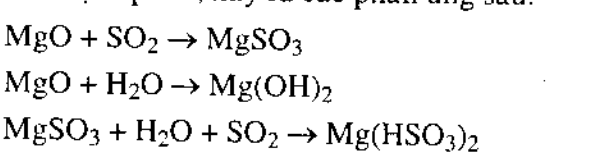
SO_2 được hấp thụ bởi oxit - hydroxit magiê, tạo thành tinh thể ngậm nước sunfit magiê. Trong thiết bị hấp thu, xảy ra các phản ứng sau:



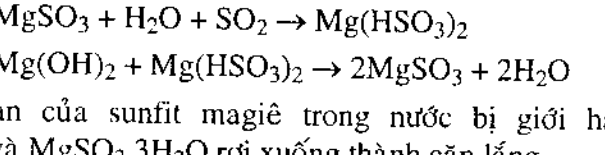
$$MgO + SO_2 \rightarrow MgSO_3$$



$$MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$$



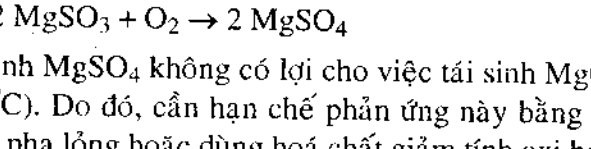
$$MgSO_3 + H_2O + SO_2 \rightarrow Mg(HSO_3)_2$$



$$Mg(OH)_2 + Mg(HSO_3)_2 \rightarrow 2MgSO_3 + 2H_2O$$

Độ hòa tan của sunfit magiê trong nước bị giới hạn, nên lượng dư ở dạng $MgSO_3.6H_2O$ và $MgSO_3.3H_2O$ rơi xuống thành cặn lắng.

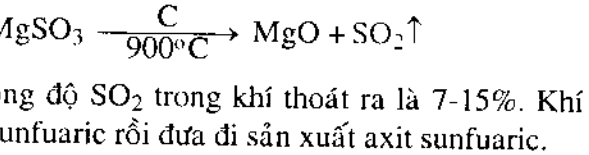
Tỉ lệ rắn:lỏng trong huyền phù là 1:10; độ pH ở đầu vào là 6,8 -7,5; còn ở đầu ra là 5,5 - 6,0. Sunphat magiê được hình thành do oxi hóa sunfit magiê.



$$2\ MgSO_3 + O_2 \rightarrow 2\ MgSO_4$$

Sự hình thành $MgSO_4$ không có lợi cho việc tái sinh MgO (nhiệt độ phân hủy $MgSO_4$ là 1.200-1.300^oC). Do đó, cần hạn chế phản ứng này bằng cách giảm thời gian tiếp xúc giữa pha khí và pha lỏng hoặc dùng hoá chất giảm tính oxi hóa.

Tái sinh oxit magiê: được thực hiện trong lò nung ở nhiệt độ 900^oC với xúc tác than cốc, phản ứng diễn ra như sau:



$$MgSO_3 \xrightarrow[900^oC]{C} MgO + SO_2\uparrow$$

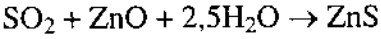
Lúc này nồng độ SO_2 trong khí thoát ra là 7-15%. Khí được làm nguội, tách bụi và sương mù axit sunfuaric rồi đưa đi sản xuất axit sunfuaric.

Ưu điểm của phương pháp này là:

1. Có thể xử lý khí nóng không cần làm nguội sơ bộ
2. Thu được sản phẩm tận dụng là axit sunfuaric
3. MgO sẵn có và rẻ, hiệu quả xử lý cao.

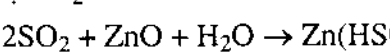
4.2.4. Phương pháp kẽm

Trong phương pháp này, chất hấp thụ là kẽm. Phản ứng hấp thụ như sau:



$$SO_2 + ZnO + 2,5H_2O \rightarrow ZnSO_3.2,5H_2O$$

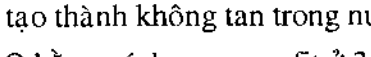
Khi nồng độ SO_2 lớn:



$$2SO_2 + ZnO + H_2O \rightarrow Zn(HSO_3)_2$$

Sunfit kẽm tạo thành không tan trong nước được tách ra bằng xiclon nước và sấy khô.

Tái sinh ZnO bằng cách nung sunfit ở 350°C.



$$ZnSO_3.2,5H_2O \rightarrow ZnO + SO_2 + 2,5H_2O$$

SO_2 được tiếp tục xử lý, còn ZnO được tái sử dụng trong quá trình hấp thụ.

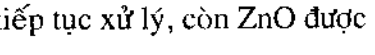
Ưu điểm: có khả năng xử lý ở nhiệt độ cao (200 - 250°C).

Nhược điểm: có thể hình thành sunphat kẽm ($ZnSO_4$), làm cho việc tái sinh ZnO bất lợi về kinh tế nên phải thường xuyên tách $ZnSO_4$ và bổ sung thêm ZnO.

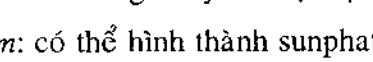
4.2.5. Hấp thụ bằng muối Natri

Ưu điểm của phương pháp này là ứng dụng chất hấp thụ hóa học không bay hơi, có khả năng hấp thụ lớn. Phương pháp có thể được ứng dụng để loại các SO_2 ra khỏi khí ở các nồng độ khác nhau.

Nếu dùng soda để hấp thụ ta thu được sunfit và bisunfit natri.

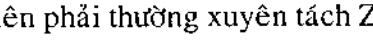


$$Na_2CO_3 + SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2$$



$$Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3$$

Khí tham gia phản ứng với sunfit và bisunfit làm tăng nồng độ bisunfit.



$$SO_2 + NaHCO_3 + Na_2SO_3 + H_2O \rightarrow 3NaHSO_3$$

Dung dịch hình thành tác dụng với oxit kẽm tạo thành sunfit kẽm.

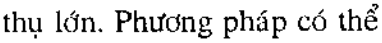
$$NaHSO_3 + ZnO \rightarrow ZnSO_3 + NaOH$$

4.2.6. Phương pháp Amoniac

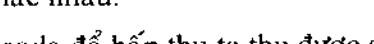
SO_2 được hấp thụ bởi dung dịch amoniac hoặc dung dịch sunfit - bisunfit amôn.

Ưu điểm của phương pháp này là: hiệu quả cao, chất hấp thu dễ kiếm, thu được sản phẩm cần thiết (sunfit và bisunfit amôn).

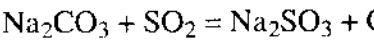
Phản ứng hóa học của quá trình:



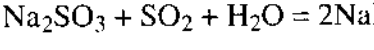
$$H_2O + SO_2 \rightarrow H_2SO_3$$



$$2NH_4OH + H_2SO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$$

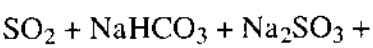


$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_3 \rightleftharpoons 2NH_4HSO_3$$

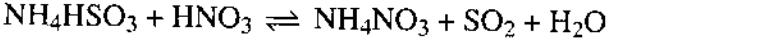


$$2(NH_4)_2SO_3 + O_2 \rightleftharpoons 2(NH_4)_2SO_4$$

Nếu thêm HNO_3:



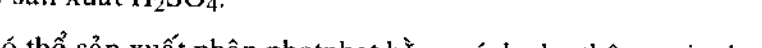
$$(NH_4)_2SO_3 + 2HNO_3 \rightleftharpoons 2NH_4NO_3 + SO_2 + H_2O$$



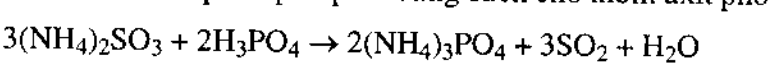
$$NH_4HSO_3 + HNO_3 \rightleftharpoons NH_4NO_3 + SO_2 + H_2O$$

Nitrat amon (NH_4NO_3) thu được dùng làm phân bón, còn khí thu được chứa 15-30% SO_2 để sản xuất H_2SO_4.

Tương tự, có thể sản xuất phân photphat bằng cách cho thêm axit photphoric.



$$3(NH_4)_2SO_3 + 2H_3PO_4 \rightarrow 2(NH_4)_3PO_4 + 3SO_2 + H_2O$$



$$3NH_4HSO_3 + H_3PO_4 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 + 3SO_2 + 3H_2O$$

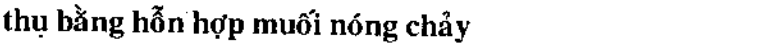
4.2.7. Hấp thụ bằng hỗn hợp muối nóng chảy

Xử lý ở nhiệt độ cao có thể dùng hỗn hợp cacbonat kim loại kiềm có thành phần như sau: Li_2CO_3 - 32%, Na_2CO_3 - 33%, K_2CO_3 - 35%. Điểm nóng chảy là 397°C. Nồng độ SO_2 trong khí trơ từ 0,3-3% sẽ được hấp thụ 99%.

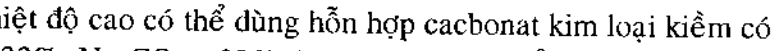
Quá trình gồm 3 giai đoạn: hấp thụ, khử và phục hồi.

Hấp thụ: SO_2 được hấp thụ bởi gốc cacbonat để tạo thành sunfit và sunphat kim loại.

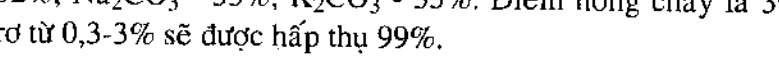
Khử: ở nhiệt độ 600°C



$$4Me_2SO_3 \rightarrow 3Me_2SO_4 + Me_2S$$

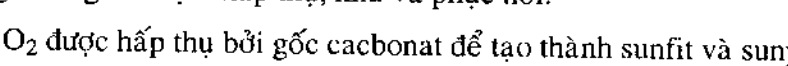


$$Me_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow Me_2S + 4H_2O$$



$$Me_2SO_4 + 4CO \rightarrow Me_2S + 4CO_2$$

Phục hồi: dùng hỗn hợp $CO_2 + H_2O$ ở nhiệt độ t = 425°C.

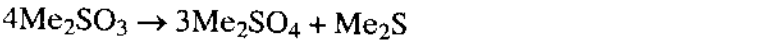


$$Me_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow Me_2CO_3 + H_2S$$

Khí sinh ra chứa 30% H_2S, CO và H_2O được đưa đi sản xuất lưu huỳnh (theo phương pháp Claus).

4.2.8. Hấp thụ bằng các amin thơm

Để hấp thụ SO_2 trong khí thải của luyện kim màu (nồng độ SO_2 khoảng 1-2% thể tích) người ta sử dụng dung dịch $C_6H_3(CH_3)NH_2$ (tỉ lệ $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$: nước = 1:1). $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ không trộn lẫn với nước nhưng khi liên kết với SO_2 tạo thành $(C_6H_3(CH_3)_2NH_2)_2.SO_2$ tan trong nước.



$$2C_6H_3(CH_3)_2NH_2 + SO_2 \rightleftharpoons C_6H_3(CH_3)_2NHSOONH_3(CH_3)_2C_6H_3$$

Thu hồi SO_2 và phục hồi dung dịch hấp thụ được tiến hành trong tháp chưng ở 100°C.

4.3. HẤP THỤ H_2S, CS_2, RSH

4.3.1. Hấp thụ H_2S

H_2S là tạp chất của khí tự nhiên và khí dầu mỏ, khí kỹ thuật và khói lò chứa H_2S có tính ăn mòn mạnh.

Để xử lý H_2S người ta ứng dụng các phương pháp hấp thụ hóa học khác nhau.

4.3.1.1. Phương pháp cacbonat

Trong phương pháp này, H_2S được hấp thu bởi dung dịch Na_2CO_3 hoặc K_2CO_3. Sau đó, dung dịch được phục hồi bằng đun nóng trong tháp chân không, làm nguội và quay lại hấp thụ H_2S. Phản ứng diễn ra như sau:

Hấp thụ: $Me_2CO_3 + H_2S \rightleftharpoons MeHCO_3 + MeHS$

Phục hồi: $MeHS + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons MeHCO_3 + H_2S$

Do độ hòa tan của K_2CO_3, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $KHCO_3$ khác nhau nên để hấp thụ người ta sử dụng dung dịch có nồng độ khác nhau.

K_2CO_3 tan nhiều trong nước nên nó được sử dụng với nồng độ cao. Điều đó cho phép giảm lưu lượng và giảm năng lượng cho việc phục hồi dung dịch hấp thụ và vận chuyển dung dịch. Nhưng do giá dung dịch K_2CO_3 cao nên người ta thường dùng Na_2CO_3.

4.3.1.2. Phương pháp photphat

Để hấp thụ H_2S bằng phương pháp photphat người ta sử dụng dung dịch chứa 40-50% photphat kali (K_3PO_4).

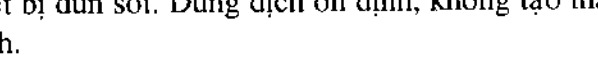
$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftharpoons KHS + K_2HPO_4$$

Từ dung dịch, H_2S được giải phóng nhờ đun sôi ở nhiệt độ $t^o = 107\text{-}115^oC$. Không có sự ăn mòn thiết bị đun sôi. Dung dịch ổn định, không tạo thành sản phẩm làm giảm chất lượng dung dịch.

Ưu điểm: chỉ thị hấp thụ H_2S.

4.3.1.3. Phương pháp kiềm - asen

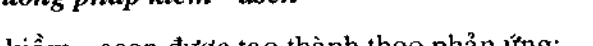
Dung dịch kiềm - asen được tạo thành theo phản ứng:



$$2Na_2CO_3 + As_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Na_2HAsO_3 + 2CO_2$$

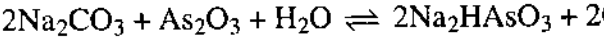
Sau đó hấp thụ H_2S

$$2Na_2HAsO_3 + 5H_2S \rightleftharpoons Na_4As_2S_5 + 6H_2O$$



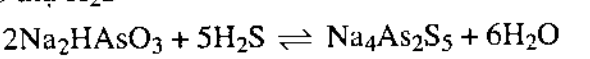
$$Na_4As_2S_5 + O_2 \rightleftharpoons Na_4As_2S_5O_2$$

Dung dịch $Na_4As_2S_5O_2$ được tạo thành cũng là chất hấp thụ H_2S



$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S \rightleftharpoons Na_4As_2S_6O + H_2O$$

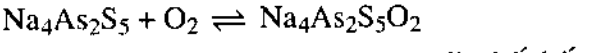
Phục hồi dung dịch bằng oxi của không khí



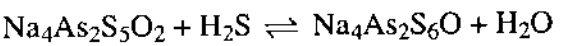
$$2Na_4As_2S_6O + O_2 = 2Na_4As_2S_5O_2 + 2S$$

Lưu huỳnh được tách ra khỏi dung dịch, còn dung dịch được quay trở lại tháp hấp thụ.

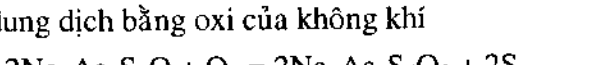
Các phản ứng phụ diễn ra trong quá trình hấp thụ:



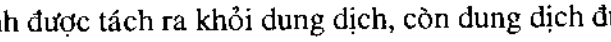
$$Na_2CO_3 + H_2O = NaOH + NaHCO_3$$



$$Na_2CO_3 + H_2S = NaHS + NaHCO_3$$



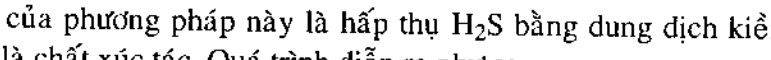
$$Na_2CO_3 + 2H_2S = 2NaHS + CO_2 + H_2O$$



$$NaOH + H_2S = NaHS + H_2O$$

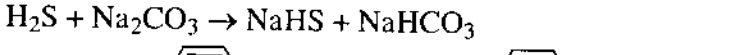
4.3.1.4. Phương pháp soda - sắt

Hấp thụ H_2S bằng huyền phù hydroxit sắt II và III. Huyền phù được điều chế bằng cách trộn dung dịch 10% Na_2CO_3 với dung dịch 18% sunphat sắt.



$$FeSO_4 + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + Na_2SO_4 + CO_2$$

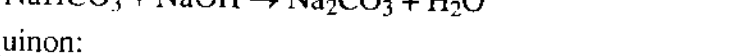
Cho không khí qua dung dịch để oxi hóa sắt (II) thành sắt (III).



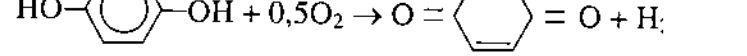
$$4Fe(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3$$

Hấp thụ H_2S theo các phản ứng sau:

$$H_2S + Na_2CO_3 \rightarrow NaHS + NaHCO_3$$

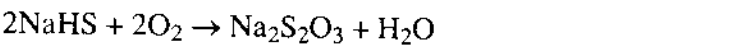


$$3NaHS + 2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2S_3 + 3NaOH + 3H_2O$$

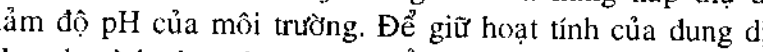


$$3NaHS + 2Fe(OH)_3 \rightarrow 2FeS + S + 3NaOH + 3H_2O$$

Để tái sinh dung dịch, cho không khí qua nó:



$$2Fe_2S_3 + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 6S$$



$$4FeS + 6H_2O + 3O_2 \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4S$$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Khi tái sinh, 70% H_2S chuyển thành phân tử S, phần còn lại (ở dạng NaSH) bị oxi hóa thành $Na_2S_2O_3$ và H_2O

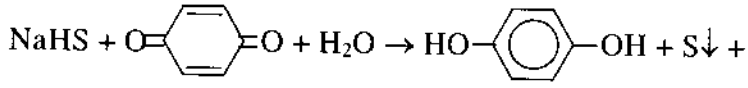
$$2NaHS + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Phương pháp này cho phép đạt *hiệu quả trên 80%.*

4.3.1.5. Phương pháp hydroquinon - kiềm

Bản chất của phương pháp này là hấp thụ H_2S bằng dung dịch kiềm - hydroquinon. Hydroquinon là chất xúc tác. Quá trình diễn ra như sau:

$$H_2S + Na_2CO_3 \rightarrow NaHS + NaHCO_3$$



$$NaHS + O{=}C_6H_4{=}O + H_2O \rightarrow HO{-}C_6H_4{-}OH + S\downarrow + NaOH$$

Phục hồi soda:

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Phục hồi quinon:

$$HO{-}C_6H_4{-}OH + 0{,}5O_2 \rightarrow O{=}C_6H_4{=}O + H_2$$

Phản ứng phụ:

$$2NaHS + 2O_2 \rightarrow Na_2S_2O_3 + H_2O$$

Sự tích lũy $Na_2S_2O_3$ và $NaHCO_3$ làm giảm khả năng hấp thụ do giảm nồng độ Na_2CO_3 và giảm độ pH của môi trường. Để giữ hoạt tính của dung dịch hấp thụ, phải thêm dung dịch soda và hydroquinon mới. Để giữ độ pH trong khoảng 9-9,5 ta thêm dung dịch NaOH.

4.3.1.6. Hấp thụ bằng etanolamin

H_2S và CO_2 được hấp thụ bởi dung dịch monoetanolamin và tri-etanolamin. Sử dụng dung dịch 15-20% monoetanolamin lợi thế hơn do dung dịch này có khả năng hấp thụ cao, khả năng phản ứng lớn và dễ phục hồi. Trong quá trình hấp thụ diễn ra các phản ứng ứng sau:

$$2(OH\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2) + H_2S \rightleftharpoons \begin{matrix} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3 \\ HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3 \end{matrix}\!\!>S$$

$$\begin{matrix} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3 \\ HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_3 \end{matrix}\!\!>S + H_2S \rightleftharpoons 2(OH\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2\text{-}SH)$$

Ở 25-40°C, phản ứng hấp thụ hướng từ trái sang phải; khi tăng nhiệt độ đến 105°C, phản ứng theo chiều ngược lại.

4.3.2. Hấp thụ CS_2, COS và mercaptan (RSH)

Cacbon lưu huỳnh ở nhiệt độ thường có hoạt tính yếu. Vì vậy, phương pháp hấp thụ hóa học chỉ đạt hiệu quả thấp. Khí chứa CS_2 và COS ở 400-500°C khi có xúc tác crôm-sắt hoặc ở 600°C có xúc tác đồng sẽ chuyển thành H_2S.

Các mercaptan thấp tan trong kiềm, nhưng khi khối lượng phân tử tăng độ hòa tan giảm.

$$NaOH + RSH \rightleftharpoons NaRS + H_2O$$
(có O_2 và CO_2)

Khi tiếp xúc lâu với kiềm, các mercaptan bị oxi hóa thành disunfua và polisunfua khó tan trong kiềm.

$$4RSH + O_2 \rightarrow 2R\text{-}S\text{-}S\text{-}R + H_2O$$

Để phục hồi chất hấp thụ, người ta thổi hơi nước hoặc khí nóng qua dung dịch đun nóng đến 70-90°C.

4.4. HẤP THỤ CÁC OXIT NITƠ

Khí thải chứa các oxit nitơ được hình thành trong một số ngành sản xuất hoá chất công nghiệp, trong quá trình chưng cất dầu mỏ, khí đốt nhiên liệu...

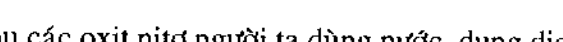
Các hợp chất giữa nitơ và oxi là: N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_4, N_2O_5, NO_3, N_2O_6. NO_2 ở nhiệt độ thường không tham gia phản ứng, ở nhiệt độ cao (900°C) bị phân hủy thành nitơ và oxi. NO khó tan trong nước, trong muối và các hợp chất hữu cơ. Với các muối hóa trị 2 của sắt, đồng, mangan, niken... NO tạo thành hợp chất phức, dễ bị phân hủy khi đun nóng. NO_2 được hình thành do oxi hóa NO bằng oxi, tan trong nước tạo thành axit nitơ. N_2O_3 chỉ tồn tại ở nhiệt độ thấp. N_2O_4 được hình thành do polime hóa dioxit nitơ và là chất oxi hóa mạnh. N_2O_5 ít bền, là chất oxi hóa mạnh.

Trong thực tế NO và NO_2 thường được thải đồng thời. Khó khăn cơ bản của quá trình hấp thu là do hoạt tính và tính hòa tan kém của oxit nitơ. Để giải quyết vấn đề này có nhiều cách, thông thường là oxi hóa NO thành NO_2. Các chất oxi hóa được dùng là: H_2O_2, $KMnO_4$, $KBrO_3$, HNO_3, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_4$, $K_2Cr_2O_7$. Trong số đó, $KBrO_3$ là chất oxi hóa mạnh nhất.

Để hấp thụ các oxit nitơ người ta dùng nước, dung dịch kiềm, axit và chất oxi hóa.

4.4.1. Hấp thụ bằng nước

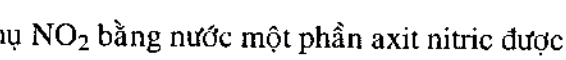
Khi hấp thụ NO_2 bằng nước một phần axit nitric được sinh ra ở pha khí:



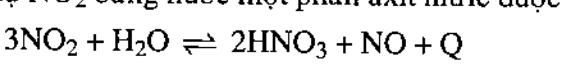
$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO + Q$$

Để xử lý các oxit nitơ có thể sử dụng dung dịch oxi già loãng:

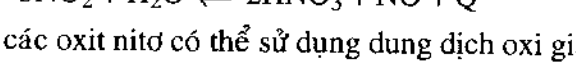
$$NO + H_2O_2 \rightarrow NO_2 + H_2O$$



$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$



$$N_2O_3 + H_2O_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + H_2O$$



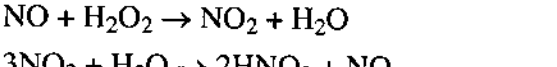
$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2$$

Yếu tố cơ bản xác định tính kinh tế của quá trình là hàm lượng oxy già (vào khoảng 6kg trên 1 tấn axit).

Quá trình hấp thụ NO_x thành axit HNO_3 tăng theo độ tăng nồng độ axit và áp suất riêng phần của NO_x. Để thúc đẩy quá trình có thể dùng chất xúc tác. Hiệu quả xử lý có thể đạt 97%.

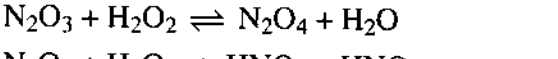
4.4.2. Hấp thụ bằng kiềm

Người ta sử dụng nhiều dung dịch kiềm và muối khác nhau để hấp thu NO_x. Hấp thụ hóa học NO_2 bằng dung dịch soda diễn ra theo phương trình phản ứng sau:

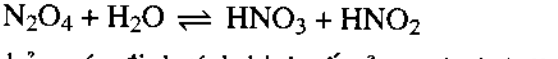


$$2NO_2 + Na_2CO_3 = NaNO_3 + NaNO_2 + CO_2 + Q$$

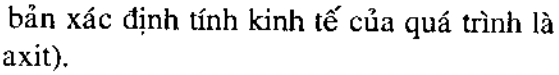
Các phương trình phản ứng cho quá trình hấp thụ N_2O_3 bằng các dung dịch kiềm hoặc bằng huyền phù khác nhau như sau:



$$2NaOH + N_2O_3 = 2NaNO_2 + H_2O$$

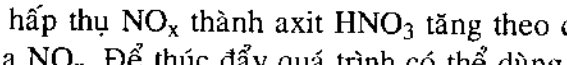


$$Na_2CO_3 + N_2O_3 = 2NaNO_2 + CO_2$$

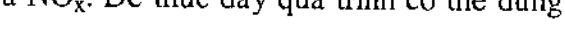


$$2NaHCO_3 + N_2O_3 = 2NaNO_2 + 2CO_2 + H_2O$$

$$2KOH + N_2O_3 = 2KNO_2 + H_2O$$



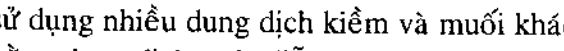
$$K_2CO_3 + N_2O_3 = 2KNO_2 + CO_2$$



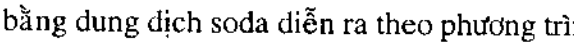
$$2KHCO_3 + N_2O_3 = 2KNO_2 + 2CO_2 + H_2O$$

$$Ca(OH)_2 + N_2O_3 = Ca(NO_2)_2 + H_2O$$

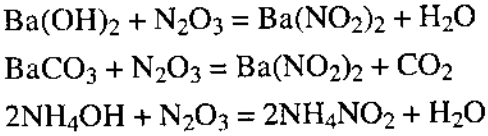
$$CaCO_3 + N_2O_3 = Ca(NO_2)_2 + CO_2$$



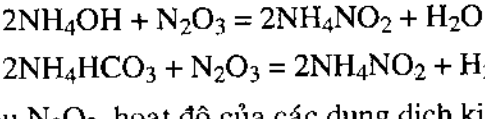
$$Mg(OH)_2 + N_2O_3 = Mg(NO_2)_2 + H_2O$$



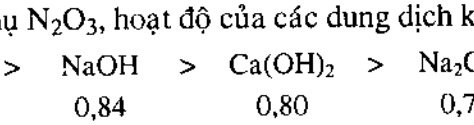
$$MgCO_3 + N_2O_3 = Mg(NO_2)_2 + CO_2$$



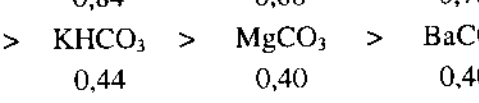
$$Ba(OH)_2 + N_2O_3 = Ba(NO_2)_2 + H_2O$$



$$BaCO_3 + N_2O_3 = Ba(NO_2)_2 + CO_2$$



$$2NH_4OH + N_2O_3 = 2NH_4NO_2 + H_2O$$



$$2NH_4HCO_3 + N_2O_3 = 2NH_4NO_2 + H_2O + CO_2$$

Khi hấp thụ N_2O_3, hoạt độ của các dung dịch kiềm giảm theo thứ tự sau:

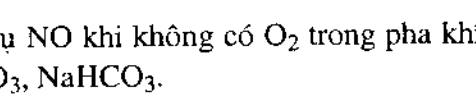
KOH	>	NaOH	>	$Ca(OH)_2$	>	Na_2CO_3	>	K_2CO_3	>	$Ba(OH)_2$	>
1		0,84		0,80		0,78		0,63		0,56	
$NaHCO_3$	>	$KHCO_3$	>	$MgCO_3$	>	$BaCO_3$	>	$CaCO_3$	>	$Mg(OH)_2$	
0,51		0,44		0,40		0,40		0,39		0,35	

Các chỉ số nêu lên hoạt độ của dung dịch kiềm tương đối so với dung dịch KOH. Các dữ liệu này tương ứng với nồng độ ban đầu của dung dịch là 100g/l và thời gian hấp thụ là 10 phút.

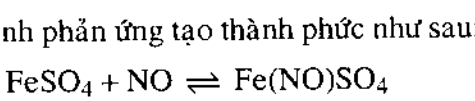
4.4.3. Hấp thụ chọn lọc

Để hấp thụ NO khi không có O_2 trong pha khí, có thể sử dụng các dung dịch $FeSO_4$, $FeCl_2$, $Na_2S_2O_3$, $NaHCO_3$.

Phương trình phản ứng tạo thành phức như sau:



$$FeSO_4 + NO \rightleftharpoons Fe(NO)SO_4$$

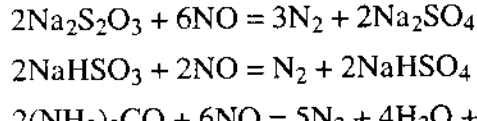


$$FeCl_2 + NO \rightleftharpoons Fe(NO)Cl_2$$

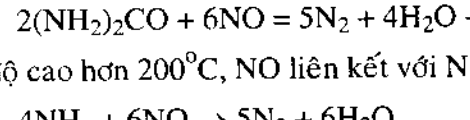
Khi đun nóng đến 95-100°C, phức $Fe(NO)SO_4$ phân rã, sinh ra NO, còn dung dịch được tái sử dụng. Phức $Fe(NO)Cl_2$ cũng phân rã tương tự.

Dung dịch $FeSO_4$ dễ kiếm và có hiệu quả hấp thụ cao. Khả năng hấp thụ của dung dịch phụ thuộc vào nồng độ $FeSO_4$, nhiệt độ và nồng độ NO trong pha khí. Ở nhiệt độ 20-25°C dung dịch có thể hấp thu NO với nồng độ nhỏ. Sự có mặt của axit H_2SO_4, HNO_3, các muối và hợp chất hữu cơ trong dung dịch làm giảm khả năng hấp thụ của nó. Tuy nhiên sự có mặt H_2SO_4 với nồng độ 0,5-1,5% (thể tích) làm ức chế quá trình oxi hóa $FeSO_4$ thành $Fe_2(SO_4)_3$.

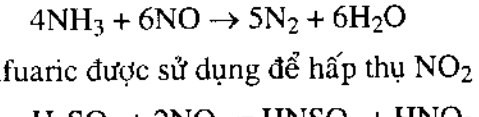
Sử dụng dung dịch $Na_2S_2O_3$, $NaHSO_4$, $(NH_2)_2CO$ sẽ tạo thành nitơ.



$$2Na_2S_2O_3 + 6NO = 3N_2 + 2Na_2SO_4 + 2SO_2$$

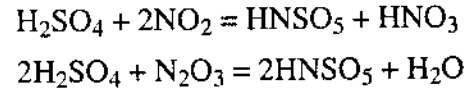


$$2NaHSO_3 + 2NO = N_2 + 2NaHSO_4$$



$$2(NH_2)_2CO + 6NO = 5N_2 + 4H_2O + 2CO_2$$

Ở nhiệt độ cao hơn 200°C, NO liên kết với NH_3 theo phản ứng:



$$4NH_3 + 6NO \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

Axit sunfuaric được sử dụng để hấp thụ NO_2 và N_2O_3:

$$H_2SO_4 + 2NO_2 = HNSO_5 + HNO_3$$

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 = 2HNSO_5 + H_2O$$

Khi đun nóng hoặc pha loãng bằng nước, $HNSO_5$ sẽ sinh ra các oxit nitơ:

$$HNSO_5 + H_2O = 2H_2SO_4 + NO + NO_2$$

Tương tác giữa các oxit nitơ với chất hấp thụ hiệu quả nhất ở nhiệt độ 20-40°C.

4.4.4. Phương pháp hấp thụ đồng thời SO_2 và NO_x

Khí thải chứa SO_2 và NO_x sinh ra khi đốt nhiên liệu có lưu huỳnh. Xử lý đồng thời SO_2 và NO_x được tiến hành bằng dung dịch kiềm. Khi hấp thụ bằng dung dịch NaOH và Na_2CO_3, sản phẩm hấp thụ sẽ là Na_2SO_4, Na_2SO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$; còn hấp thụ bằng $Ca(OH)_2$ sản phẩm sẽ là $CaSO_4$, $Ca(NO_3)_2$. Hiệu quả xử lý SO_2 thường khoảng 90%, còn NO_x là 70-90%.

4.5. HẤP THỤ HALOGEN VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA CHÚNG

4.5.1. Xử lý các hợp chất chứa flo

Khí chứa flo sinh ra khi áp dụng phương pháp điện phân để sản xuất nhôm và khi chế biến các photphat tự nhiên thành phân photphat. Các khí này chứa florua hydro và tetraflorua silic (SiF_4). Thành phần các hợp chất flo trong pha khí khi sản xuất phân photphat được trình bày trong bảng 4.1.

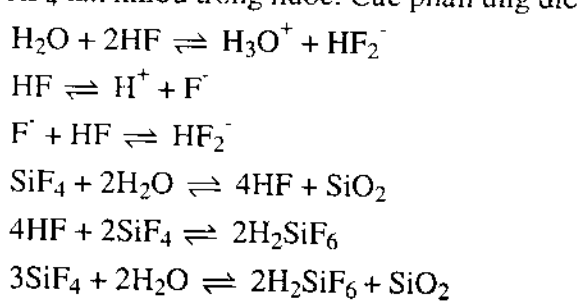
Bảng 4.1. Thành phần các hợp chất flo trong pha khí khi sản xuất phân photphat

STT	Sản phẩm	Thành phần	Nồng độ flo, g/m³
1	Supephotphat đơn	SiF_4	15-30
2	Axit photphoric	SiF_4 +HF	0,1-0,2 (sau thiết bị trích li) 0,3-0,4 (sau thiết bị bốc hơi chân không)
3	Supephotphat đôi	SiF_4 + 2HF	6-8 (sau thiết bị cô đặc) 0,3-0,4 (sau thiết bị tạo hạt)
4	Phân phức tạp	SiF_4	0,1-0,3
5	Thạch cao photpho	SiF_4 và HF	0,3-0,7

Để hấp thụ các khí flo có thể sử dụng nước, dung dịch kiềm, dung dịch muối và các loại huyền phù (Na_2CO_3, NH_4OH, NH_4F, $Ca(OH)_2$, NaCl, K_2SO_4...).

4.5.1.1. Hấp thụ bằng nước

HF và SiF_4 tan nhiều trong nước. Các phản ứng diễn ra như sau:



$$H_2O + 2HF \rightleftharpoons H_3O^+ + HF_2^-$$

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

$$F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^-$$

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 4HF + SiO_2$$

$$4HF + 2SiF_4 \rightleftharpoons 2H_2SiF_6$$

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_2SiF_6 + SiO_2$$

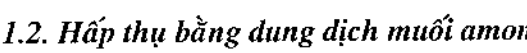
Áp suất cân bằng của SiF_4 trên dung dịch H_2SiF_6 nhỏ khi nồng độ dung dịch nhỏ. Khi nồng độ H_2SiF_6 lớn hơn 32%, áp suất SiF_4 tăng nhanh và thực tế nó không được hấp thụ bằng nước. Thêm các phụ gia dạng muối và kiềm sẽ làm tăng hiệu quả xử lý.

Trong công nghiệp, khi hấp thụ SiF_4 thường thu được dung dịch 10-22% H_2SiF_6. Quá trình được tiến hành trong tháp phun, đệm, đĩa và thiết bị venturi. Hiệu quả xử lý đạt đến 90-95%.

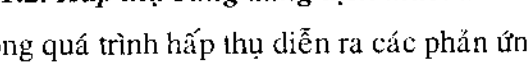
H_2SiF_6 có thể dùng để sản xuất SiO_2, CaF_2, AlF_3, NaF, Na_3AlF_6.

4.5.1.2. Hấp thụ bằng dung dịch muối amon

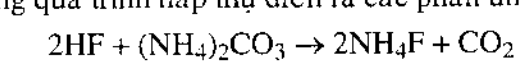
Trong quá trình hấp thụ diễn ra các phản ứng sau:



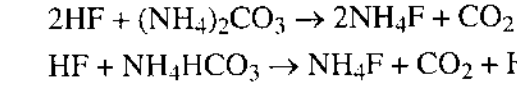
$$2HF + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_4F + CO_2 + H_2O$$



$$HF + NH_4HCO_3 \rightarrow NH_4F + CO_2 + H_2O$$

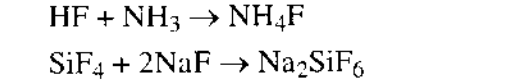


$$HF + NH_3 \rightarrow NH_4F$$

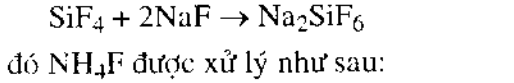


$$SiF_4 + 2NaF \rightarrow Na_2SiF_6$$

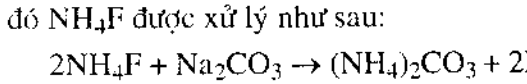
Sau đó NH_4F được xử lý như sau:



$$2NH_4F + Na_2CO_3 \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2NaF$$



$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2NH_4OH + CO_2$$

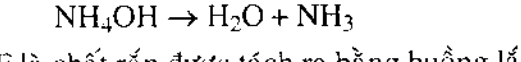


$$NH_4OH \rightarrow H_2O + NH_3$$

NaF là chất rắn được tách ra bằng buồng lắng, lọc và được sấy để thu sản phẩm.

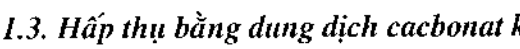
4.5.1.3. Hấp thụ bằng dung dịch cacbonat kali

Phản ứng hấp thụ:



$$2HF + K_2CO_3 \rightarrow 2KF + CO_2 + H_2O$$

Phản ứng phục hồi chất hấp thụ:

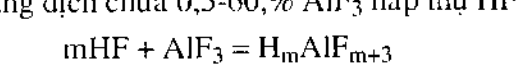


$$2KF + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaF + K_2CO_3$$

NaF là thành phẩm còn K_2CO_3 quay lại hấp thụ HF.

4.5.1.4. Hấp thụ bằng dung dịch AlF_3

Dung dịch chứa 0,5-60,% AlF_3 hấp thụ HF tạo thành phức có thành phần thay đổi:



$$mHF + AlF_3 = H_mAlF_{m+3}$$

m thay đổi từ 1 ÷ 20.

Có thể phục hồi AlF_3 bằng cách trung hòa H_mAlF_{m+3} bằng $Al(OH)_3$.

4.5.1.5. Hấp thụ phân tử F_2

Nếu trong khí có chứa phân tử flo thì sử dụng dung dịch 5-10% NaOH ở nhiệt độ 38-65°C để hấp thụ. Chú ý là không được sử dụng dung dịch có nồng độ nhỏ hơn 2% vì khi đó hình thành oxit flo (F_2O) rất độc. Oxit này cũng hình thành khi thời gian tiếp xúc giữa khí và dung dịch kiềm khoảng 1s. Do đó, thời gian tiếp xúc nên giữ khoảng 1 phút. Trong thời gian đó sẽ diễn ra phản ứng sau:

$$F_2 + 2NaOH = 0,5\ O_2 + 2NaF + H_2O$$

NaF có độ hòa tan hạn chế trong dung dịch kiềm, có thể làm nghẽn các ống dẫn và ăn mòn thiết bị. Ngoài ra, đây là chất độc hại nên phải xử lý trước khi đưa ra khỏi hệ thống.

$$2NaF + CaO + H_2O \rightarrow CaF_2 + 2NaOH$$

Vật liệu chế tạo thiết bị hấp thụ thường là gỗ, nhựa, graphic, niken và hợp chất của nó.

4.5.2. Xử lý clo và clorua hydro

Clo, clorua hydro là chất thải đặc trưng của nhiều ngành sản xuất: điều chế clo và kiềm bằng phương pháp điện phân muối, sản xuất Mg kim loại bằng phương pháp điện phân muối clorua magiê, sản xuất axit clohydric, các hợp chất hữu cơ và vô cơ có chứa clo.

Để hấp thụ clo và các hợp chất chứa clo, người ta sử dụng nước, dung dịch kiềm, dung dịch các chất hữu cơ, huyền phù và các dung môi hữu cơ.

4.5.2.1. Hấp thụ clo

Phản ứng clo với các dung dịch kiềm:

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$$

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(OCl)_2 + 2H_2O$$

$$Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow NaCl + NaOCl + CO_2 + H_2O$$

Thực tế dung dịch NaOH được dùng với hàm lượng 100-150g/l, còn huyền phù $Ca(OH)_2$ là 100-110g/l.

Quá trình có thể được thực hiện trong bất kì tháp hấp thụ nào. Hiệu quả xử lý đạt 70-90%.

Phương pháp $Ca(OH)_2$ có các ưu điểm sau:

1. Rẻ nhất, tác chất dễ kiếm;

2. Không cần chống ăn mòn thiết bị kĩ lưỡng.

Nhược điểm là hiệu quả xử lý không cao.

Dùng dung dịch NaOH và Na_2CO_3 hiệu quả tăng đến 90-98%.

4.5.2.2. Hấp thụ clorua hydro bằng dung dịch kiềm và nước

Hấp thụ clorua hydro bằng nước được thực hiện trong các thiết bị khác nhau. Hiệu quả xử lý phụ thuộc lượng nước tưới. Trong tháp đệm hiệu quả có thể đạt 88%, tháp đĩa 90-99%, tháp đĩa chóp 97,8%.

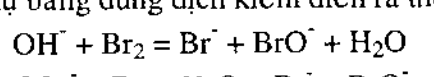
Nhược điểm cơ bản của phương pháp hấp thụ bằng nước là tạo sương mù các giọt axit lỏng, mà việc thu hồi nó không đạt hiệu quả cao.

Sử dụng dung dịch NaOH, $Ca(OH)_2$ hoặc Na_2CO_3 để hấp thụ HCl cho phép tăng hiệu quả xử lý và đồng thời trung hòa nước thải. Phương pháp cho phép tận dụng clorua hydro để sản xuất các clorua kim loại: $CaCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $BaCl_2$, NaCl. Rẻ nhất là dùng $Ca(OH)_2$.

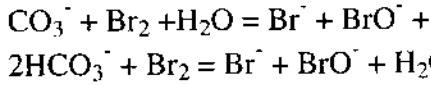
4.5.3. Xử lý brom và hợp chất của nó

Brom và hợp chất của nó sinh ra trong nước biển và trong sản xuất các sản phẩm dẫn xuất của brom.

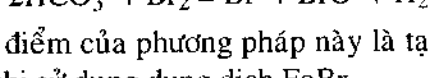
Hấp thụ bằng dung dịch kiềm diễn ra theo các phản ứng sau:



$$OH^- + Br_2 = Br^- + BrO^- + H_2O$$

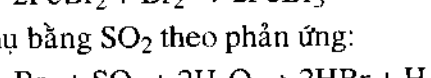


$$CO_3^- + Br_2 + H_2O = Br^- + BrO^- + 2HCO_3^-$$



$$2HCO_3^- + Br_2 = Br^- + BrO^- + H_2O + 2CO_2$$

Nhược điểm của phương pháp này là tạo ra nước thải, yêu cầu xử lý đạt hiệu quả cao (80-90%) khi sử dụng dung dịch $FeBr_2$.



$$2FeBr_2 + Br_2 \rightarrow 2FeBr_3$$

Hấp thụ bằng SO_2 theo phản ứng:

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

Hỗn hợp HBr và H_2SO_4 được thu hồi trong tháp hấp thụ.

4.6. HẤP THỤ CO_x

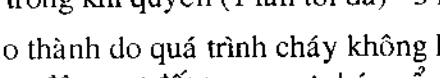
4.6.1. Xử lý oxit cacbon

CO là khí có tính độc hại cao. Nồng độ giới hạn cho phép trong khu vực dân cư là $20mg/m^3$; trong khí quyển (1 lần tối đa) - $3\ mg/m^3$, trung bình ngày đêm - $1mg/m^3$.

CO tạo thành do quá trình cháy không hoàn toàn. CO là khí thải của các lò luyện kim đen và màu, động cơ đốt trong, sự cháy nổ, hầm than...

Để xử lý CO, người ta hấp thu hoặc rửa khí bằng nitơ lỏng hoặc bằng dung dịch amoniac với muối axetat hoặc cacbonat đồng.

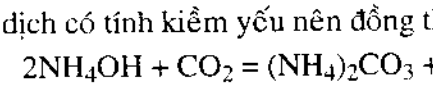
4.6.1.1. Hấp thụ bằng $[Cu(NH_3)_m(H_2O)_n]^+$



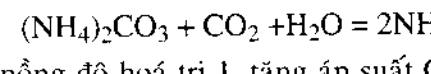
$$[Cu(NH_3)_m(H_2O)_n]^+ + xNH_3 + yCO \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_{m+x}(CO)_y(H_2O)_n]^+ + Q$$

Thường tồn tại dạng hóa trị 1 do đó phức có dạng $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^+$ và sản phẩm là ion $[Cu(NH_3)_2COH_2O]^+$ và tạo ra 1 phân tử nước.

Dung dịch có tính kiềm yếu nên đồng thời hấp thụ CO_2.



$$2NH_4OH + CO_2 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$



$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NH_4HCO_3$$

Tăng nồng độ hoá trị 1, tăng áp suất CO và giảm nhiệt độ thì khả năng hấp thụ của dung dịch cũng tăng.

Để xử lý triệt để hơn, quá trình hấp thụ được tiến hành ở áp suất 11,8-31,4MPa và nhiệt độ dung dịch từ $0 \div 20^oC$.

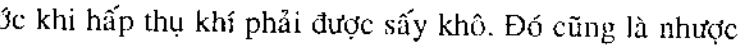
Phục hồi dung dịch bằng cách đun nóng đến 80^oC.

Thêm metanol, etanol vào dung dịch sẽ làm tăng khả năng hấp thụ của nó, làm giảm áp suất riêng phần của CO và CO_2 trên dung dịch; cho phép tiến hành quá trình xử lý dưới áp suất thấp hơn.

4.6.1.2. Hấp thụ CO bằng dung dịch clorua đồng nhôm

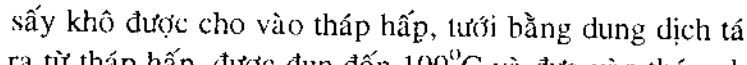
Phương pháp này được ứng dụng khi trong khí thải có O_2 và một lượng lớn CO_2. Quá trình xử lý dựa trên sự hấp thụ hóa học CO bằng dung dịch có nồng độ 20-50% $CuAlCl_4$ và 80-90% toluen. Quá trình hấp thụ như sau:

Đầu tiên là quá trình tạo phức:



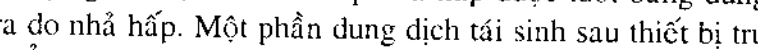
$$CuCl + AlCl_3 + 2C_6H_5CH_3 \rightarrow (CuAlCl_4)(C_6H_5CH_3)_2$$

Sau đó, hấp thụ CO:



$$(CuAlCl_4)(C_6H_5CH_3)_2 + 2CO \rightarrow (CuAlCl_4).2CO + 2C_6H_5CH_3$$

Các khí CO_2, O_2, N_2, H_2 không tham gia phản ứng với phức nhưng hơi nước phá hủy phức sinh ra HCl.



$$2CuAlCl_4 + H_2O \rightarrow 2HCl + CuCl + CuAlCl_4.AlOCl$$

Vì vậy, trước khi hấp thụ khí phải được sấy khô. Đó cũng là nhược điểm của phương pháp này.

Khí sau khi sấy khô được cho vào tháp hấp, tưới bằng dung dịch tái sinh. Dung dịch bão hòa CO, đi ra từ tháp hấp, được đun đến 100^oC và đưa vào tháp nhả hấp trung gian. Ở đây áp suất được giữ ở 0,25MPa. Tháp nhả hấp được tưới bằng dung dịch tái sinh để hấp CO, sinh ra do nhả hấp. Một phần dung dịch tái sinh sau thiết bị truyền nhiệt đi vào thiết bị tái sinh. Ở đây nó được tái sinh ở nhiệt độ $135\text{-}180^oC$. Sau đó dung dịch được làm lạnh và cho vào bình chứa, từ đây dung dịch được đưa vào tháp hấp và nhả hấp. Dung môi tách ra từ dòng khí quay trở lại hệ thống chuẩn bị dung dịch.

4.6.1.3. Xử lý bằng cách rửa nitơ lỏng

Đây là quá trình hấp thụ vật lý, cùng với CO các phần tử khác cũng được hấp thụ. Quá trình này được ứng dụng trong công nghiệp nitơ bao gồm 3 giai đoạn:

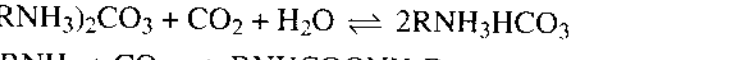
1. Làm nguội sơ bộ và sấy khô khí
2. Làm sạch khí và ngưng tụ một phần các cấu tử
3. Rửa khí (loại CO, CO_2, CH_4...)

4.6.2. Xử lý dioxit cacbon

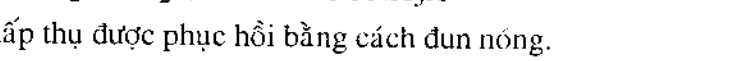
4.6.2.1. Hấp thụ bằng các dung dịch etanolamin

Phản ứng hấp thụ CO_2 bằng dung dịch mono etanolamin diễn ra như sau:

$$2RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (RNH_3)_2CO_3$$



$$(RNH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2RNH_3HCO_3$$



$$2RNH_2 + CO_2 \rightleftharpoons RNHCOONH_3R$$

Dung dịch hấp thụ được phục hồi bằng cách đun nóng.

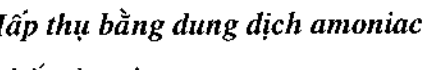
Ưu điểm của phương pháp hấp thụ bằng monoetanolamin là: giá rẻ, khả năng phản ứng cao, ổn định, dễ phục hồi.

Nhược điểm là áp suất hơi cao và dung dịch tham gia phản ứng không thuận nghịch với COS.

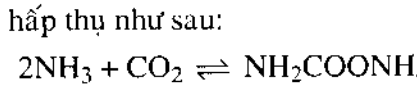
Để giảm áp suất hơi người ta dùng nước rửa khí để thu hồi hơi monoetanolamin. Khi khí có chứa COS, người ta sử dụng dietanolamin.

4.6.2.2. Hấp thụ bằng dung dịch amoniac

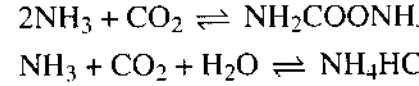
Phản ứng hấp thụ như sau:



$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons NH_2COONH_4$$



$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons NH_4HCO_3$$



$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3$$

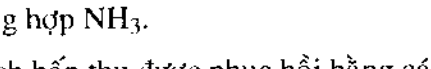
Phương pháp này được ứng dụng để xử lý khí thải chứa 30% CO_2.

Trong thực tế, phương pháp này cho phép giảm nồng độ CO_2 từ 34% còn 0,015% trong khí tổng hợp NH_3.

Dung dịch hấp thụ được phục hồi bằng cách đun nóng.

4.6.2.3. Hấp thụ CO_2 bằng dung dịch kiềm

Thường sử dụng chất hấp thụ là Na_2CO_3. Phản ứng hấp thụ như sau:



$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$$

Vận tốc hấp thụ nhỏ, để tăng vận tốc hấp thụ người ta thường dùng xúc tác là metanol, etanol, đường...

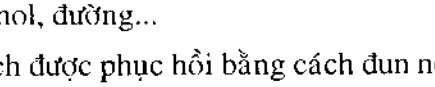
Dung dịch được phục hồi bằng cách đun nóng bằng hơi nước.

Khuyết điểm: hiệu quả hấp thụ thấp và tốn nhiều hơi nước để phục hồi dung dịch.

Do đó để tăng hiệu quả hấp thụ, người ta cho vào dung dịch một lượng dư NaOH và dung dịch không tái sinh mà dùng vào mục đích khác.

4.6.2.4. Hấp thụ bằng nước

Phản ứng như sau:



$$H_2O + CO_2 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Hấp thụ CO_2 bằng nước có ý nghĩa công nghiệp trong xử lý khí áp suất cao, ví dụ như khi tổng hợp NH_3. Khả năng hấp thụ của nước cao khi áp suất riêng phần của CO_2 là 3-4at, khi đó áp suất dư của khí tổng hợp NH_3 lên đến 14at, điều đó làm hạn chế ứng dụng của nó. Phương pháp này có các ưu điểm sau: kết cấu thiết bị đơn giản; không tốn nhiệt; dung dịch rẻ; nước trơ với các khí COS, O_2 và các tạp chất khác. Tuy nhiên, nó cũng có các ưu điểm như: nước hấp thụ H_2 trong không khí; bơm công suất lớn; khả năng hấp thụ thấp; CO_2 thu được không đạt độ tinh khiết.

Chương 5

XỬ LÝ KHÍ THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ

5.1. PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ VÀ CÁC CHẤT HẤP PHỤ

Hấp phụ là sự lôi cuốn các phân tử khí, hơi bởi bề mặt chất rắn. Người ta ứng dụng phương pháp hấp phụ để làm sạch khí có hàm lượng tạp chất khí và hơi nhỏ. Vật liệu dùng để làm chất hấp phụ là các vật liệu xốp với bề mặt bên trong lớn, được tạo thành do tổng hợp nhân tạo hoặc do tự nhiên.

Cấu trúc bên trong của các chất hấp phụ công nghiệp phổ biến được đặc trưng bởi kích thước và hình dạng khác nhau của khoảng trống và lỗ xốp. Lỗ xốp được chia ra lỗ xốp thô, lỗ xốp trung bình và lỗ xốp mịn. Tổng thể tích lỗ xốp trong một đơn vị thể tích hay khối lượng chất hấp phụ xác định vận tốc hấp phụ cấu tử chính và khả năng thu hút của chất hấp phụ đối với cấu tử này.

Tổng thể tích các lỗ xốp mịn thường không quá 0,5 cm^3/g và bán kính hiệu dụng $z = 1,5\times10^{-9}m$, được đo bằng bán kính hiệu dụng của phân tử được hấp phụ.

Lỗ xốp trung bình có bán kính hiệu dụng từ $1,5\times10^{-7}m$ đến $1\times10^{-7}m$. Tổng bề mặt lỗ xốp trung bình nằm trong khoảng 10-400 m^2/g.

Lỗ xốp thô có bán kính hiệu dụng lớn hơn $2\times10^{-7}m$. Bề mặt riêng thường chỉ vào khoảng 0,5-2m^2/g, do đó khả năng hấp phụ kém.

Các chất hấp phụ công nghiệp cơ bản là than hoạt tính, silicagen, keo nhôm (oxit nhôm hoạt hóa), zeolit và ionit (chất trao đổi ion).

Than hạt tính được đặc trưng bởi tính kị nước. Vì vậy, nó được ứng dụng rộng rãi để xử lý khí có các dạng ẩm khác nhau.

Than hoạt tính có thể tích lỗ xốp vào khoảng 0,24-0,48 cm^3/g. Nhược điểm cơ bản của than hoạt tính là kém bền cơ học và dễ cháy.

Silicagen là oxit silic vô định hình ngậm nước ($SiO_2.nH_2O$). Thể tích lỗ xốp của silicagen khoảng 0,3-1,2 cm^3/g, diện tích bề mặt 300-750 m^2/g. Người ta dùng silicagen để hấp phụ chất phân cực. Silicagen có lỗ xốp mịn được dùng để hấp phụ các hơi và khí dễ ngưng tụ, silicagen có lỗ xốp thô và trung bình để hút hơi các hợp chất hữu cơ. Do có ái lực mạnh với hơi nước nên silicagen được ứng dụng rộng rãi để sấy khô các môi trường khí khác nhau. Silicagen không cháy, có nhiệt độ tái sinh thấp (110-200^oC) và đủ độ bền cơ học. Tuy nhiên, nó bị phá huỷ bởi các giọt ẩm.

Keo nhôm (oxit nhôm được hoạt hóa $Al_2O_3.nH_2O$, $0<n<0,6$) được điều chế bằng cách tôi (nung) các hydroxit nhôm khác nhau. Keo nhôm công nghiệp thường chứa γ-Al_2O_3, χ-Al_2O_3 và các biến thể Al_2O_3. Keo nhôm công nghiệp thường được sản xuất ở dạng hạt hình trụ có đường kính 2,5-5mm, chiều cao 3-7mm và dạng hạt hình cầu với đường kính trung bình 3-4mm. Diện tích bề mặt của keo nhôm là 170-220 m^2/g, tổng thể tích lỗ xốp

trong khoảng 0,6-1,0 cm^3/g. Khác với silicagen, keo nhôm bền dưới tác dụng của các giọt ẩm. Chúng được ứng dụng để thu hồi các hợp chất hữu cơ phân cực và sấy khí.

Zeolit là các nhóm silic, chứa các oxit kim loại kiềm và kiềm thổ. Công thức hóa học tổng quát của zeolit là $Me_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.7H_2O$ (ở đây, Me là cation kim loại kiềm, n-hóa trị của kim loại này). Zeolit công nghiệp được sản xuất ở dạng hạt hình trụ và cầu. Zeolit có khả năng hấp phụ hơi của các hợp chất phân cực và các chất có nối đôi trong phân tử. Ngoài ra, zeolit còn có khả năng hấp phụ cao đối với hơi nước. Zeolit giữ được hoạt tính cao ở nhiệt độ tương đối lớn (150-250^oC). Đây chính là ưu điểm của nó so với các chất hấp phụ khác. Tuy nhiên, do thể tích lỗ xốp nhỏ nên zeolit chứa lượng chất cần hấp phụ ít hơn so với các chất hấp phụ công nghiệp khác.

Ionit (chất trao đổi ion) - là các hợp chất cao phân tử - hiện nay chưa được ứng dụng để xử lý khí thải công nghiệp.

5.2. PHƯƠNG PHÁP TÁI SINH

Cần thiết phải tái sinh chất hấp phụ để thu hồi cấu tử bị hấp phụ và phục hồi khả năng hấp phụ của chất hấp phụ. Chi phí tái sinh chiếm từ 40 ÷ 70% tổng chi phí của quá trình làm sạch khí.

Quá trình tái sinh có thể được tiến hành bằng những cách sau: gia tăng nhiệt độ; hút cấu tử bị hấp phụ bằng chất hấp phụ khác mạnh hơn; giảm áp suất (bao gồm tạo chân không) hoặc tổ hợp của các phương pháp này.

Nhả hấp bằng nhiệt được thực hiện bằng cách nung chất hấp phụ bão hòa đến nhiệt độ xác định bằng tiếp xúc trực tiếp với hơi nước, không khí, khí trơ nóng, hoặc làm nóng qua thành với dòng khí trơ thổi qua.

Nhiệt độ tái sinh than hoạt tính, silicagen, keo nhôm vào khoảng 100-200^oC, đối với zêolit là từ 100 ÷ 400^oC.

Có thể dùng dioxit cacbon, amoniac, nước, một vài chất hữu cơ... có khả năng lôi cuốn có chọn lọc chất cần nhả hấp để tiến hành quá trình nhả hấp các chất hữu cơ.

Nhả hấp phụ bằng cách giảm áp suất được thực hiện theo hai phương án: giảm áp suất nếu quá trình hấp phụ diễn ra ở áp suất dư và tạo chân không nếu giai đoạn hấp phụ được thực hiện ở áp suất thường.

Quá trình hấp phụ có thể được tiến hành trong lớp chất hấp phụ đứng yên, tầng sôi hoặc chuyển động. Tuy nhiên, trên thực tế, phổ biến nhất là thiết bị với lớp chất hấp thụ không chuyển động được bố trí trong tháp đứng, tháp nằm hoặc tháp vòng. Tháp đứng được sử dụng khi cần xử lý lưu lượng nhỏ.

5.3. HẤP PHỤ HƠI DUNG MÔI

Thu hồi hơi dung môi vừa có ý nghĩa kinh tế vừa có ý nghĩa sinh thái do lượng thất thoát dung môi hàng năm vào khoảng 600-800 ngàn tấn. Hơi dung môi chủ yếu rò rỉ từ quá trình bảo quản, vận chuyển và sử dụng. Phương pháp phổ biến để thu hồi dung môi là phương pháp hấp phụ.

Thu hồi hơi dung môi có thể bằng bất kì chất hấp phụ có lỗ xốp mịn như: than hoạt tính, silicagen, keo nhôm, zeolit, thuỷ tinh lỗ xốp... Tuy nhiên, do than hoạt tính là chất hấp phụ kị nước nên nó được ứng dụng hiệu quả khi độ ẩm trong khí thải đến 50%.

Sự phát triển của phương pháp hấp phụ để thu hồi hơi dung môi đi theo hai hướng chính: nghiên cứu chế tạo thiết bị thu hồi và nghiên cứu chất hấp phụ trên cơ sở than hoạt tính.

Thời gian gần đây, người ta quan tâm đến thiết bị tầng sôi và lớp hạt chuyển động. Ưu điểm của thiết bị dạng này là: vận tốc dòng cần xử lý lớn; hệ số sử dụng chất hấp phụ lớn; không cần đun nóng hoặc làm nguội thiết bị; có khả năng tự động hóa và vận hành đơn giản.

Nghiên cứu vật liệu hấp phụ trên cơ sở than hoạt tính, người ta tìm ra và đã ứng dụng vải, sợi than hoạt tính có khả năng hấp phụ tốt và bền nhiệt.

Ưu điểm của việc sử dụng sợi cacbon hoạt tính so với hạt than hoạt tính là bảo đảm hiệu quả thu hồi cao trên 99%; giảm thất thoát dung môi do phân huỷ nhiệt khi có than hoạt tính làm xúc tác; giảm nguy cơ cháy nổ, thiết bị gọn, được ứng dụng để thu hồi dung môi có nhiệt độ sôi cao.

Với mục đích đạt độ sạch cao, người ta ứng dụng phương pháp tổ hợp, kết hợp nhiều quá trình khác nhau. Phương pháp này rất đa dạng. Ví dụ, để thu hồi hơi dung môi, người ta nén khí đến áp suất không cao lắm rồi đưa qua tháp hấp thụ được tưới bằng dung môi, hơi dung môi có trong khí sẽ được hấp thụ phần lớn trong tháp này. Sau đó, cho khí qua tháp hấp phụ, phần hơi còn lại trong tháp được hấp phụ bởi hydrocacbon cao phân tử.

Một phương án kết hợp nữa là cho khí chứa hơi dung môi tiếp xúc với huyền phù nước than (25% bột than hoạt tính với đường kính hạt đến 100μm).

5.4. HẤP PHỤ CÁC OXIT NITƠ (NO_x)

Ứng dụng phương pháp hấp phụ để xử lý NO chỉ đạt hiệu quả thấp do tính trơ của NO (NO có tính axit yếu). Vì vậy, trong nhiều trường hợp người ta chuyển cấu tử này thành oxit có mức oxi hóa lớn hơn.

NO_x được hấp phụ mạnh bởi than hoạt tính. Tuy nhiên, khi tiếp xúc với các oxit nitơ, than có thể cháy và nổ. Ngoài ra, than có độ bền cơ học thấp và khi phục hồi có thể chuyển NO_x thành NO.

Khả năng hấp phụ của silicagen đối với NO_x thấp hơn so với than hoạt tính nhưng silicagen bền cơ học, không cháy nên được sử dụng rộng rãi hơn. Giống như than hoạt tính, khi tái sinh silicagen, NO_x có thể bị chuyển thành NO. Hiệu quả hấp phụ NO_x bởi silicagen tương đối lớn, nồng độ còn lại trong khí thải chỉ còn 0,005%. Tuy nhiên, do tính kinh tế, quá trình này không được áp dụng trong công nghiệp.

Khả năng hấp phụ NO_x của keo nhôm không cao. Ngoài ra, độ bền của keo nhôm cũng không cao.

NO_x có thể được hấp phụ bằng than bùn có tính kiềm trong thiết bị tầng sôi. Khi ứng dụng hỗn hợp than bùn, với hỗn hợp khí chứa 0,1-2,0 % NO_x, thời gian tiếp xúc pha 1,6-3s, hiệu quả xử lý có thể đạt 96-99%, tương ứng nồng độ còn lại của NO_x trong khí thải là 0,01-0,04%. Hiệu quả xử lý có thể cao hơn khi dùng than bùn được cải tạo bởi amoniac. Than bùn có khả năng oxi hóa nitrit thành nitrat.

Khi xử lý 60.000 m^3/h khí thải của xưởng sản xuất axit sunfuaric có chứa 0,3-0,4% NO_x, 0,3% SO_2 và 0,3g/m^3 sương H_2SO_4, ta thu được các kết quả như sau:

Lưu lượng than bùn với độ ẩm 50% là 3 tấn/h (25-35kg than bùn khô trên 1000 m^3 khí), thiết bị hoạt động mỗi năm thu hồi 2.520 tấn NO_x, 3.200 tấn SO_2, 95 tấn H_2SO_4. Ngoài ra, còn thu được phân bùn nitơ chứa 15-25% nitrat và sunphat amoni. Chi phí đầu tư và hoạt động cho phương pháp này thấp nhưng có nhược điểm cơ bản là khả năng tự bốc cháy của than bùn lớn.

5.5. HẤP PHỤ SO_2

Chất hấp phụ được sử dụng là đá vôi, đolomit ($CaCO_3.MgCO_3$) hoặc vôi. Để tăng hoạt tính của các chất hấp phụ hóa học trên và thúc đẩy quá trình oxit hóa SO_2 thành SO_3, người ta thêm vào một số phụ gia ở dạng muối vô cơ rẻ tiền hay oxit mangan... Ngoài ra, các oxit kim loại: Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Sn, Ti, V, U, Zr, Bi, Ce, Cr...còn có thể được dùng để thúc đẩy phản ứng.

Phương pháp oxit mangan đã được sử dụng trong thực tế. Theo phương pháp này, khói lò nóng (≈ 135°C) sẽ được xử lý bởi oxit mangan ở dạng bột. Phản ứng diễn ra như sau:

$$MnO_x.nH_2O + SO_2 + \left(1 - \frac{x}{2}\right)O_2 \rightarrow MnSO_4 + nH_2O$$

(x = 1,6 - 1,7)

Để phục hồi oxit mangan, người ta xử lý sunphat mangan bằng dung dịch amoniac:

$$MnSO_4 + 2NH_3 + (n+1)H_2O + \frac{x-1}{2}O_2 \rightarrow MnO_x.nH_2O + (NH_4)_2SO_4$$

Trong thực tế, khi nồng độ SO_2 trong khí thải là 0,15% (thể tích), phương pháp oxit mangan cho phép hấp phụ SO_2 đến 90%. Hiệu quả xử lý của phương pháp này đạt khoảng 90-95%.

Để tái sinh than bão hòa, người ta dùng phương pháp nhiệt và trích ly. Muốn tái sinh bằng nhiệt, cần phải đun chất hấp phụ bằng khí nóng đến 400-480°C, khi đó axit sunfuaric sẽ bị phân huỷ theo phản ứng:

$$H_2SO_4 + 0,5C \rightarrow SO_2 + H_2O + 0,5CO_2$$

Hỗn hợp khí thu được chứa 40-50% SO_2 và có thể được dùng làm nguyên liệu để sản xuất axit sunfuaric, lưu huỳnh, SO_2 lỏng.

Tái sinh bằng phương pháp trích li được thực hiện bằng nước nóng và thu được axit sunfuaric loãng (10-15%).

Đa số các phương pháp hấp thụ SO_2 yêu cầu chi phí nhiệt lượng lớn cho việc tái sinh. Để thực hiện phương pháp này, cần chi phí đầu tư lớn do vật liệu chế tạo thiết bị đắt tiền (thiết bị làm việc trong môi trường ăn mòn hóa học mạnh và ở nhiệt độ cao). Điều này làm hạn chế khả năng ứng dụng của phương pháp trên.

5.6. HẤP PHỤ CÁC HALOGEN VÀ HỢP CHẤT CỦA CHÚNG

5.6.1. Xử lý hợp chất flo

Nồng độ các hợp chất flo trong khí thải công nghiệp dao động lớn. Ví dụ, trong sản xuất phân bón vào khoảng 30-200mg/m^3, còn khi điều chế nhôm có thể đạt 200 m/m^3. Phương pháp hấp thụ cho phép giảm nồng độ hợp chất flo xuống đến 10-50 mg/m^3. Để đạt được yêu cầu xử lý cao hơn, người ta có thể dùng phương pháp hấp phụ hóa học và trao đổi ion.

Chất hấp phụ được dùng là đá vôi, keo nhôm, florua natri, nefelin xienit.

Quá trình hấp phụ HF bằng đá vôi gồm các quá trình diễn ra như sau: ở nhiệt độ lớn hơn 350°C và thời gian tiếp xúc là 7,6s, trên bề mặt đá vôi (kích thước từ 6-40mm) xảy ra phản ứng với HF và tạo thành florua canxi. Chất hấp phụ bão hòa được sàng trên lưới với kích thước lỗ là 3,3mm. Sản phẩm thu được chia làm 2 phần: phần trên lưới nghèo florua canxi (20-40% CaF_2) được quay lại thiết bị hấp phụ và phần dưới lưới giàu florua canxi (80-95%). Xử lý khí với nồng độ HF 0,58% (thể tích) trong điều kiện nêu trên có thể đạt hiệu quả đến 95% và nồng độ HF còn lại là 0,028% (thể tích).

Sử dụng một số vật liệu trao đổi ion bảo đảm làm sạch khí nhiều hơn (tơ sợi trao đổi ion có khả năng hấp phụ 12 đương lượng mg trên 1 gam chất hấp phụ).

Để hấp phụ SiF_4, người ta sử dụng biflorua natri.

5.6.2. Xử lý clo và clorua hydro

Khí clo được hấp phụ bởi các chất rắn hữu cơ như lignin, lignin sunfonat canxi (chất thải của quá trình chế biến hóa học gỗ và các nguyên liệu thực vật khác). Tuy nhiên, dùng các chất hấp thụ này ở dạng dung dịch và bùn sẽ đạt được hiệu quả cao hơn.

Để hấp phụ clorua hydro, người ta có thể dùng oxiclorua sắt và clorua oxit đồng trong hỗn hợp với oxit magiê, sunphat và photphat đồng, chì, cadmi, tất cả tạo thành phức với 2 phân tử HCl và vài vật liệu polime hữu cơ, zeolit.. Các hợp chất hấp phụ này cho phép xử lý khí với nồng độ HCl thấp đến 1% thể tích trong khoảng nhiệt độ rộng.

Tuy nhiên, phương pháp này ít được sử dụng do chi phí phục hồi chất hấp phụ lớn, chất hấp phụ thường đắt tiền và hiếm.

5.6.3. Xử lý iốt

Để hấp thụ iốt, người ta sử dụng than hoạt tính, khả năng hấp thụ ở nhiệt độ dưới 45^{0}C có thể đạt 120g/l. Ngoài ra, iốt có thể được hấp phụ bằng các ionit.

5.7. HẤP PHỤ H_2S VÀ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ CHỨA LƯU HUỲNH

Hàm lượng H_2S trong khí thải thường thấp nhưng không đạt tiêu chuẩn chất lượng môi trường. Ví dụ khí thải của sản xuất visco chứa khoảng 0,01-0,1% H_2S.

Để xử lý H_2S, có thể dùng hydroxit sắt, than hoạt tính, zeolit...

5.7.1. Hấp phụ H_2S bằng hydroxit sắt

Khi khí được cho qua lớp hydroxit sắt, H_2S sẽ bị hấp phụ theo phản ứng sau:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S \rightarrow Fe_2S_3 + 6H_2O$$

FeS cũng được hình thành đồng thời với phản ứng trên.

Khi có oxi, Fe_2S_3 bị oxi hóa thành hydroxit sắt và giải phóng lưu huỳnh.

$$Fe_2S_3 + \frac{3}{2}O_2 + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3S$$

Trong công nghiệp hiện đại, chất hấp phụ được điều chế từ bùn lầy hoặc phế thải của sản xuất Al_2O_3 từ quặng boxit có độ ẩm 50-55%, chứa 45-48% Fe_2O_3.

Trên thực tế, với nồng độ H_2S trong khí thải vào khoảng 20-25g/m^3, xử lý bằng phương pháp này có thể cho phép giảm nồng độ H_2S xuống còn 0,02g/m^3.

5.7.2. Hấp phụ H_2S bằng than hoạt tính

Than hoạt tính hấp phụ H_2S mạnh. Hơn nữa, H_2S còn bị oxi hóa bởi oxi trong khí thải khi có than làm xúc tác.

$$H_2S + 0,5\ O_2 \rightarrow S + H_2O$$

Đồng thời trong than còn diễn ra phản ứng xúc tác chuyển hóa H_2S thành H_2SO_4 như sau:

$$H_2S + 2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Lượng lưu huỳnh được chứa trong than hoạt tính là 200 - 520kg/m^3. Khi chiều cao của lớp than trên 1m, mức bão hòa của than đạt đến hơn 90%. Quá trình tái sinh than bão hòa được tiến hành bằng dung dịch sunfit amôn. Phản ứng tái sinh diễn ra như sau:

$$2(NH_4)_2S + 3S_2 \rightarrow 2(NH_4)_2S_4$$

hoặc $$(NH_4)_2S + (n-1)S \rightarrow (NH_4)_2S_n$$

Dung dịch hình thành được xử lý bằng hơi nước quá nhiệt ở 125-130°C và áp suất $(1,6\text{-}1,9)\times10^5$ Pa nhằm tách lưu huỳnh ra khỏi dung dịch.

$$(NH_4)_2S_n \rightarrow (NH_4)_2S + (n-1)S$$

Trong điều kiện này, $(NH_4)_2S$ bị phân huỷ thành hơi NH_3 và H_2S. Hơi này được ngưng tụ và quay lại quy trình. Lưu huỳnh lỏng (99,92-99,97%) được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp trích li.

5.7.3. Hấp thụ bằng zeolit (NaA, CaA, NaX)

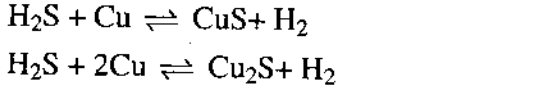
NaX có khả năng hấp phụ H_2S lớn nhất. Tuy nhiên, nếu trong thành phần hỗn hợp khí có chứa oxi, sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa H_2S thành lưu huỳnh. Điều này làm giảm

hoạt tính chất hấp phụ. NaX có vận tốc hấp phụ thấp. CaX có khả năng hấp thụ nhỏ hơn CaA hai lần. Do đó CaA là chất hấp phụ thích hợp hơn cả.

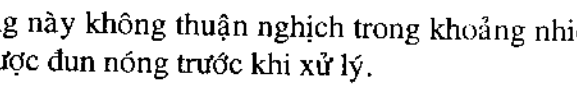
Có các biện pháp khác nhau để tái sinh các zeolit bão hòa như xử lý bằng SO_2 ở 315°C (tạo thành nước và lưu huỳnh ở dạng hơi); nhả hấp bằng hơi nước; thổi bằng khí sạch ở 300-350°C.

Giới hạn của phương pháp này là đắt tiền do zeolit có giá cao.

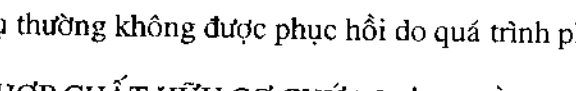
Để hấp phụ H_2S trong thực tế, người ta thường sử dụng oxit kẽm, đồng... Phản ứng diễn ra như sau:



$$H_2S + ZnO \rightleftharpoons ZnS + H_2O$$



$$H_2S + Cu \rightleftharpoons CuS + H_2$$



$$H_2S + 2Cu \rightleftharpoons Cu_2S + H_2$$

Các phản ứng này không thuận nghịch trong khoảng nhiệt độ 200-500°C. Vì vậy, khí chứa H_2S phải được đun nóng trước khi xử lý.

Chất hấp phụ thường không được phục hồi do quá trình phức tạp và giá thành cao.

5.8. XỬ LÍ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ CHỨA LƯU HUỲNH

Trong khí thải công nghiệp, hàm lượng cacbon disunfua (CS_2), cacbon oxit sunfua (COS), thiofin (C_4H_4S), mercaptan (RSH), rượu thioete (R-S-R) thường rất thấp (không quá vài ‰).

Chất hấp phụ hóa học được sử dụng là các oxit kẽm, sắt, đồng và một số kim loại khác. Nhiệt độ làm sạch là 200-400°C để bảo đảm phản ứng không thuận nghịch giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Phương pháp này không bảo đảm xử lý hoàn toàn thiofin và các sunfua hữu cơ.

Phương pháp hấp phụ trên cơ sở than hoạt tính và zeolit tổng hợp không yêu cầu làm nóng khí. Than hoạt tính hấp phụ mạnh thiofin và CS_2 nhưng hấp phụ yếu COS và các disunfua.

Các zeolit tổng hợp (CaA, NaX) bảo đảm làm sạch khí khỏi các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh. Đặc điểm của các zeolit này là hấp phụ mạnh các thiofin.

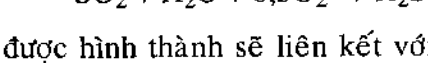
Tất cả các phương pháp hấp phụ nêu trên được đặc trưng bằng khả năng tái sinh và sử dụng nhiều lần chất hấp phụ.

5.9. XỬ LÍ HƠI THỦY NGÂN

Thuỷ ngân có trong khí thải của nhà máy luyện kim màu, nhiệt năng, hóa công nghiệp... Thủy ngân và các hợp chất tồn tại trong khí thải ở dạng hơi hoặc aerosol. Nồng độ thuỷ ngân thay đổi trong phạm vi rộng. Để xử lý thuỷ ngân trong khí thải, người ta ứng dụng phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính.

Xử lý khí chứa thủy ngân bằng than hoạt tính vô định hình bị hạn chế do sự hiện diện của dioxit lưu huỳnh, làm giảm hoạt tính của than và giảm khả năng hấp phụ thủy ngân.

Tuy nhiên, nếu trong khí có oxi và hơi nước thì sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa mãnh liệt dioxit lưu huỳnh thành axit sunfuaric.



$$SO_2 + H_2O + 0,5O_2 \rightarrow H_2SO_4$$

Axit được hình thành sẽ liên kết với hơi thủy ngân tạo thành $HgSO_4$, điều này sẽ bảo đảm hiệu quả khử thủy ngân. Do đó, phương pháp này thích hợp để xử lý khí thải có độ ẩm tương đối vào khoảng 40-100% với hàm lượng SO_2 gấp 2-3 bậc hàm lượng thủy ngân. Với các điều kiện trên, nồng độ thủy ngân sẽ bị giảm xuống còn khoảng 0,0075mg/m^3 sau khi xử lý. Sử dụng phương pháp nhả hấp bằng nhiệt dưới áp suất chân không 350mmHg trong 60 phút bảo đảm phục hồi đến 97% than và khả năng tái sử dụng cao.

Ngoài than hoạt tính, người ta còn sử dụng silicagen, zeolit, oxit nhôm, oxit magiê, đá bọt, oxit silic (SiO_2)... Khi làm sạch khí có lưu lượng lớn, người ta thường sử dụng quặng mangan đã nghiền có kích thước hạt từ 4-15mm. Phản ứng diễn ra trên bề mặt hạt MnO_2 như sau:

$$2Hg + MnO_2 \rightarrow Hg_2MnO_2$$

5.10. KHỬ MÙI CỦA KHÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ

Vấn đề khử mùi khác với vấn đề tận dụng dung môi ở chỗ các tạp chất có nồng độ thấp hơn đáng kể và nhiệm vụ tái sử dụng chất được hấp phụ thường không được đặt ra. Trong các hệ thống khí nhân tạo hoặc điều hòa không khí, người ta phải xử lý một thể tích không khí rất lớn ở áp suất khí quyển và do đó, trở lực của thiết bị xử lý thấp là một yêu cầu đặc biệt quan trọng. Để thỏa mãn yêu cầu này, cần phải sử dụng lớp than có chiều dày rất nhỏ. Trong nhiều trường hợp, hơi làm cho không khí có mùi khó chịu là các hợp chất có khối lượng phân tử lớn, dễ dàng bị hấp phụ và vì vậy, có thể được loại bỏ hoàn toàn ngay khi chiều cao lớp hấp phụ không lớn. Trong thiết kế các thiết bị công nghiệp, để khử mùi các dòng không khí cần phải bảo đảm tiết diện tối đa với kích thước chung tối thiểu.

Than được sử dụng để khử mùi không khí phải thỏa mãn hai yêu cầu cơ bản là phải có khả năng hấp phụ lớn và trở lực thấp. Ngoài ra, than còn phải ít bị mài mòn để tránh tạo bụi.

Các điều kiện kỹ thuật đối với than hoạt tính trong hệ thống xử lý không khí được trình bày dưới đây:

- Hoạt tính theo CCl_4, %	50
- Độ giữ CCl_4, %	30
- Khối lượng riêng biểu kiến, g/ml0,	40
- Độ cứng (thử nghiệm trong máy nghiền bi),%	80
- Kích thước hạt	6-14

5.10.1. Tính toán quá trình

Theo Ray A.B., U.S. Pat. 2 055774, Sept. 29.1936, nếu chiều cao của lớp than hoạt tính là 13mm thì vận tốc không khí được nhận bằng 18m/phút. Than hoạt tính bão hòa sẽ được thay thế và phục hồi bằng cách thổi hơi nước quá nhiệt ở 538-704°C. Thời hạn làm việc của than có thể đạt đến 4-5 năm, phụ thuộc vào nồng độ hơi trong dòng khí. Chu kì hoạt động có thể rất lớn bởi ngay cả mùi gắt cũng thường gây nên do nồng độ tạp chất rất thấp. Than hoạt tính chất lượng tốt có thể hấp thụ đến 0,1-0,2 kg tạp chất /1 kg than.

Theo Turk A. Ind. Waster, 3,9-13, January/February, 1958, thiết bị hấp thụ có thể sử dụng với nồng độ tạp chất có mùi đến $2\text{-}5\times10^{-4}\%$. Khi nồng độ cao hơn, thời hạn làm việc giảm đáng kể và phải thay chất hấp phụ thường xuyên hơn. Thời hạn làm việc của hệ thống hấp phụ giữa các lần phục hồi có thể được tính theo phương trình:

$$\tau = \frac{0,4\times10^{6}SW}{eQ_rMC_y}, h \qquad (5.1)$$

Ở đây S - nồng độ bão hòa, phần khối lượng

W - khối lượng than, kg

e - hiệu quả hấp phụ, phần khối lượng

Q_r - số lượng không khí được cho qua tháp hấp phụ, m^3/phút

M - khối lượng phân tử trung bình của tạp chất

C_y - nồng độ tạp chất, $\times10^{-4}$ %

Đối với thiết bị hấp phụ công nghiệp chứa 20,4kg than và lưu lượng không khí 19,8m^3/ph với hiệu quả hấp phụ gần 95% thì thời hạn hoạt động là:

$$\tau = \frac{4,35\times10^{5}S}{MC_y} \qquad (5.2)$$

Bảng 5.1. Tính chất một số thiết bị khử mùi

Tên chất	Khối lượng phân tử, M	Độ bão hòa >	Ngưỡng phát hiện mùi, $\times10^{-4}$%	Thời hạn hoạt động, h
Acrolein	56	0,15	1,8	650
Hexan	86	0,16	hầu như không có mùi	–
Phenol	94	0,30	0,28	5000
Axit valeric	102	0,35	0,00062	2.400.000

Theo Barnebey H.L (Heating, Pining, Air conditioning, Sec. 153, March, 1958), than gáo dừa có khả năng hấp phụ rất tốt các hơi khác nhau, kể cả các hơi có mùi khó chịu.

Dưới đây trình bày bảng phân loại tạp chất theo khả năng hấp phụ của than gáo dừa hoạt tính.

Bảng 5.2. Bảng phân loại tạp chất theo khả năng hấp phụ của than gáo dừa

Tên chất	Chỉ số hấp phụ	Tên chất	Chỉ số hấp phụ	Tên chất	Chỉ số hấp phụ
Acrolein	3	Izopropilic	4	Trái cây chín	4
Amin	2	Mùi thân thể	4	Etylic	4
Amoniac	2	Mùi động vật	3	H_2S	3
Chất gây mê	3	Mùi tôm	4	Khói thuốc lá	4
Axetandehyt	2	Axit	4	Toluen	4
Axeton	3	Dầu hỏa	4	Giấm	4
Xăng	4	Chất ngụy trang	4	Phenol	4
Benzen	4	Axit dầu	4	Formaldehyt	2
Mùi bệnh viện	4	Mercaptan	4	Khói hóa học	4
Butan	2	Ozôn	4	Clo	3
Butylic	4	CO	1	Clopacrin	4
Khói thải máy Diezen	3	Mỹ phẩm	4	Mồ hôi người	4
CO_2	1	Pyridin	4	CCl_4	4
Chất tẩy uế (sát trùng)	4	Propan	2	Etylaxetat	4
Không khí nhà tắm	4	Dung môi	3	Etylen	1
Mùi nhà ở	4	Dầu thông	4	Dầu ete	4

Chỉ số hấp phụ được đánh giá như sau:

4- Khả năng hấp phụ lớn: 20-50% khối lượng chất hấp phụ (trung bình 33,3)

3- Khả năng hấp phụ đạt yêu cầu: 10-25% (trung bình 16,7%)

2- Khả năng hấp phụ thấp: muốn sử dụng phương pháp hấp phụ để xử lý chúng thì phải kiểm tra lại.

1- Các chất được hấp phụ bởi than rất ít: trong điều kiện bình thường, than hoạt tính không bảo đảm xử lý khí khỏi các tạp chất thuộc nhóm này.

5.10.2. Chỉ số vận hành

Trong tài liệu "Chem. Eng. Progr., 46(8), 377, August, 1950", Lorentz F. đã trình bày một ví dụ về việc áp dụng quá trình hấp phụ bằng than hoạt tính để loại tạp chất có mùi ra khỏi khí thải nhà máy hóa chất nhằm khống chế ô nhiễm. Ở đây, nguồn gốc phát sinh mùi là các giai đoạn khác nhau của công nghiệp tổng hợp vitamin B_1. Các hơi này có mùi tỏi rất khó chịu. Phần không khí bị ô nhiễm được hút từ không khí xung quanh thiết bị phản ứng và trong nhà xưởng với vận tốc $340m^3$/phút, với áp suất đẩy $10mmH_2O$. Sau đó, không khí được đưa vào thiết bị lọc bụi có bề mặt tổng cộng gần $3,1m^2$, và dẫn qua cụm thiết bị hấp phụ bằng than hoạt tính. Trở lực của mỗi thiết bị hấp phụ là $3,5mmH_2O$ đối với lưu lượng không khí $0,63m^3$/phút. Trong cụm thiết bị hấp phụ chứa gần 360kg than hoạt tính. Sau 6 tháng làm việc, 135kg bụi đã được tách ra từ thiết bị. Ngoài các chất có mùi, than còn hấp phụ một lượng nước và các dung môi hữu cơ ở dạng vết. Không khí

khi đi ra khỏi thiết bị hấp phụ hoàn toàn được tẩy mùi. Than bão hòa được tái sinh đến 75%. Chiều dày lớp than trong thiết bị hấp phụ khoảng 25mm. Bề mặt lọc tổng cộng trong cụm thiết bị hấp phụ khoảng $93m^2$. Tổng trở lực của toàn hệ thống khoảng $20mmH_2O$.

Công trình "Larkin S. C., Davis & Industry Power, May, 1957" mô tả thiết bị xử lý kết hợp tẩy mùi không khí và tận dụng dung môi. Trong trường hợp này cần phải loại các hơi dung môi thoát ra từ công đoạn in. Nhiệm vụ được đặt ra không phải là tận dụng dung môi mà là xử lý không khí, bởi vì các hơi có tác động kích thích mạnh. Thiết bị có chiều dài 2,27m với đường kính ngoài 1,53m. Bên trong thiết bị chứa 500kg than gáo dừa hoạt tính dưới dạng lớp trụ dày 150mm. Việc phục hồi than được tiến hành một lần trong một tháng bằng cách cho hơi nước áp suất thấp thổi qua nó trong thời gian ngắn. Hơi nước và hơi dung môi được ngưng tụ. Tuy nhiên, dung môi hỗn hợp này có giá trị không lớn. Theo số liệu thực nghiệm thời gian làm việc của than là khoảng 5 năm.

Chương 6

XỬ LÝ KHÍ THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT VÀ XÚC TÁC

6.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA PHẢN ỨNG XÚC TÁC

Bản chất của các quá trình xúc tác để làm sạch khí là các tương tác hóa học, chuyển hóa tạp chất độc thành sản phẩm khác với sự có mặt của chất xúc tác đặc biệt. Chất xúc tác không làm thay đổi mức năng lượng của các phân tử chất tương tác và không làm dịch chuyển cân bằng phản ứng đơn giản. Vai trò của chúng là tăng vận tốc (phản ứng) tương tác hóa học. Tương tác xúc tác trong xúc tác dị thể diễn ra trên bề mặt phân chia pha khí và xúc tác. Xúc tác bảo đảm sự tương tác của các chất chuyển hóa trên bề mặt của mình, với sự hình thành các phức hoạt hóa ở dạng các liên kết bề mặt trung gian của xúc tác và tác chất, sau đó sản phẩm của xúc tác hình thành và giải phóng bề mặt xúc tác. Sơ đồ của hiện tượng này đối với phản ứng pha khí $A + B \rightarrow C$ với sự có mặt của xúc tác K có thể được biểu diễn như sau:

$$A + B + K \rightarrow K[AB],$$

$$K[AB] \rightarrow C + K$$

Ở đây, K[AB] - liên kết kích hoạt trung gian trên bề mặt xúc tác.

Trong một số trường hợp vai trò bề mặt xúc tác là mầm của chuỗi phản ứng, sau đó phát triển vào trong thể tích pha khí. Ở đó sẽ thực hiện sự chuyển hóa cấu tử chính theo cơ chế dị thể - đồng thể.

Sự thay đổi đường đi của tương tác hóa học khi có xúc tác tương ứng với cơ chế nêu trên dẫn đến sự giảm năng lượng kích hoạt và được biểu diễn bằng phương trình Arkenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{6.1}$$

Ở đây k- hằng số vận tốc phản ứng,

k_0- hằng số thừa số,

E- năng lượng hoạt hóa,

R- hằng số khí

T- nhiệt độ tuyệt đối

Trong vài trường hợp tương tác xúc tác, cùng với sự giảm năng lượng hoạt hóa, k_0 cũng giảm theo. Vì vậy, việc xác định vận tốc phản ứng theo công thức này cao hơn thực tế.

Hoạt tính của xúc tác thường được xác định bằng tập hợp các tính chất hóa lý của xúc tác và khí cần chuyển hóa. Nó phụ thuộc vào nhiệt độ chuyển hóa có xúc tác, cấu trúc xúc tác, hàm lượng chất tăng hoạt tính xúc tác, áp suất, lưu lượng thể tích, nồng độ và khối lượng phân tử của tác chất và sản phẩm trong pha khí.

Trên thực tế, trong quá trình làm việc, chất xúc tác dần dần giảm hoạt tính hoặc bị phá hủy do các nguyên nhân sau: tính chọn lọc của xúc tác không đạt, hình thành các sản phẩm không bay hơi, bị nhiễm các chất độc, bị mài mòn cơ học, bị thiêu kết. Vì vậy cần phải tái sinh xúc tác hoặc thay bằng xúc tác mới theo chu kì.

Các yêu cầu cho xúc tác công nghiệp: độ hoạt hóa cao và dẫn nhiệt tốt, bền cơ và nhiệt. Ngoài ra xúc tác phải rẻ, có nhiệt độ cháy thấp và có hình dạng hạt để giảm trở lực.

Việc lựa chọn xúc tác cho quá trình làm sạch khí được tiến hành bằng thực nghiệm. Chất xúc tác trong xử lý khí thải công nghiệp thường là hợp chất của các kim loại quý như platin, paladi, bạc...và các oxit mangan, đồng, coban.

6.2. XỬ LÍ NO_X

6.2.1. Khử oxit nitơ có xúc tác và nhiệt độ cao

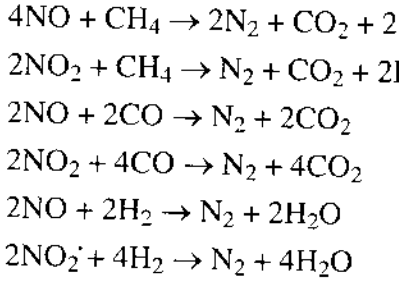
Quá trình diễn ra khi NO_x tiếp xúc với khí khử trên bề mặt xúc tác. Xúc tác có thể là các kim loại nhóm platin (paladi, ruteni, rodi, platin...), hoặc rẻ hơn nhưng hiệu quả và tính ổn định kém hơn như niken, crôm, đồng, kẽm, vanadi (V), Ce... Với mục đích tăng diện tích bề mặt tiếp xúc, các chất này được phủ lên các vật liệu xốp như: sứ, oxit nhôm, silicagen, băng kim loại... với các hình dạng khác nhau.

Chất khử có thể là metan, khí tự nhiên, khí than, khí dầu mỏ, CO, H_2 hoặc hỗn hợp nitơ-hydro.

Hiệu quả khử NO_x phụ thuộc hoạt tính của xúc tác. Ví dụ, tiến hành phản ứng với xúc tác platin kim loại, khi vận tốc thể tích của khí $(2\text{-}12)\times10^{-4}$ l/h, nồng độ NO_x còn lại trong khí của 5×10^{-4}- 5×10^{-2} % thể tích.

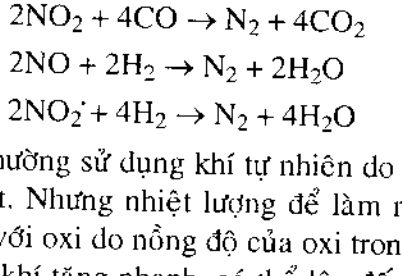
Khí thải chứa NO_x của quá trình sản xuất axit nitric cần phải nâng nhiệt độ từ 30-35^{0}C lên nhiệt độ cháy của xúc tác. Nhiệt độ này phụ thuộc chất khử: 450-480°C đối với metan, 350°C đối với propan và butan, 150-200°C đối với hydro và oxit cacbon.

Bản chất quá trình khử được biểu diễn bằng các phản ứng sau:



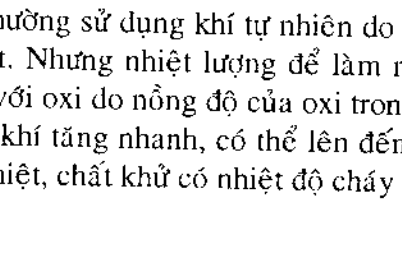
$$4NO + CH_4 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

$$2NO_2 + CH_4 \rightarrow N_2 + CO_2 + 2H_2O$$



$$2NO + 2CO \rightarrow N_2 + 2CO_2$$

$$2NO_2 + 4CO \rightarrow N_2 + 4CO_2$$



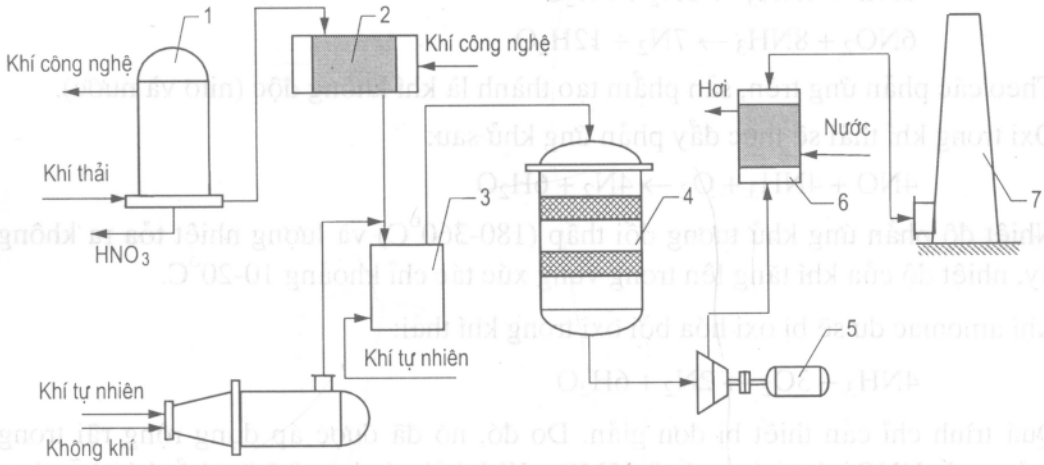
$$2NO + 2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

$$2NO_2 + 4H_2 \rightarrow N_2 + 4H_2O$$

Thực tế thường sử dụng khí tự nhiên do sẵn có và giá thành rẻ. Phản ứng khử là quá trình tỏa nhiệt. Nhưng nhiệt lượng để làm nóng hỗn hợp chủ yếu lại là nhiệt phản ứng của chất khử với oxi do nồng độ của oxi trong khí lớn hơn NO_x nhiều lần. Trong quá trình khử, nhiệt độ khí tăng nhanh, có thể lên đến 700°C và lớn hơn. Do đó, cần phải sử dụng xúc tác bền nhiệt, chất khử có nhiệt độ cháy thấp hoặc tiếp xúc theo bậc với sự làm nguội trung gian.

Phương pháp này được ứng dụng để khử NO_x trong sản xuất axit nitric, khí thải chứa: NO_x: 0,05÷0,1; N_2: 96,0÷96,2; O_2: 2,2÷3,0 (tính theo % thể tích).

Sơ đồ khử NO_x bằng xúc tác ở nhiệt độ cao trong nhà máy sản xuất axit nitric được trình bày trên hình 6.1.



Hình 6.1. *Sơ đồ hệ thống xử lý NO_x bằng xúc tác của sản xuất axit nitric dưới áp suất 0,73MPa*

1- thiết bị gia nhiệt; 2- thiết bị truyền nhiệt; 3- thiết bị trộn; 4- thiết bị phản ứng; 5- tuabin; 6- lò hơi; 7- ống khói; 8- lò đốt.

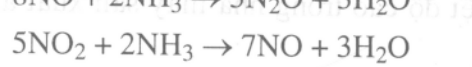
Khí thải từ tháp hấp thụ được gia nhiệt đến 50°C. Hơi axit được loại bỏ trong thiết bị gia nhiệt - phân riêng. Sau đó, hỗn hợp khí được làm nóng đến 110-135°C trong thiết bị truyền nhiệt bằng dòng khí công nghệ, được trộn với hỗn hợp khói lò để đạt nhiệt độ 390-500°C. Tiếp theo, hỗn hợp này được trộn với khí tự nhiên sao cho tỉ lệ CH_4:O_2 là 0,55-0,60. Hỗn hợp thu được đi vào thiết bị phản ứng để đốt cháy CH_4 và khử NO_x trên xúc tác paladi thành nitơ. Quá trình này được tiến hành ở 700-730°C dưới áp suất $(4,5\text{-}5,7)\times10^5$ Pa. Khí từ thiết bị phản ứng được cho qua tuabin để tận dụng nhiệt năng. Khí đi ra từ tuabin có nhiệt độ 390-410°C được tiếp tục tận dụng nhiệt trong quá trình tạo hơi quá nhiệt đến 230°C dưới áp suất 13×10^5 Pa. Nhiệt độ khí thải khi đó giảm xuống còn 185°C và được thải vào khí quyển bằng ống khói cao khoảng 150m. Khí thải có thành phần tính theo phần trăm thể tích như sau: NO_x – 0,005÷0,01; CO – 0,13; CH_4 – 0,4; O_2 – 0,15.

Quá trình khử NO_x bằng xúc tác nhiệt bảo đảm hiệu quả xử lý cao. Tuy nhiên, nó có các nhược điểm sau: tiêu hao nhiều khí khử, cần phải loại bỏ oxit cacbon trong khí thải (nồng độ khoảng 0,1-0,15%), chỉ được sử dụng cho khí có nồng độ thấp (đến 0,5% đối với NO_x và đến 4-5% đối với oxi).

6.2.2. Khử NO_x với xúc tác chọn lọc

Quá trình này thuận lợi hơn quá trình khử ở nhiệt độ cao vì chất khử phản ứng chủ yếu với NO_x và hầu như không tương tác với oxi. Chất khử là amoniac với lưu lượng

tương đương hoặc lớn hơn 10-50% so với lượng được tính theo lý thuyết. Các phản ứng toả nhiệt diễn ra như sau:



$$8NO + 2NH_3 \rightarrow 5N_2O + 3H_2O$$

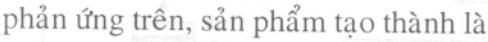
$$5NO_2 + 2NH_3 \rightarrow 7NO + 3H_2O$$

$$6NO + 4NH_3 \rightarrow 5N_2 + 6H_2O$$

$$6NO_2 + 8NH_3 \rightarrow 7N_2 + 12H_2O$$

Theo các phản ứng trên, sản phẩm tạo thành là khí không độc (nitơ và nước).

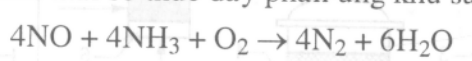
Oxi trong khí thải sẽ thúc đẩy phản ứng khử sau:



$$4NO + 4NH_3 + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

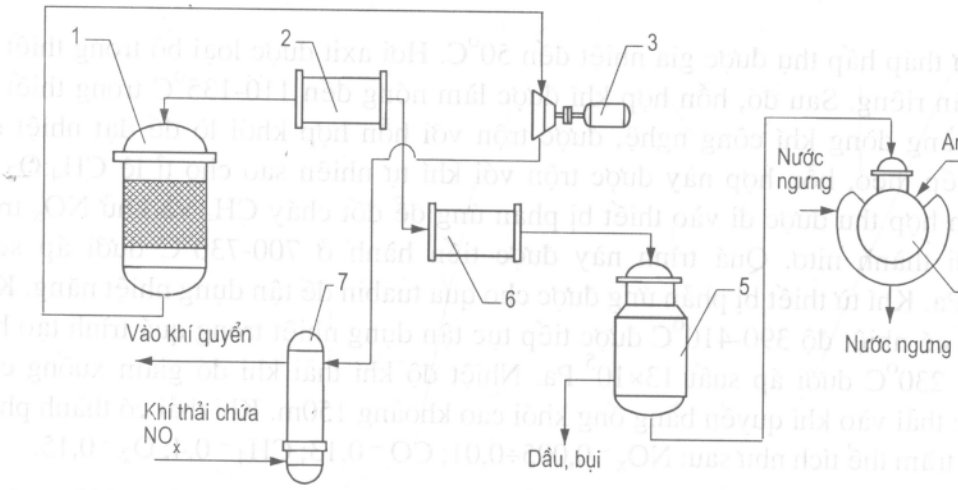
Nhiệt độ phản ứng khử tương đối thấp (180-360^oC) và lượng nhiệt tỏa ra không lớn. Vì vậy, nhiệt độ của khí tăng lên trong vùng xúc tác chỉ khoảng 10-20^oC.

Khí amoniac dư sẽ bị oxi hóa bởi oxi trong khí thải:



$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$$

Quá trình chỉ cần thiết bị đơn giản. Do đó, nó đã được áp dụng rộng rãi trong quá trình sản xuất HNO_3 dưới áp suất 0,35MPa. Khí thải có chứa 0,2% (thể tích) hỗn hợp NO và NO_2. Hiệu quả xử lý đạt trên 96%, tổng hàm lượng (NO + NO_2) trong khí đã xử lý không vượt quá 0,01% thể tích, NH_3 đạt 0,015% thể tích. Sơ đồ công nghệ của quá trình này được trình bày trên hình 6.2.



Hình 6.2. *Sơ đồ công nghệ của quá trình khử NO_x bằng amoniac*

1- thiết bị phản ứng; 2- máy trộn; 3- tuabin;

4- thiết bị bay hơi; 5- thiết bị lọc; 6,7- thiết bị truyền nhiệt.

Khí chứa NO_x ở 20-30^oC được cho vào thiết bị truyền nhiệt để nâng nhiệt độ lên đến 240-280^oC và được đưa vào máy trộn. Amoniac lỏng cho vào thiết bị sẽ bay hơi nhờ nước ngưng. Hơi amoniac tạo thành ở áp suất $(3,5\text{-}3,7)\times10^5$ Pa được lọc và đun nóng đến 120^oC rồi trộn với khí chứa NO_x đã được đun nóng theo tỉ lệ NH_3: NO_x = (1,2 ÷1,3): 1.

Hỗn hợp này được cho vào thiết bị phản ứng có chứa xúc tác nhôm-vanadi để tiến hành phản ứng khử NO_x bằng NH_3. Khí sau thiết bị phản ứng có nhiệt độ 300°C được cho qua tuabin để tận dụng một phần nhiệt rồi đưa qua thiết bị truyền nhiệt để đun nóng khí thải ban đầu. Sau quá trình truyền nhiệt, khí thải có nhiệt độ 150-170°C sẽ được thải trực tiếp vào khí quyển.

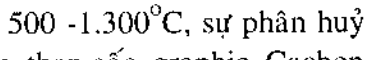
Quy trình này bảo đảm hiệu quả xử lý NO_x không thấp hơn 96%. Tổng nồng độ NO và NO_2 trong khí thải không quá 0,01% thể tích, NH_3 dưới 0,015% thể tích.

Để xử lý khí thải chứa 1 - 30% NO_x bằng NH_3, ta có thể sử dụng xúc tác zeolit. Quy trình đạt hiệu quả cao ở nhiệt độ 330 - 480°C.

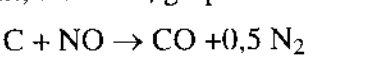
Quy trình xử lý khí thải chứa NO_x, không chứa bụi và SO_2 thường được tiến hành với lưu lượng $(3\div9).10^{-3}$ l/h, nhiệt độ trong thiết bị phản ứng 220-400°C và với tỉ lệ mol NH_3: NO_x trong khoảng 0,8÷1,3 tùy thuộc vào loại xúc tác. Xử lý khí thải NO_x chứa bụi và SO_2 cũng được tiến hành với lưu lượng thể tích như trên, nhiệt độ 350-400°C và tỉ lệ mol NH_3: NO_x = 0,8÷1,2. Xúc tác trong trường hợp thứ nhất là oxit sắt, đồng, vanadi, crôm phủ trên oxit nhôm. Còn ở trường hợp sau, chất mang được thay bằng oxit titan hoặc sử dụng xúc tác là các oxit kim loại quý hiếm.

6.2.3. Phân huỷ NO_x bằng chất khử dị thể

Ở nhiệt độ 500 -1.300°C, sự phân huỷ NO_x có thể diễn ra trên vật liệu rắn có chứa cacbon như than, than cốc, graphic. Cacbon đóng hai vai trò là xúc tác và nhiên liệu.



$$C + NO \rightarrow CO + 0{,}5\ N_2$$



$$CO + NO \rightarrow CO_2 + 0{,}5\ N_2$$

Hoạt tính của xúc tác này tồn tại trong thời gian ngắn. Vì vậy, để tăng độ phân huỷ NO_x, ta có thể cho thêm vào natri cacbonat. Khi nhiệt độ tăng, độ chuyển hóa và vận tốc quá trình chuyển hóa tăng. Ở nhiệt độ 800°C, độ chuyển hóa của NO_x khi dùng than cốc là 96% và ở 1000°C, hiệu suất đạt gần 100%.

6.2.4. Phân hủy NO_x bằng chất khử đồng thể và dị thể không có xúc tác

Phương pháp phân huỷ nhiệt NO_x trong khí thải của quá trình sản xuất axit oxalic có chứa 2-3% NO_x và 10-15% O_2 được tiến hành dựa trên chất khử là khí tự nhiên. Khí được đun nóng đến 400°C trong thiết bị truyền nhiệt (nhờ nhiệt lượng của khí sau xử lý), được cho vào thiết bị phản ứng cùng với khí tự nhiên trộn lẫn với không khí để đốt cháy nó. Trong thiết bị phản ứng, ở 1.000-1.100°C sẽ diễn ra quá trình phân huỷ NO_x thành các sản phẩm không độc. Khí nóng này đi qua buồng đốt phụ trợ ở 600°C rồi đi qua thiết bị truyền nhiệt để truyền nhiệt cho khí thải ban đầu. Khi đó, nhiệt độ khí thải hạ xuống còn khoảng 200°C, được thải ra ngoài nhờ quạt đẩy qua ống khói.

Thể tích thiết bị phản ứng (V, m^3) và mức độ phân huỷ NO_x (η, %) được tính theo công thức:

$$\eta = 38{,}75 + 0{,}055t \qquad (6.2)$$

$$V = \frac{KQC_{NO}}{100 \times G \times 22,4} \quad (6.3)$$

Ở đây Q- lưu lượng khí thải, m^3/h

C_{NO}- nồng độ NO trong khí thải, % thể tích

K- hệ số bằng 2,1÷2,2

G- vận tốc phân huỷ NO_x, $kmol/m^3.h$

$$G = 0,2805 + 0,66 \times 10^{-3}\, t \quad (6.4)$$

t - nhiệt độ, ^oC

Lưu lượng khí tự nhiên cần thiết Q_k được tính theo công thức

$$Q_k = \frac{K_1\left[Q_R C_R t_R - (QC + Q_{kk}C_{kk})t_v - Q_{NO}\Delta H_{NO}\right]}{q} \quad (6.5)$$

Ở đây Q, Q_{NO}, Q_{KK}-lưu lượng khí thải, oxit nitơ và không khí đi vào thiết bị phản ứng, m^3/h

Q_R- lưu lượng khí ra khỏi thiết bị phản ứng, m^3/h

C_R, C, C_{kk} - nhiệt dung riêng khí ra, khí vào, không khí, J/m^3

ΔH_{NO}- hiệu ứng nhiệt phản ứng phân huỷ NO, J/m^3

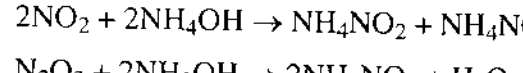
q- nhiệt trị khí tự nhiên, J/m^3

K_1- hệ số thất thoát nhiệt vào môi trường xung quanh (K_1 = 1,1÷1,2)

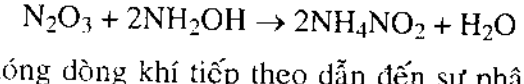
Khi xử lý một thể tích tương đối nhỏ khí thải có chứa NO_x, phương pháp phân hủy nhiệt độ cao NO_x bởi chất khử đồng thể có lợi về mặt kinh tế hơn so với phương pháp xúc tác và kiềm. Với nhiệt độ 1000°C trong cùng phản ứng, phương pháp này bảo đảm mức độ phân hủy NO_x trong khí thải còn 0,05 - 0,7%, sau khi phát tán vào khí quyển qua ống khói cao 50m, nồng độ NO_x trong môi trường xung quanh sẽ thỏa mãn nồng độ cho phép.

Để xử lý một thể tích lớn khí thải với nồng độ NO_x nhỏ, chất khử có thể dùng là khí amoniac. Điều này cho phép giảm đáng kể nhiệt độ của quá trình phân huỷ.

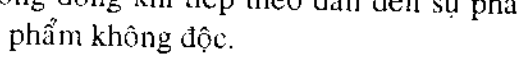
Ở nhiệt độ 30-40°C diễn ra các phản ứng tỏa nhiệt sau:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

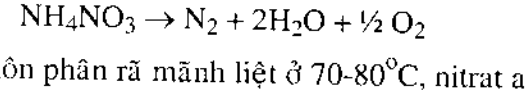


$$2NO_2 + 2NH_4OH \rightarrow NH_4NO_2 + NH_4NO_3 + H_2O$$

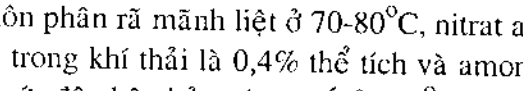


$$N_2O_3 + 2NH_2OH \rightarrow 2NH_4NO_2 + H_2O$$

Sự đun nóng dòng khí tiếp theo dẫn đến sự phân huỷ các aerosol nitrit và nitrat tạo thành các sản phẩm không độc.



$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

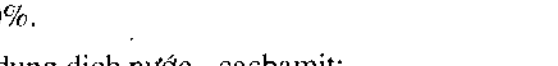


$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2 + 2H_2O + \tfrac{1}{2}O_2$$

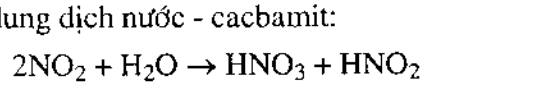
Nitric amôn phân rã mãnh liệt ở 70-80°C, nitrat amoni bị phân hủy ở 230-240°C. Nếu nồng độ NO_x trong khí thải là 0,4% thể tích và amonia được nhập vào với lượng lớn hơn lý thuyết thì mức độ phân hủy các muối ở 250°C là 98%, còn ở 300°C là 100%.

Sử dụng cacbamit ở dạng dung dịch với nước hoặc trong axit HNO_3, H_2PO_4, H_3PO_4 sẽ làm giảm nhiệt độ phân hủy. Tuy nhiên, vận tốc không lớn và hiệu quả làm sạch không quá 80%.

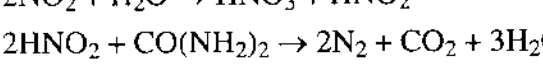
Sử dụng dung dịch nước - cacbamit:



$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

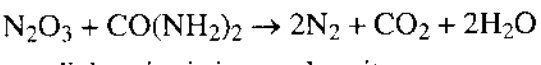


$$2HNO_2 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 3H_2O$$



$$N_2O_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

Sử dụng dung dịch axit nitric - cacbamit:

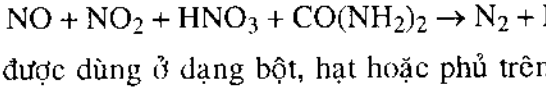


$$NO + NO_2 + HNO_3 + CO(NH_2)_2 \rightarrow N_2 + NH_4NO_3 + CO + H_2O$$

Cacbamit được dùng ở dạng bột, hạt hoặc phủ trên các chất mang xốp hay được ép cùng với nó. Hiệu quả xử lý NO_x có thể đạt đến hơn 85%.

6.3. XỬ LÍ SO_2 BẰNG XÚC TÁC

Ở nhiệt độ gần 140°C và tỉ lệ NO_2: $SO_2 \geq 2$: 1 sẽ diễn ra phản ứng sau:



$$SO_2 + H_2O + NO_2 \rightarrow NO + H_2SO_4$$

H_2SO_4 được hình thành ở thể hơi. Khí chứa hơi H_2SO_4 đi qua giai đoạn oxi hóa NO thành N_2O_3 bằng oxi của không khí, sau đó rửa khí có hơi H_2SO_4 và N_2O_3 bằng axit sunfuaric 80% và hoàn thành quá trình làm sạch khí đồng thời thu được hỗn hợp axit sunfuaric và nitric. Thổi không khí qua hỗn hợp này sẽ tách được NO_2 với sự hình thành H_2SO_4. Một phần NO_2 được dùng để xử lý khí, phần lớn còn lại tiếp xúc với nước để điều chế HNO_3. Khí thải chứa 0,3% SO_2, 0,01% SO_3, 0,06% NO_x, bảo đảm hiệu quả xử lý SO_2 là 95%, còn đối với NO_x là 75% với sản phẩm tạo thành là H_2SO_4 80% và HNO_3 50%.

SO_2 còn được oxi hóa thành SO_3 bằng oxi trong khí thải trong thiết bị phản ứng có vanadi làm xúc tác ở nhiệt độ 450°C. Khí sau chuyển hóa được làm nguội đến 230°C, rửa trong tháp hấp thụ bằng H_2SO_4. Sau khi thu hồi axit H_2SO_4 trong thiết bị lọc sợi, nó được thải vào khí quyển qua ống khói cao. Sản phẩm của quá trình làm sạch khí là H_2SO_4 80%.

6.4. XỬ LÍ CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ BẰNG XÚC TÁC

Phần lớn hơi độc hữu cơ được xử lý bằng phương pháp phân hủy có xúc tác.

Chất xúc tác thường được chế tạo từ đồng, crôm, coban, mangan, niken, platin, paladi và các kim loại khác.

- Xúc tác được phân biệt theo các dạng sau:

1. Xúc tác quý hiếm là các kim loại nhóm platin hoặc kim loại không quý được phủ lên các băng, lưới, dây may-xo hoặc các tấm kim loại không gỉ.

2. Xúc tác hỗn hợp bao gồm kim loại nhóm platin và oxit kim loại thường được phủ lên oxit nhôm, thép không rỉ hoặc các kim loại khác.

3. Xúc tác sành sứ là kim loại nhóm platin hoặc oxit kim loại phủ lên sành sứ ở dạng tổ ong hoặc lưới.

4. Xúc tác đổ đống được chế tạo ở dạng hạt hoặc viên thuốc hình dạng khác bằng oxit nhôm với lớp phủ bằng kim loại nhóm platin hoặc các oxit kim loại thường.

- Xúc tác có nhân kim loại có các ưu điểm so với các nhóm khác:

1. Chịu nhiệt và thời gian làm việc gần 1 năm.

2. Chịu mài mòn cao và chắc chắn.

3. Bề mặt lớn và khối lượng riêng đổ đống nhỏ.

4. Dễ phục hồi.

5. Trở lực nhỏ.

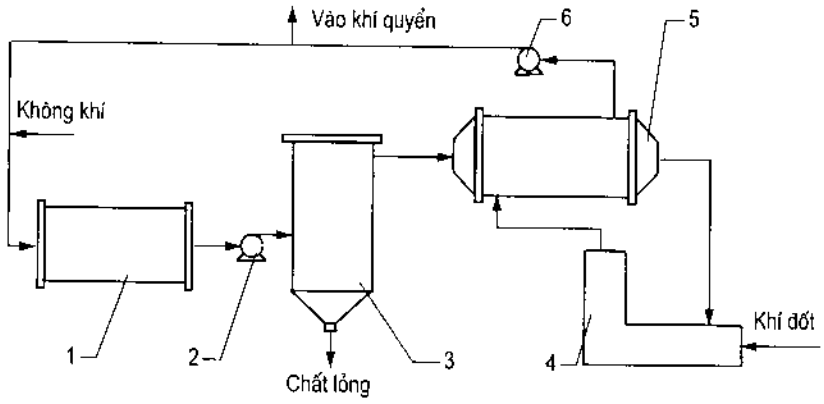
Do đó xúc tác nhóm platin được sử dụng rộng rãi để xử lý hơi dung môi, phenol và các chất độc hữu cơ khác.

- Xúc tác có nhân sành sứ đơn giản và rẻ hơn nhưng chịu nhiệt kém hơn.

- Xúc tác có hoạt tính mạnh hơn cả là platin và paladi.

- Xúc tác đổ đống thường có nhân là oxit nhôm hoạt hóa và có bề mặt lớn và bền nhiệt. Tuy nhiên nó có trở lực lớn, kém bền cơ học và do đó thời gian làm việc ngắn (có khi chỉ 3 tháng).

Sơ đồ hệ thống khử độc khí thải bằng xúc tác trong sản xuất keo được trình bày trên hình 6.3. Trong khí thải của sản xuất này (từ buồng sấy keo) có mặt các hơi dầu hỏa (100-1.000mg/m^3), spirit trắng (đến 200mg/m^3) và một số hợp chất hữu cơ.



Hình 6.3. *Sơ đồ hệ thống khử độc khí thải bằng xúc tác trong sản xuất keo*
1- buồng sấy; 2,6 - quạt; 3- máy tách lỏng; 4- lò đốt; 5- thiết bị phản ứng.

Khí thải từ máy sấy ở 80-200°C được đưa qua thiết bị tách lỏng để vào thiết bị để đun nóng sơ bộ (bằng nhiệt của khí chuyển hóa) đến 200-220°C, rồi tiếp tục đi vào thiết bị gia nhiệt để nâng nhiệt độ lên đến 250-327°C (nhờ nhiệt lượng của khói lò thu được do đốt nhiên liệu khí). Quá trình đốt cháy tạp chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O được tiến hành trong thiết bị phản ứng có xúc tác. Khí từ thiết bị phản ứng sẽ được đưa về máy sấy nhờ

quạt hút. Với mục đích bù đắp lượng oxi thất thoát và đưa nhiệt độ khí sạch đến mức tương ứng điều kiện sấy keo (120-170°C), khí thải được pha loãng bằng không khí trước khi đưa vào máy sấy. Phần khí sạch còn lại được thải vào môi trường. Nếu sử dụng xúc tác nhôm-platin, khả năng xử lý hoàn toàn có thể đạt được khi lưu lượng khí là 40.000l/h ở 290°C, 60.000l/h ở 350°C.

Xử lý bằng xúc tác các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh bao gồm oxi hóa hoặc hydro hóa chúng trên bề mặt xúc tác ở nhiệt độ cao. Oxi hóa xúc tác diễn ra bởi oxi với sự hình thành các hợp chất mà việc xử lý chúng dễ dàng hơn. Hydro hóa xúc tác các hợp chất hữu cơ của lưu luỳnh được ứng dụng khi phương pháp hấp thụ không cho phép xử lý hoàn toàn chúng. Hydro hóa xúc tác dựa trên sự tiếp xúc của hợp chất hữu cơ lưu huỳnh với hydro hoặc hơi nước ở nhiệt độ 300-350°C với xúc tác và tạo ra H_2S.

6.5. XỬ LÍ CO BẰNG XÚC TÁC

Oxi hóa xúc tác là phương pháp phù hợp nhất để xử lý CO trong khí thải. Tuy nhiên, khí thải còn chứa các cấu tử khác như: SO_2, NO_x, hơi hydrocacbon, bụi, CO_2, O_2, N_2, hơi nước. Các chất này có thể là chất độc đối với xúc tác.

Để oxi hóa CO, người ta dùng xúc tác mangan, đồng - crôm và xúc tác kim loại nhóm platin.

Phương pháp xúc tác đã được ứng dụng để xử lý khí thải với % thể tích như sau: CO - 2,3%; propylen 0,5%; propan 0,04%; oxi < 3,0%, còn lại là các khí trơ. Nhiệt độ phản ứng là 220-250°C, xúc tác dạng cầu chứa 0,2% platin phủ trên oxit nhôm. Hiệu quả xử lý đạt 98-99%.

CO là chất độc chủ yếu trong khí thải nhà máy luyện kim đen. Để xử lý khí thải các lò luyện kim đen, người ta ứng dụng xúc tác chứa 0,3% platin phủ lên oxit nhôm. Xúc tác này giữ được hoạt tính trong 8.000h và hiệu quả xử lý không dưới 70%, nhiệt độ phản ứng là 225°C, với lưu lượng 100.000 1/h.

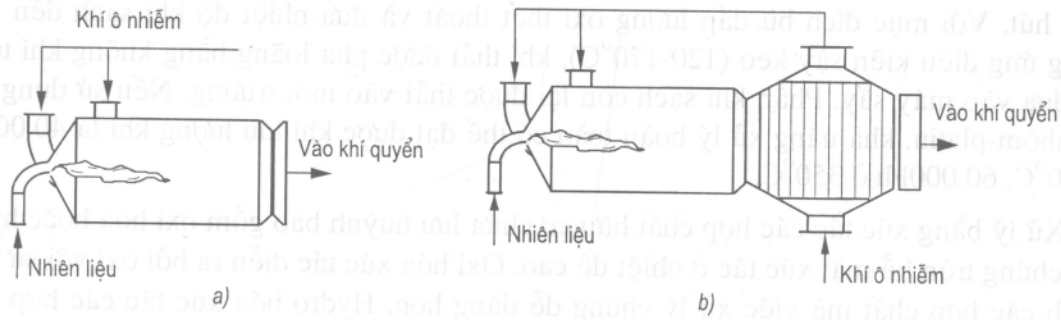
6.6. XỬ LÍ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỐT CHÁY TRỰC TIẾP

Bản chất của phương pháp đốt cháy trực tiếp là oxi hóa các cấu tử độc hại bằng oxi ở nhiệt độ cao (450-1.200°C). Phương pháp này được ứng dụng để loại bỏ khí và hơi có sản phẩm cháy ít độc hơn. Ưu điểm của phương pháp này là thiết bị đơn giản và có khả năng ứng dụng rộng rãi do thành phần khí thải ít ảnh hưởng đến hoạt động của thiết bị đốt. Phương pháp này được ứng dụng để xử lý khí thải trong các ngành sản xuất sơn, hóa chất, điện hóa, điện tử, hóa dầu, metanol...

Sơ đồ nguyên lý của thiết bị đốt khí thải được trình bày trên hình 6.4.

Kết cấu và thể tích của lò đốt phải bảo đảm thời gian lưu cần thiết để đốt cháy khí hoàn toàn hoặc đạt hiệu quả xử lý cho trước.

Thời gian lưu thường khoảng 0,1 ÷ 1,0 giây; nhiệt độ làm việc trong đa số trường hợp lớn hơn nhiệt độ tự bốc cháy từ 100°C ÷ 150°C.



Hình 6.4. *Sơ đồ thiết bị xử lý khí thải công nghiệp bằng nhiệt*
a- không tận dụng nhiệt; b- với thiết bị truyền nhiệt.

Nhiệt độ tự bốc cháy của một số chất thải phổ biến trong khí thải công nghiệp trong bảng 6.1.

Bảng 6.1. Nhiệt độ tự bốc cháy của một số chất ô nhiễm phổ biến trong khí thải công nghiệp

Tên chất	t^o tự bốc cháy	Tên chất	t^o tự bốc cháy
Amoniac	649	Metan	537
Axeton	538	Metanol	470
Benzen	597	Este metyl	350
Butadien	449	Nitro benzen	496
Butanol	367	Axit oleic	363
Vinylaxetat	426	Propan	468
Xianuahydro	538	Propylen	504
Glyxerin	393	Sunfua hydro	260
Diclo metan	640	Dibutylftalat	104
Diclo etylen	423	Dầu thông	253
Dầu hỏa	254	Styren	491
Crezol ($CH_3C_6H_4OH$)	559	Toluen	552
Xilen $C_6H_4(CH_3)_2$	496	Oxit cacbon phenol	725

Chương 7
SỰ PHÁT TÁN CHẤT THẢI VÀO KHÍ QUYỂN

Vấn đề bảo vệ khí quyển khỏi chất thải công nghiệp thường đạt được bằng việc ứng dụng đồng thời ba biện pháp: giảm tải lượng chất thải độc hại bằng cách hoàn thiện quá trình công nghệ, hoàn thiện thiết bị máy móc và tận dụng chất thải; làm sạch khí thải trong các thiết bị xử lý và phát tán phần chất ô nhiễm còn sót lại vào khí quyển qua ống khói cao.

Việc xử lý khí thải đạt đến nồng độ cho phép trong môi trường xung quanh thường bị hạn chế bởi điều kiện kỹ thuật và nếu thực hiện được về mặt kỹ thuật thì cũng sẽ vô cùng tốn kém về mặt kinh tế. Do đó, khí thải thường được xử lý đến nồng độ cho phép (được quy định bởi luật pháp) rồi được phát tán vào khí quyển qua ống khói cao.

7.1. PHÁT TÁN KHÍ THẢI VÀO KHÍ QUYỂN

Sự phát tán chất thải độc hại vào khí quyển là quá trình vật lý rất phức tạp. Trong quá trình này, gió và các hiện tượng trao đổi chất trong khí quyển cũng như các điều kiện khí hậu địa phương có ý nghĩa rất lớn.

Ngay sau khi thoát ra khỏi ống khói, khí thải chịu tác động của nhiều yếu tố như thành phần, tính chất và đặc tính của chính chất thải; chiều cao ống khói, hình dạng và kích thước cổ ống khói; vận tốc thải ở cổ ống khói; hướng và vận tốc gió; sự phân tầng nhiệt độ, mức độ chảy rối và các chỉ số trạng thái của khí quyển; mưa; nhiệt độ và độ ẩm của không khí. Dự đoán trạng thái của khí thải trong khí quyển là bài toán vô cùng phức tạp. Hơn nữa, việc giải nó càng khó hơn do khí quyển không ổn định và có thể thay đổi rất nhanh theo thời gian.

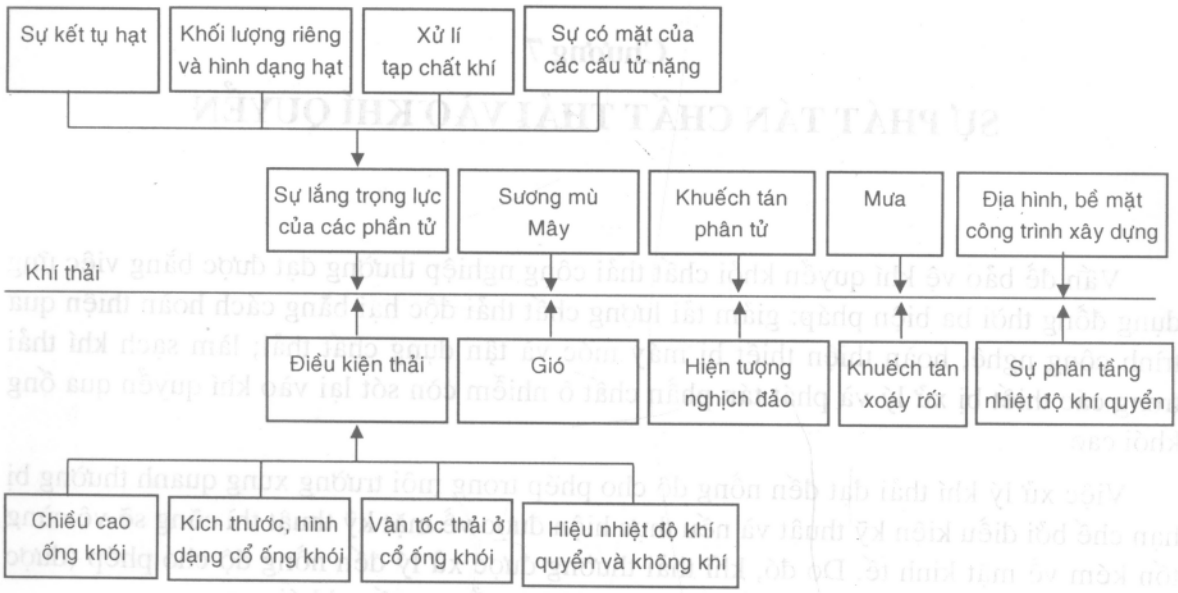
Sự phát tán khí thải phụ thuộc vào điều kiện khí quyển, hình dạng bên ngoài của luồng khí thải rất đa dạng (theo hướng gió và có chiều dài đến hàng chục kilômét), nhanh chóng lan tỏa vào hướng ngang và thẳng đứng, có dạng sóng nối đuôi nhau...

Các yếu tố ảnh hưởng đến trạng thái khí thải được trình bày trên hình 7.1.

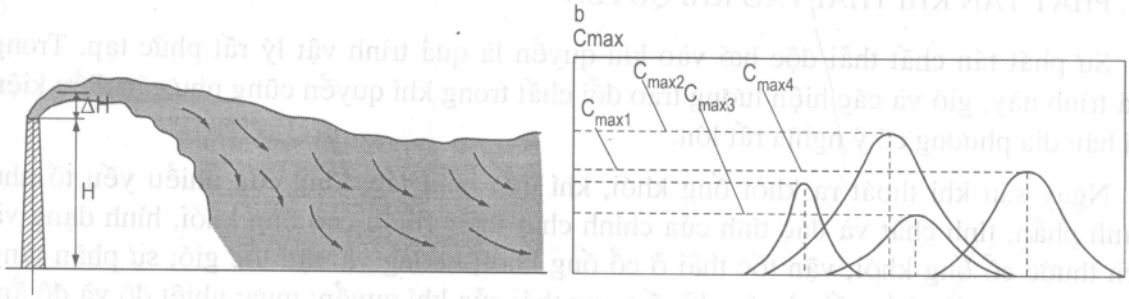
7.2. ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ KHÍ QUYỂN LÊN SỰ PHÁT TÁN

7.2.1. Gió

Gió là một trong các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến sự phát tán chất ô nhiễm. Khi vận tốc gió nhỏ, độ dựng cột khói (ΔH) tăng nhưng cột khói giữ cấu trúc dày đặc lâu hơn và khó lan truyền dưới tác động của chỉ một quá trình khuếch tán. Khi gió mạnh, ΔH giảm xuống gần bằng 0, luồng khói chịu sự tác động mạnh mẽ của khuếch tán khí quyển. (hình 7.2). Vận tốc gió nguy hiểm là vận tốc gió làm cho nồng độ chất ô nhiễm do một nguồn thải ra đạt giá trị cực đại tại mặt đất.



Hình 7.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự phát tán ô nhiễm trong không khí



Hình 7.2. Sự lan truyền ô nhiễm trong khí quyển

7.2.2. Mưa và sương mù

Mưa thúc đẩy quá trình loại bỏ chất ô nhiễm từ khí quyển. Tuy nhiên, mưa chuyển chất ô nhiễm từ khí quyển vào đất. Đặc biệt, khi lôi cuốn theo các chất ăn mòn hóa học, nước mưa sẽ phá huỷ dần các cơ sở hạ tầng trên mặt đất.

Sương mù dày đặc và kéo dài gây nên hiện tượng lắng đọng trong lớp khí quyển tại mặt đất. Đây là yếu tố khí tượng bất lợi vì chúng góp phần hình thành sự nghịch đảo nhiệt và có thể là nguyên nhân tạo thành khói mù - hỗn hợp sương mù tự nhiên với chất thải công nghiệp (bụi, hơi...). Vì vậy, tần số hình thành, mật độ và độ ổn định của sương mù ở một địa phương cần được phân tích cụ thể và cẩn thận trong việc thiết kế các công trình xử lý và thải khí.

7.2.3. Sự nghịch đảo nhiệt độ

Sự nghịch đảo nhiệt độ là một yếu tố khí tượng đặc biệt nguy hiểm. Bản chất của sự nghịch đảo nhiệt là nhiệt độ khí quyển không giảm theo độ cao như sự phân tầng nhiệt độ

bình thường mà ngược lại, không khí lạnh, dày đặc và nặng được giữ lại trên mặt đất. Khi đó, không khí chứa chất ô nhiễm chỉ thực hiện dao động nhỏ theo phương thẳng đứng và tồn tại trong khoảng cao độ từ 500 ÷ 600m. Hiện tượng này liên quan đến sự lắng đọng không khí, thường xuất hiện trên các nguồn nước lớn.

Nghịch đảo nhiệt độ luôn luôn nguy hiểm, mặc dầu mức độ nguy hiểm của chúng khác nhau. Sự nghịch đảo có thể triệt tiêu hoàn toàn sự phát tán ô nhiễm.

7.2.4. Yếu tố về địa hình

Ảnh hưởng của các yếu tố về địa hình cũng không kém phần quan trọng đối với quá trình phát tán chất ô nhiễm trong khí quyển. Đó là ảnh hưởng của các công trình, nhà cửa, cây cối hoặc đồi núi xung quanh nguồn thải. Khi không có sự nghịch đảo nhiệt và chế độ gió thuận lợi, địa hình không bằng phẳng là một yếu tố thuận lợi đối với quá trình phát tán chất ô nhiễm do nó thúc đẩy sự xoáy rối khí quyển theo phương thẳng đứng.

7.2.5. Chiều cao ống khói

Chiều cao ống khói H và độ dựng cột khói ΔH đóng vai trò quan trọng đối với sự phát tán chất thải.

Độ dựng cột khói ΔH phụ thuộc hiệu nhiệt độ khí thải và khí quyển, vận tốc khí thải ở đầu ra cổ ống khói ω_0 và vận tốc gió u.

Lực trọng trường làm giảm ΔH phụ thuộc vào khối lượng riêng của chất ô nhiễm. Nếu thải sol khí (aerosol), chiều cao nâng hạt phân tán còn phụ thuộc vào hình dạng của chúng. Hạt bông và kết tụ có dạng không đối xứng được nâng nhanh hơn các hạt gọn, có hình dáng tương tự hình cầu. Các hạt nhỏ thì kết tụ với nhau thành hạt lớn và dễ dàng lắng trong bán kính vài chục mét cách ống khói (ví dụ bụi xi măng).

Mỗi cấu tử có vận tốc lắng riêng và có nồng độ cực đại riêng trong lớp khí quyển sát mặt đất.

7.2.6. Sự ngưng tụ hơi

Sự ngưng tụ hơi thúc đẩy quá trình lắng, ngoài ra hơi có thể ngưng tụ thành hạt lỏng hoặc rắn. Ví dụ chì có trong khí thải của luyện kim màu, ở 300-400°C nó ở trạng thái hơi, khi làm nguội nó ngưng tụ nhanh thành hạt rắn.

7.3. PHƯƠNG TRÌNH PHÁT TÁN Ô NHIỄM

Hiệu quả phát tán đạt được nhờ các quá trình khuếch tán. Trong quá trình phát tán chất thải vào khí quyển, cơ chế khuếch tán phân tử chỉ đóng vai trò rất nhỏ, chủ yếu là khuếch tán chảy rối. Nó được tạo thành bởi hai yếu tố: vận động và nhiệt. Yếu tố vận động liên quan tới sự chuyển động của khối không khí lớn, không phụ thuộc vào sự phân bố nhiệt độ. Trong lớp khí quyển thấp, sự khuếch tán xuất hiện và được tăng cường nhờ địa hình không bằng phẳng hoặc các công trình nhân tạo. Khuếch tán nhiệt liên quan đến gradient nhiệt độ của không khí theo độ cao. Trong thực tế, sự phân tầng chảy rối được tạo thành bởi cả hai yếu tố nhiệt và chuyển động.

Theo sự phân bố nguồn trong dòng gió, dòng thải được chia ra làm 2 loại: nguồn thải cao và nguồn thải thấp.

Nguồn thải cao là nguồn điểm (ống khói), cao hơn 3,5 lần chiều cao công trình gần ống khói (H_n). Theo kinh nghiệm, ở độ cao này, có thể bỏ qua ảnh hưởng đến sự lan truyền chất ô nhiễm của các công trình xây dựng. Nếu chiều cao hiệu dụng của nguồn thải nằm trong khoảng $2{,}2H_n<H_e<3{,}5H_n$ thì sẽ xuất hiện vùng chuyển tiếp. Trong vùng này, sự phát tán chất độc hại chịu ảnh hưởng của xoáy rối khí quyển và xoáy rối do gió thổi qua mái nhà. Chiều cao hiệu dụng (H_e) là tổng chiều cao hình học (H) và độ dựng cột khói (ΔH) trên đầu ống thải dưới tác dụng hướng lên trên của động lực dòng chảy và lực nâng được sinh ra do chênh lệch khối lượng riêng giữa khí thải và khí quyển.

Nguồn thải thấp bóng rợp là các nguồn có chiều cao thải hiệu dụng thấp hơn vùng tuần hoàn, xuất hiện ở phía sau các công trình. Nguồn thải sẽ gây ô nhiễm cho vùng quẩn. Nồng độ chất ô nhiễm đạt cực đại trong vùng này. Phụ thuộc vào vận tốc gió, các nguồn thải nằm trong vùng quẩn có thể được chia thành nguồn cao và thấp.

Cho đến nay, vẫn đang tồn tại vài lý thuyết khuếch tán chảy rối trong khí quyển. Tuy nhiên, không có lý thuyết nào cho phép mô tả định lượng một cách chính xác quá trình phát tán.

Theo lý thuyết truyền khối, sự phát tán trong trường hợp tổng quát được mô tả bởi phương trình vi phân:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -u\frac{\partial C}{\partial x} - v\frac{\partial C}{\partial y} - \omega\frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D_y\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D_z\frac{\partial C}{\partial z}\right) \qquad (7.1)$$

Ở đây C - nồng độ chất ô nhiễm tại điểm có tọa độ (x,y,z)

τ - thời gian

u, v, ω - vận tốc gió theo hướng x, y, z

D_x, D_y, D_z - hệ số khuếch tán xoáy rối theo hướng trục x, y, z. Trục x hướng ngang theo hướng gió, trục y hướng ngang vuông góc với hướng gió, trục z hướng từ dưới lên trên.

$\frac{\partial C}{\partial \tau}$ - đạo hàm theo thời gian của nồng độ chất ô nhiễm ở điểm có tọa độ (x, y, z)

$\frac{\partial C}{\partial x}, \frac{\partial C}{\partial y}, \frac{\partial C}{\partial z}$ - gradien nồng độ chất ô nhiễm theo trục tọa độ x, y, z

Phương trình này biểu diễn cân bằng vật chất ở dạng vi phân. Việc ứng dụng nó gặp nhiều khó khăn.

Phương trình phát tán ô nhiễm rất khó giải, trong trường hợp giải được thì lời giải cũng không có giá trị thực tế vì các điều kiện phát tán luôn thay đổi, mà lời giải chỉ thích ứng với một điều kiện tức thời nào đó. Đối với các nhà kỹ thuật môi trường, họ chỉ cần phương pháp tính phát tán ô nhiễm có sự kết hợp giữa các tính chất đặc trưng của chất thải với trạng thái của khí quyển cho một địa phương cụ thể nào đó trong khoảng thời gian dài.

Một số phương pháp tính dựa trên cơ sở đơn giản hóa phương trình phát tán được trình bày sau đây. Các phương pháp này rất đơn giản cho việc sử dụng trong thực tế. Nó thu được do xử lý một lượng lớn các tài liệu tính toán và thực nghiệm. Vì vậy các phương pháp này được gọi là phương pháp thực nghiệm và sẽ được trình bày dưới đây.

7.3.1. Mô hình Berliand (Nga)

7.3.1.1. Tính phát tán ô nhiễm vào lớp khí quyển gần mặt đất cho nguồn cao

Nồng độ trong không khí xung quanh

Nồng độ tối đa của chất ô nhiễm C_{max}, (mg/m^3) từ một nguồn thải đơn độc trong điều kiện khí quyển bất lợi được xác định theo công thức

$$C_{max} = \frac{A.M.F.m.n}{H^2.\left(\sqrt[3]{V\Delta T}\right)} \qquad (7.2)$$

Ở đây, A - hệ số phụ thuộc sự phân bố nhiệt độ theo chiều cao khí quyển, được chọn cho điều kiện khí tượng nguy hiểm và xác định điều kiện phát tán thẳng đứng và theo phương ngang của chất độc hại trong khí quyển. Trong tính toán có thể nhận A = 200 – 240.

M - tải lượng ô nhiễm, g/s

H - chiều cao nguồn thải tính từ mặt đất, m

V - lưu lượng thể tích khí thải, m^3/s

ΔT - hiệu nhiệt độ khí thải T_k và khí quyển T_{kk}, ^{o}C. Nhiệt độ khí quyển, T_k, cần lấy cho tháng nóng nhất trong năm vào lúc 13h.

F - hệ số vô thứ nguyên tính đến vận tốc lắng chất ô nhiễm trong khí quyển. Đối với chất ô nhiễm ở thể khí: F = 1; đối với bụi:

* Nếu hiệu quả xử lý $\eta \geq 90\%$ F = 2
* Nếu hiệu quả xử lý $75 \leq \eta < 90\%$ F = 2,5
* Nếu hiệu quả xử lý $\eta \leq 75\%$ F = 3

m, n - các hệ số vô thứ nguyên tính đến điều kiện thoát khí thải từ cổ ống khói

m được xác định theo công thức sau:

$$m = (0{,}67 + 0{,}1\sqrt{f} + 0{,}34\sqrt[3]{f})^{-1} \quad \text{nếu } f<100 \qquad (7.3)$$

$$m = 1{,}47\sqrt[3]{f} \quad \text{nếu } f>100 \qquad (7.4)$$

Với

$$f = \frac{10^3\omega_0^2 D}{H^2\Delta T} \qquad (7.5)$$

ω_0 - vận tốc thoát khí từ cổ ống khói, m/s

D - đường kính cổ ống khói, m

n được xác định căn cứ trên vận tốc V_m như sau:

$$n = 1 \quad \text{nếu } V_m>2 \qquad (7.6)$$

$$n = 0{,}532V_m^2 - 2{,}13\,V_m + 3{,}13 \quad \text{nếu } 0{,}5<V_m<2 \qquad (7.7)$$

$$n = 4,4\ V_m \qquad \text{nếu} V_m < 0,5 \tag{7.8}$$

Với
$$V_m = 0,65\left(\sqrt[3]{\frac{V.\Delta T}{H}}\right) \tag{7.9}$$

Ngoài V_m, trong mô hình còn tính đến vận tốc gió nguy hiểm u_m là vận tốc gió mà khi đó nồng độ chất ô nhiễm ở lớp khí quyển gần mặt đất đạt giá trị lớn nhất và được xác định như sau:

$$u_m = 0,5 \text{nếu } V_m \le 0,5 \tag{7.10}$$

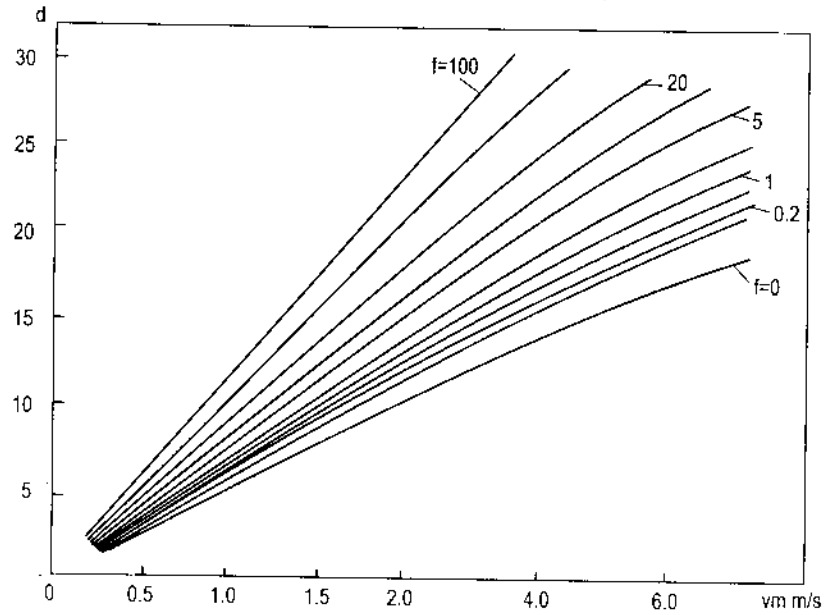
$$u_m = V_m \text{ nếu } 0,5 < V_m \le 2 \tag{7.11}$$

$$u_m = V_m\left(1 + 0,12\sqrt{f}\right) \text{nếu } V_m > 2 \tag{7.12}$$

Với vận tốc gió nguy hiểm u_m, nồng độ chất ô nhiễm đạt cực đại ở khoảng cách X_m so với chân ống khói được tính như sau:

$$X_m = dH \tag{7.13}$$

Ở đây, d - hệ số vô thứ nguyên, xác định theo u_m và f nhờ giản đồ trên hình 7.3.



Hình 7.3. *Sơ đồ xác định tham số d*

Nếu vận tốc gió khác vận tốc gió nguy hiểm, nồng độ chất ô nhiễm cực đại đạt được là:

$$(C_{max})_u = rC_{max} \tag{7.14}$$

Với r phụ thuộc tỉ lệ $\frac{u}{u_m}$ được xác định theo đồ thị hình 7.4.

Khi đó, nồng độ cực đại ở khoảng cách (cách ống khói):

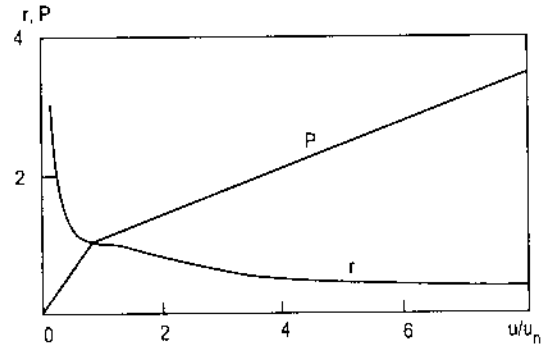
$$(X_m)_u = pX_m \tag{7.15}$$

p cũng được xác định trên đồ thị hình 7.4.

Sự phân bố nồng độ các chất ô nhiễm theo hướng gió ở các khoảng cách X khác nhau tính từ nguồn được xác định theo công thức:

$$C = S_1 C_m \qquad (7.16)$$

Với S_1 - đại lượng vô thứ nguyên được xác định theo tỉ lệ X/X_m theo đồ thị hình 7.5 hoặc theo bảng 7.1.



Hình 7.4. *Sơ đồ xác định đại lượng r và p*

Bảng 7.1. Bảng số xác định S_1

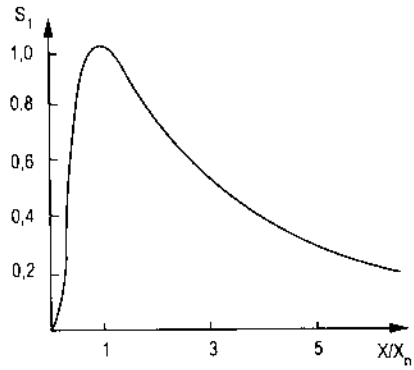
$\frac{X}{X_m}$	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,25	2,50
S_1	0,27	0,70	0,95	1,00	0,95	0,87	0,80	0,73	067	0,6
$\frac{X}{X_m}$	2,75	3,00	3,25	3,50	3,75	4,00	4,25	4,50	4,75	5,00
S_1	0,55	0,52	0,48	0,43	0,40	0,38	0,34	0,30	0,27	0,25

Nồng độ chất ô nhiễm trong lớp khí quyển sát mặt đất theo phương vuông góc chiều gió ở khoảng cách y được xác định theo công thức phụ thuộc tỷ lệ y/x.

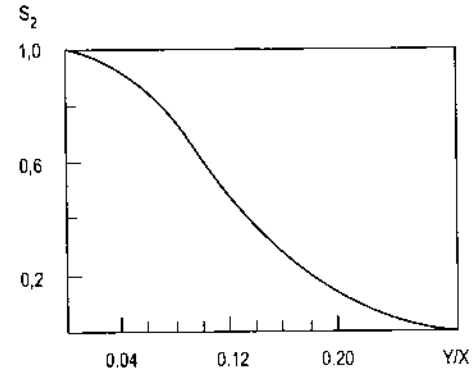
$$C_y = S_2 C \qquad (7.17)$$

Với C - nồng độ chất ô nhiễm tại trục hướng gió

S_2 - hệ số vô thứ nguyên xác định theo đồ thị hình 7.5.



Hình 7.5. *Đồ thị xác định đại lượng S_1*



Hình 7.6. *Đồ thị xác định đại lượng S_2*

Chiều cao ống khói

Đối với nguồn ô nhiễm đơn (một ống khói trong khu sản xuất) chiều cao ống khói tối thiểu bảo đảm nồng độ trong khí quyển sát mặt đất bằng giới hạn cho phép được xác định bằng công thức:

$$H = \sqrt{\frac{AMFmn}{C_{cp}\sqrt[3]{V.\Delta T}}} \quad (7.18)$$

Với C_{cp} - nồng độ cho phép trong môi trường xung quanh, mg/m^3

Các đại lượng m và n phụ thuộc H, vì vậy trong phép tính gần đúng lần đầu tiên cho mn = 1. Sau đó theo công thức tính H, tiếp theo tính f bằng công thức rồi xác định lại m,n chính xác hơn. Cuối cùng theo giá trị m, n tìm được ta xác định lại giá trị chính xác của H.

Nếu từ một ống khói thải ra nhiều chất ô nhiễm không có ảnh hưởng cộng thì từ chiều cao ống khói H được chọn theo giá trị lớn nhất khi tính cho từng chất ô nhiễm. Nếu tác động của chất thải từ ống khói có tính chất cộng thì trong công thức cần thay C_{cp} bằng $\left[\sum_{i=1}^{k}\left(C_{cpi}\right)^{-1}\right]^{-1}$, với k là số chất ô nhiễm.

Ngoài ra, chiều cao ống khói phải vượt chiều cao các công trình lân cận không dưới 2,5 lần.

Giới hạn thải các chất ô nhiễm vào khí quyển cho phép, khi đó nồng độ chất ô nhiễm ở lớp không khí gần mặt đất không vượt quá tiêu chuẩn cho phép C_{cp} được xác định theo công thức:

$$C_{cpt} = \frac{C_{cp}H^2\sqrt[3]{V.\Delta T}}{AFmn} \quad (7.19)$$

Các công thức nêu trên được tính trong trường hợp nồng độ phông C_{ph} của chất ô nhiễm bằng 0 nếu $C_{ph} \neq 0$ và $C_{ph} < C_{cp}$ thì trong các công thức phải thay $C_{cp} = (C_{cp} - C_{ph})$

Khi có nguồn ô nhiễm mới thì cần phải xác định mức độ xử lý cho nguồn ô nhiễm này để sao cho nồng độ trong môi trường xung quanh vẫn thỏa mãn tiêu chuẩn cho phép. Nếu nồng độ phông gần hoặc bằng giới hạn cho phép thì bất kì nguồn thải nào đều không được phép. Bởi vì hiệu quả xử lý 100% trong đại đa số các trường hợp đều không hiện thực (do hạn chế về mặt kinh tế và kĩ thuật). Trong các trường hợp này cách giải quyết đúng đắn nhất là giảm nồng độ phông bằng các biện pháp xử lý tại các nguồn ô nhiễm đang hoạt động hoặc phải chọn khu vực khác.

Chương trình tính toán chiều cao ống khói và nồng độ ô nhiễm trong không khí xung quanh (do phát tán) theo Berlian được lập trình bằng ngôn ngữ Pascal và trình bày trong phụ lục B.

Ví dụ, sử dụng chương trình này kết hợp với các thông số đầu vào nhiên liệu sử dụng là dầu DO 1%S, lượng tiêu hao nhiên liệu là 45 kg/h, lưu lượng khí thải 25 m^3/kg DO, nhiệt độ khí thải là 200°C từ máy phát điện dự phòng có công suất 500 kVA. Kết quả tính tải lượng ô nhiễm theo WHO được cho trong bảng 7.2.

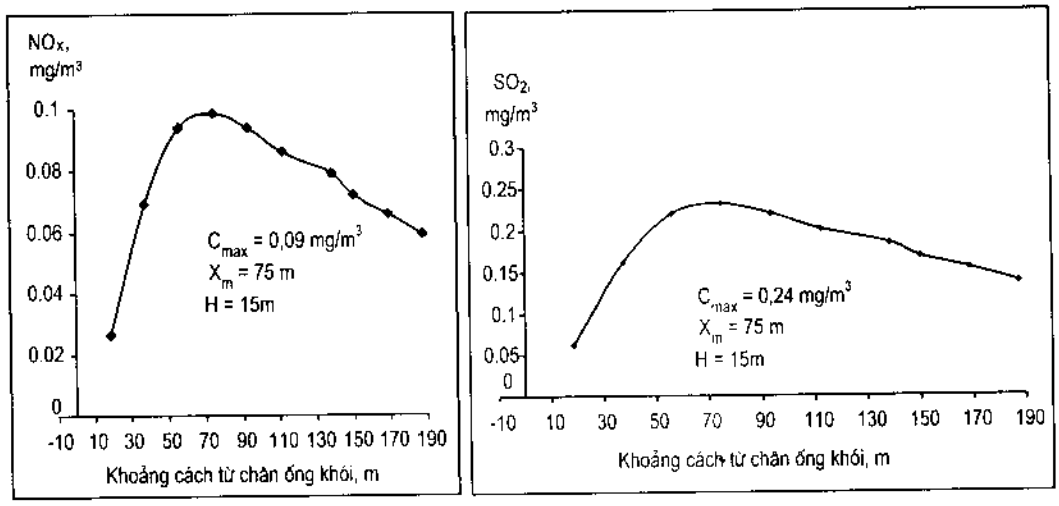
Bảng 7.2. Tải lượng ô nhiễm từ lò đốt dầu DO

Thông số	Hydrocacbon	SO_2	NO_x	CO	Andehyt
Hệ số tải lượng [kg/tấn dầu]	4,36	20S	8,5	0,64	0,48
Tải lượng, [g/h]	196,2	900	382,5	28,8	21,6
Nồng độ [mg/m^3]	174,4	800	340	25,6	19,2

[Nguồn: Tài liệu đánh giá nhanh của WHO với hàm lượng S trong dầu DO là 1%]

Khí thải do máy phát điện dự phòng có nồng độ SO_2 và NO_x vượt tiêu chuẩn thải nhưng do máy chỉ hoạt động khi mất điện nên việc áp dụng các biện pháp xử lý là không khả thi. Để khống chế nguồn ô nhiễm này, người ta thường áp dụng biện pháp phát tán khí thải qua ống khói cao.

Kết quả tính toán chiều cao ống khói là 15m. Biểu đồ phân bố nồng độ khí SO_2 và NO_x được thể hiện như sau:



Hình 7.7. *Biểu đồ phát tán chất ô nhiễm trong không khí*

Như vậy sau khi phát tán khí thải qua ống khói cao 15m thì nồng độ SO_2 và NO_x trong lớp khí quyển gần mặt đất đạt tiêu chuẩn chất lượng không khí xung quanh 5937 - 1995.

7.3.1.2. Tính phát tán ô nhiễm cho nguồn gồm nhiều ống khói

Nếu nguồn ô nhiễm không phải là một ống khói mà là cụm (gồm vài ống khói) có thể tính sự phát tán cho hai trường hợp:

1. Các ống khói được bố trí gần nhau và khoảng cách giữa các ống khói ngoài cùng không vượt quá 4 lần chiều cao ống khói trung bình. Trường hợp này có thể cho rằng các nguồn thải tập trung vào một điểm trung tâm, diện tích bố trí các nguồn.

Ngoài ra nếu khí thải phân bố đều cho các ống khói và ống khói có cùng chiều cao, cùng đường kính thì nồng độ tối đa tổng cộng của chất ô nhiễm trong lớp gần mặt đất có thể tính theo công thức:

$$C_{max} = \frac{AM'Fmn\sqrt[3]{\frac{N}{V'\Delta T}}}{H^2} \quad (7.20)$$

Với M' - tổng tải lượng ô nhiễm, g/s

V' - tổng lưu lượng thể tích khí thải, m^3/s

N - số nguồn thải (số ống khói)

Vận tốc gió nguy hiểm u_m trong trường hợp này được tính theo tham số

$$V_m = 0,65\sqrt[3]{\frac{V'\Delta T}{NH}} \quad (7.21)$$

2. Các nguồn thải không thể đưa vào một điểm. Đây là trường hợp tổng quát đặc trưng cho diện tích rộng. Việc tính C_{max} được tiến hành cho các tọa độ mạng lưới đặc trưng của tất cả mọi nguồn thải. Khối lượng tính toán rất lớn nên thuận lợi nhất là nhờ sự hỗ trợ của máy tính để tính toán.

7.3.1.3. Đối với nguồn thải đẳng nhiệt hoặc gia nhiệt yếu ($\Delta T<5^oC$)

$$C_{max} = \frac{A.M.F.n}{H^{4/3}}.K \quad (7.22)$$

A: hệ số có đơn vị $mg.m^{1/3}/g$ và có các đại lượng như trong công thức đối với nguồn thải nóng.

V_m được tính theo công thức: $V_m = 1,3.\frac{\omega.D}{H}$ (7.23)

K - Xác định theo công thức: $K = \frac{D}{8.V} = \frac{1}{7,1.\sqrt{\omega.V}}$ (7.24)

ở đây: V - lưu lượng khí thải, m^3/s;

D - đường kính cổ ống khói, m.

Vận tốc gió nguy hiểm tính như sau:

Nếu $V_m \le 0,5$ m/s $u_m = 0,5$ m/s (7.25)

Nếu $0,5 < V_m \le 2$ m/s $u_m = V_m$ (7.26)

Nếu $V_m > 2$ m/s $u_m = 2,2.V_m$ (7.27)

Còn hệ số vô thứ nguyên d được tính như sau:

Nếu $V_m \le 2$ $d = 11,4.V_m$ (7.28)

Nếu $V_m > 2$ $d = 16,1.\sqrt{V_m}$ (7.29)

Trên cơ sở tính toán và thực tế có thể rút ra một số kết luận sau:

1. Nồng độ chất ô nhiễm từ nguồn thải đơn trong lớp khí quyển gần mặt đất đạt giá trị cực đại trong điều kiện khí quyển thuận lợi ở điểm cách ống khói 12-20 lần chiều cao ống khói theo hướng gió.

2. Ống khói càng cao nồng độ cực đại càng nhỏ, nồng độ chất ô nhiễm trong lớp không khí gần mặt đất càng nhỏ.

3. Càng cách xa ống khói nồng độ chất ô nhiễm càng nhỏ. Ở khoảng cách đủ xa, nồng độ chất ô nhiễm tiến đến 0.

Như vậy, nhờ các công thức phát tán, ta có thể xác định được vùng nào có nồng độ cao hơn tiêu chuẩn, vùng nào thấp hơn. Tăng chiều cao ống khói là biện pháp làm nồng độ chất ô nhiễm tại mặt đất giảm thấp hơn tiêu chuẩn cho phép.

7.3.1.4. Sự phát tán chất ô nhiễm từ nguồn thải thấp

Nguồn thải thấp được chia ra làm 2 nhóm:

Nhóm I: các nguồn thấp, khí thải thoát từ đáy đi lên trên với vận tốc xác định.

Nhóm II: các nguồn thấp, khí thải thoát ra từ nó không có hướng lên trên.

Trong phát tán chất độc hại từ nguồn nhóm I có 2 chế độ cần xem xét:

Chế độ thứ 1: có dòng gió chuyển động với vận tốc vùng > 0,5 m/s

Chế độ thứ 2: vận tốc gió vùng < 0,5 m/s

Nếu xem quá trình khuếch tán từ nguồn điểm bố trí ở độ cao H cách mặt đất thì ta có công thức xác định nồng độ trong lớp khí quyển ở các điểm cách xa nguồn (r) và ở độ cao Z cách mặt đất như sau:

$$C = \frac{M}{4.\pi.A}.\left[\frac{1}{\sqrt{(Z-H)^2 + r^2}} + \frac{1}{\sqrt{(Z+H)^2 + r^2}}\right] \qquad (7.30)$$

Nồng độ trên mặt đất (Z = 0):

$$C = \frac{M}{2.\pi A\sqrt{H^2 + r^2}} \qquad (7.31)$$

M- tải lượng chất ô nhiễm, mg/s

A - hệ số truyền khối xoáy rối, m^2/s. Trong tính toán, A được nhận giá trị nhỏ nhất bằng 0,05 m^2/s, giá trị nhỏ hơn trong thực tế khó xảy ra.

Theo công thức này, ta có thể tính nồng độ cực đại chất ô nhiễm gây ra do nguồn nhóm II trong điều kiện khí quyển bất lợi. Bởi vì nồng độ gần nguồn không thể lớn hơn tại nguồn C_0, nên công thức trên đúng đối với các điểm có bán kính R_0 cách nguồn. R_0 được xác định từ điều kiện $C \leq C_0$.

Tính phát tán chất độc hại từ nguồn thấp bóng rợp

Nồng độ cực đại được xác định theo công thức:

$$C_{max} = \frac{K.M}{v.H_n^{\ 2}} \qquad (7.32)$$

Với: M - tải lượng chất độc hại, mg/s;

v - vận tốc gió ở độ cao 10m, m/s;

H_n - chiều cao nhà, m;

K - hệ số phụ thuộc độ dựng cột khói, phụ thuộc tỷ lệ kích thước nhà xưởng.

K xác định như sau:

$$K = K_h . K_l \tag{7.33}$$

Với K_h - hệ số phụ thuộc độ dựng cột khói trên nhà xưởng.

K_l - hệ số phụ thuộc tỷ lệ kích thước nhà xưởng (l/H_n).

$$K_h = 2,05.e^{-0,61.\overline{h_c}^2} \tag{7.34}$$

trong đó:

$\overline{h_c}$ - độ dựng cột khói hữu ích trên nhà xưởng;

$$\overline{h_c} = \frac{h_l - H_n + \Delta h}{H_n} \tag{7.35}$$

h_l- chiều cao ống khói từ mặt đất, m; Δh: độ dựng cột khói, m

Công thức này không chỉ tính độ cao ống khói mà còn tính độ dựng cột khói do lực quán tính sinh ra do dòng khí thải chuyển động lên trên với vận tốc ω.

Bởi vì nhiệt độ khí thông thoáng thải vào khí quyển thường không khác nhiệt độ môi trường xung quanh nên để đơn giản hóa việc tính toán có thể bỏ qua lực nâng do chênh lệch nhiệt độ, khi đó ta có:

$$\Delta h = \frac{\alpha.D.\omega}{\varphi.v} \tag{7.36}$$

Với D: đường kính cổ ống khói, m;

ω: vận tốc khí thoát ra từ ống khói theo hướng lên trên, m/s;

φ: hệ số vận tốc dòng gió, phụ thuộc chiều cao ống khói trên nhà xưởng.

$\overline{h} = \frac{h_l - H_n}{H_n}$	0	0,25	0,5	0,75	1,0	1,2
φ	0,8	1,0	1,1	1,2	1,4	1,4

Ghi chú: *đối với nhà bố trí giữa và đối với các nhà rộng có cùng chiều cao φ = 1,2; đối với nhà nằm trong vùng không khí động đứng trước nhà hoặc trong vùng quẩn φ = 0,6.*

α - hệ số tính đến sự xoáy rối của khí quyển, xác định bằng thực nghiệm. Trong khoảng vận tốc gió từ 2 ÷ 5 m/s giá trị thực nghiệm α có thể biểu diễn bởi công thức sau với độ chính xác cao:

$$\alpha = 2,3 - 0,4\frac{v}{v_0} \tag{7.37}$$

Vì v_0 = 2 m/s, nên $\alpha = 2,3 - 0,2.v$ (7.38)

Như vậy:

$$\overline{h_e} = \frac{h_l - H_n}{H_n} + \frac{\alpha.D.\omega}{\varphi.v.H_n} = \overline{h} + \frac{\alpha.\overline{D}.\omega}{\varphi.v} \tag{7.39}$$

$$\overline{h} = \frac{h_1 - H_n}{H_n} \tag{7.40}$$

$$\overline{D} = \frac{D}{H_n} \tag{7.41}$$

Nếu v < 2 m/s:

$$\overline{h_e} = \overline{h} + \frac{1,9.\overline{D}.\omega}{\varphi.v} \tag{7.42}$$

Nếu 2 < v < 5 m/s:

$$\overline{h_e} = \overline{h} + \frac{(2,3 - 0,2).\overline{D}.\omega}{\varphi.v} = \overline{h} - \frac{0,2.\overline{D}.\omega}{\varphi} + \frac{2,3.\overline{D}.\omega}{\varphi.v} = \overline{h'} + \frac{2,3.\overline{D}.\omega}{\varphi.v} \tag{7.43}$$

Với

$$\overline{h'} = \overline{h} - \frac{0,2.\overline{D}.\omega}{\varphi} \tag{7.44}$$

Kết hợp các công thức ta có:

Nếu v < 2 m/s:

$$C_{max} = \frac{2,05.M.K_1.e^{-0,61\left(\overline{h} + \frac{1,9.\overline{D}.\omega}{\varphi.v}\right)^2}}{H_n^{\,2}.v} \tag{7.45}$$

Lấy đạo hàm phương trình theo v, cho nó bằng 0, giải phương trình theo v ta thu được công thức tính vận tốc gió nguy hiểm:

$$v_m = \frac{3,8.D.\omega}{\varphi.H_n}.\frac{1}{\sqrt{\overline{h}^2 + 3,3} - \overline{h}} = \frac{3,8.D.\omega}{\varphi.H_n}.B\left(\overline{h}\right) \tag{7.46}$$

$$B\left(\overline{h}\right) = \frac{1}{\sqrt{\overline{h}^2 + 3,3} - \overline{h}} \tag{7.47}$$

Nếu theo công thức, vận tốc gió nguy hiểm lớn hơn 2 m/s thì nồng độ cực đại và vận tốc gió nguy hiểm sẽ tính theo công thức:

$$C_{max} = \frac{2,05.M.K_1.e^{-0,61\left(\overline{h'} + \frac{2,3.\overline{D}.\omega}{\varphi.v}\right)^2}}{H_n^{\,2}.v} \tag{7.48}$$

$$v_m = \frac{4,6.D.\omega}{\varphi.H_n}.\frac{1}{\sqrt{\overline{h'}^2 + 3,3} - \overline{h'}} = \frac{4,6.D.\omega}{\varphi.H_n}.B\left(\overline{h'}\right) \tag{7.49}$$

$$B\left(\overline{h'}\right) = \frac{1}{\sqrt{\overline{h'}^2 + 3,3} - \overline{h'}} \tag{7.50}$$

Nếu vận tốc gió v = 2 m/s thì kết quả tính theo các công thức trên là như nhau.

Thay biểu thức vận tốc gió nguy hiểm vào công thức, ta có:

$$C_{max} = \frac{a.M.\varphi.E.K_1}{D.\omega.\omega_n} \tag{7.51}$$

Nếu v < 2 m/s a = 2,05/3,8 = 0,54

Nếu v > 2 m/s a = 2,05/4,6 = 0,45

E - hệ số phụ thuộc $\bar{h}$ nếu v < 2 m/s và phụ thuộc $\bar{h}'$ nếu v > 2 m/s

$$E = \frac{\sqrt{\bar{h}^2 + 3,3} - \bar{h}}{e^{0,15\left(\sqrt{\bar{h}^2+3,3}-\bar{h}\right)^2}} \qquad (7.52)$$

Các giá trị B($\bar{h}$), B($\bar{h}'$), E($\bar{h}$), E($\bar{h}'$) được cho trong bảng sau:

Bảng 7.3. Bảng giá trị các hệ số B và E

$\bar{h}$ hoặc $\bar{h}'$	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,1	1,2
B	0,55	0,57	0,58	0,62	0,65	0,68	0,72	0,77	0,81	0,85	0,89	0,93	0,97	1,02
E	1,11	1,04	1,00	0,88	0,78	0,68	0,59	0,51	0,44	0,37	0,31	0,26	0,22	0,18

Các hệ số K_{IT}, K_{IF} tính đến sự thay đổi nồng độ cực đại trong lớp khí quyển sát mặt đất phụ thuộc vào chiều dài tương đối của nhà xưởng:

l/H_n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K_{IT}	1,2	1,3	1,15	2,0	0,8	0,65	0,5	0,35	0,28	0,23
K_{IF}	-	0,9	1,0	1,15	1,3	1,45	1,65	1,8	2,1	2,2

Ví dụ: Kết quả tính vận tốc gió nguy hiểm cho trường hợp thải chất độc hại qua ống khói trên nhà xưởng cao H_n = 10 m với các chiều cao ống khói, đường kính và vận tốc thoát khí theo hướng thẳng đứng khác nhau trình bày trong bảng:

H_n	D	$\bar{h}$	ω	φ	v_m
10	1	0,5	8	1,1	1,99
10	0,5	0,5	8	1,1	1,00
10	0,6	0,2	16	1,0	2,43
10	0,3	0,3	16	1,0	1,19
10	0,2	0,2	6	1,0	0,28
10	0,15	0,2	6	1,0	0,21

7.3.2. Mô hình Gaussian

Một số giả thiết khi lập mô hình:

- Lượng thải chất ô nhiễm do nguồn thải ra là hằng số theo thời gian
- Tốc độ gió không đổi theo thời gian và theo độ cao vệt khói
- Trong vệt khói không bổ sung thêm ô nhiễm, cũng như không xét đến trường hợp chất ô nhiễm giảm đi do phản ứng hóa hợp chuyển thành chất khác.
- Địa hình bằng phẳng không có vật cản.

Nồng độ chất ô nhiễm

Với các điều kiện gần đúng này và phương trình vi phân mô tả quá trình phát tán ta có phương trình tính nồng độ chất ô nhiễm ở toạ độ (x, y, z) như sau:

$$C_{(x,y,z)} = \frac{M}{2\pi u\sigma_y\sigma_z}.\left(\exp\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right).\left\{\left(\exp\frac{-(H-z)^2}{2\tau_z^2}\right)+\left(\exp\frac{-(H+z)^2}{2\tau_z^2}\right)\right\} \quad (7.53)$$

Phương trình tính nồng độ chất ô nhiễm ở toạ độ (x, 0, 0):

$$C_{(x)} = \frac{M}{\pi u\sigma_y\sigma_z}.\exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad (7.54)$$

trong đó: $C_{(x,y,z)}$ - nồng độ chất ô nhiễm tại điểm có tọa độ (x,y,z), mg/m^3

$C_{(x)}$ - nồng độ chất ô nhiễm tại các điểm trên trục x, y = z= 0, mg/m^3

x - khoảng cách tới nguồn thải theo phương x, phương gió thổi, m

y - khoảng cách từ điểm tính trên mặt ngang theo chiều vuông góc với trục vệt khói, cách tim vệt khói, m

z - chiều cao điểm tính toán, m

M - lượng thải chất ô nhiễm từ nguồn thải (miệng ống khói...), mg/s

u - tốc độ gió trung bình ở chiều cao hiệu quả của ống khói, m/s

H - chiều cao hiệu quả của ống khói, m:

$$H = H_{hh} + \Delta h \quad (7.55)$$

trong đó: H_{hh}- chiều cao hình học của ống khói, m.

Δh- độ nâng cao ống khói, m.

σ_y- hệ số khuếch tán của khí quyển theo phương ngang y, m.

σ_z- hệ số khuếch tán của khí quyển theo phương đứng z, m

Tính hệ số phát tán σ_y, σ_z

Hệ số phát tán phụ thuộc vào độ ổn định của khí quyển. Phân loại độ ổn định khí quyển theo Turner như sau.

Phân cấp ổn định của khí quyển theo Turner

Tốc độ gió trên mặt đất (m/s) (1)	Ban ngày theo nắng chiếu			Ban đêm theo độ mây (5)	
	Mạnh (2)	Trung bình (3)	Yếu (4)	Nhiều mây, độ mây ≥ 4/8	Ít mây, độ mây ≤ 3/8
< 2	A	A - B	B	E	F
2 - 3	A - B	B	C	E	F
3 - 5	B	B - C	C	D	E
5 - 6	C	C - D	D	D	D
> 6	D	D	D	D	D

Ghi chú:

(1) Là tốc độ gió ở độ cao 10m so với mặt đất

(2)Nắng mùa hè, khi mặt trời có góc cao lớn hơn 60°

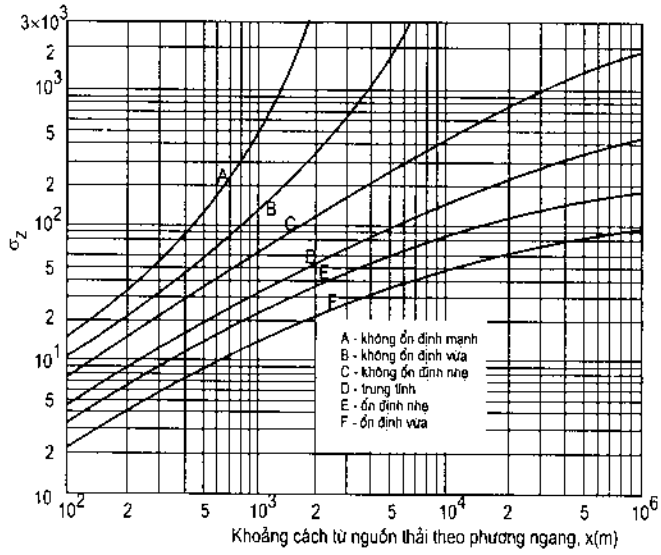
(3) Nắng mùa hè, khi bầu trời có một số mảng mây và trời trong sáng, khi mặt trời có góc cao $30 - 60^o$

(4) Đặc trưng là buổi chiều mùa thu hay ngày mùa hè có mây, hoặc mùa hè trong sáng, mặt trời có góc cao $15 \div 35^o$

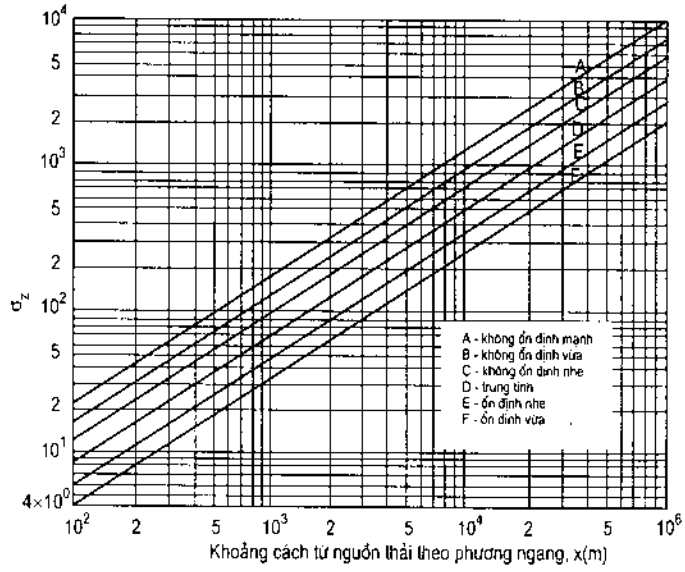
(5) Độ mây được xác định bằng mức mây che phủ bầu trời.

Các phương pháp xác định hệ số phát tán trình bày lần lượt ở sau đây

Xác định các hệ số phát tán bằng đồ thị :



Hình 7.8. *Đồ thị xác định hệ số phát tán σ_z*



Hình 7.9. *Đồ thị xác định hệ số phát tán σ_y*

Công thức Martin:

$$\sigma_y = a.x^{0,894} \tag{7.56}$$

$$\sigma_z = c.x^d + f \tag{7.57}$$

Bảng 7.4. Các hệ số a, c, d, f của công thức Martin

Cấp ổn định khí quyển	a	x≤ 1 km			x > 1 km		
		c	D	F	c	d	F
A	213	440,8	1,941	9,27	459,7	2,094	-9,6
B	156	106,6	1,941	3,3	108,2	1,098	2,0
C	104	61,0	0,911	0,0	61,0	0,911	0,0
D	68	33,2	0,725	-1,7	44,5	0,516	-13,0
E	50,5	22,8	0,678	-1,3	55,4	0,305	-34,0
F	34	14,35	0,740	-0,35	62,6	0,180	-48,6

Bảng 7.5. Bảng tính hệ số phát tán theo công thức Martin

Khoảng cách x (km)	Cấp ổn định khí quyển và hệ số σ_y theo cấp ổn định khí quyển						Cấp ổn định khí quyển và hệ số theo σ_z					
	A	B	C	D	E	F	A	B	C	D	E	F
0,2	51	37	25	16	12	8	29	20	14	9	6	4
0,4	94	69	46	30	22	15	84	40	26	15	11	7
0,6	135	99	66	43	32	22	173	63	38	21	15	9
0,8	174	128	85	56	41	28	295	86	50	27	18	12
1	213	156	104	68	50	34	450	110	61	31	22	14
2	396	290	193	126	94	63	1953	234	115	51	34	22
4	736	539	359	235	174	117		498	216	78	51	32
8	1367	1001	667	436	324	218		1063	406	117	70	42
16	2540	1860	1240	811	602	405		2274	763	173	95	55
20	3101	2271	1514	990	735	495		2904	934	196	104	59

Tính độ nâng cao ống khói:

- Công thức của Davidson W.F (1949):

$$\Delta h = D\left(\frac{\omega}{u}\right)^{1.4}\left(1 + \frac{\Delta T}{T_k}\right) \tag{7.58}$$

trong đó: Δh - độ nâng cao ống khói, m

D - đường kính miệng ống khói, m

Ω - vận tốc luồng khói tại miệng ống khói, m/s

T_k - nhiệt độ của khói, ^oK

ΔT - độ chênh nhiệt độ khói thải và không khí chung quanh, ^oK

- Công thức Holland (1953):

$$\Delta h = \frac{1.5\omega D + 4.1\times 10^{-5} Q_h}{u} \tag{7.59}$$

trong đó: Q_h - cường độ nhiệt của luồng khói thải ra môi trường xung quanh, cal/s

$Q_h = C_p \times L \times \rho \times \Delta T$

C_p - tỉ nhiệt đẳng áp của khói, cal/kg.^oC

L - lưu lượng khói thải, m/s

ΔT - độ chênh nhiệt độ khói thải và không khí xung quanh, ^oK

- Công thức Holland cho mô hình Gauss:

$$\Delta h = \frac{\omega D}{u}\left(1.5 + 2.68\times 10^{-3} PD\frac{\Delta T}{T_k}\right) \tag{7.60}$$

trong đó: P - áp suất khí quyển, mbar (1 atm = 1013mbar)

Hệ số hiệu chỉnh: khi độ ổn định là: A và B 1.1-1.2

khi độ ổn định là: C, E, F 0.8-0.9

khi độ ổn định là: D 1

Xác định nồng độ cực đại trên mặt đất:

Nồng độ cực đại trên mặt đất phụ thuộc vào các yếu tố:

* Độ ổn định khí quyển

* Vận tốc gió

Dựa vào phương trình:

$$C_{(x)} = \frac{M}{\pi u \sigma_y \sigma_z}.\exp\left(\frac{-H^2}{2\sigma_z^2}\right) \tag{7.61}$$

Lấy đạo hàm 2 vế theo x, giả thiết $\sigma_y / \sigma_z = \text{const}$,

$$\frac{\delta C}{\delta x} = 0 \tag{7.62}$$

Kết quả:

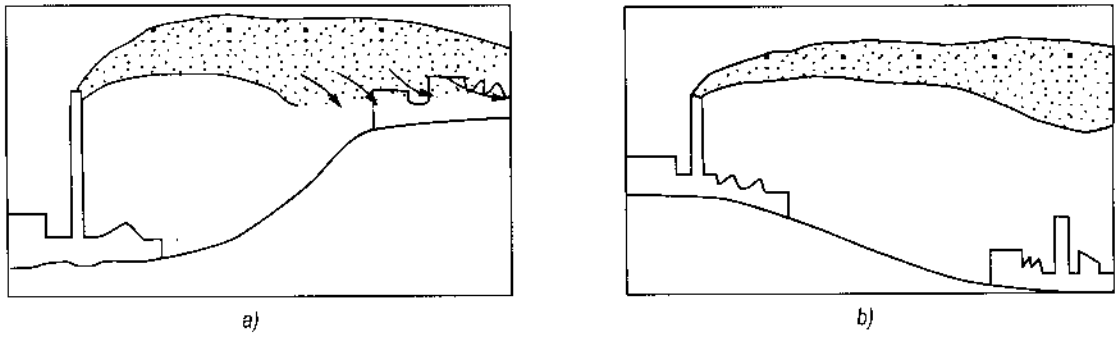
$$\sigma_z(C_{max}) = \frac{H}{\sqrt{2}} \tag{7.63}$$

$$C_{max} = \frac{0.1171M}{u\sigma_y\sigma_z} \tag{7.64}$$

7.4. SỰ BỐ TRÍ NGUỒN THẢI VÀ ĐỐI TƯỢNG CẦN BẢO VỆ

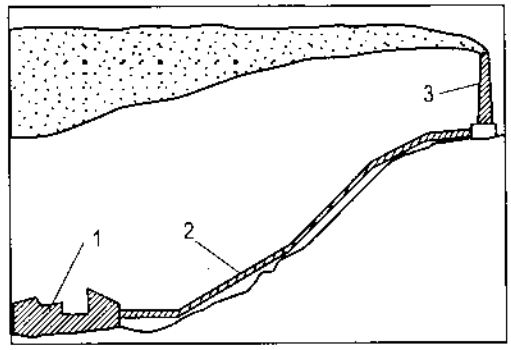
Sự bố trí tương quan nguồn thải và đối tượng cần bảo vệ phải được đánh giá theo chiều thẳng đứng và chiều ngang. Các phương án bố trí thích hợp và không thích hợp được trình bày trên hình 7.10. Cả 2 phương án này đều thường gặp trong thực tế. Trường

hợp hình a cần phải chọn giải pháp sao cho khả năng trùng lặp vùng có nồng độ chất thải tối đa với vùng dân cư sinh sống đạt tối thiểu. Giải pháp không phải là một và để xác định nó phải phân tích toàn bộ các điều kiện địa hình và khí hậu của địa phương.



Hình 7.10. *Sự bố trí nguồn thải thích hợp và không thích hợp*

Trong một số trường hợp địa hình tự nhiên có thể được sử dụng để tăng cường sự phát tán chất thải còn sót lại (hình 7.11).



Hình 7.11. *Sử dụng địa hình để tăng cường sự phát tán*

Chương 8

MỘT SỐ HỆ THỐNG XỬ LÝ KHÍ THẢI ĐƠN GIẢN ĐÃ ĐƯỢC ÁP DỤNG TRONG THỰC TẾ

8.1. XỬ LÝ KHÍ THẢI LÒ HƠI

Lò hơi là nguồn cung cấp nhiệt cho các thiết bị công nghệ qua môi chất dẫn nhiệt là hơi nước. Bản thân lò hơi được cấp nhiệt bằng các loại nhiên liệu khác nhau nhưng phổ biến nhất hiện nay là dầu FO.

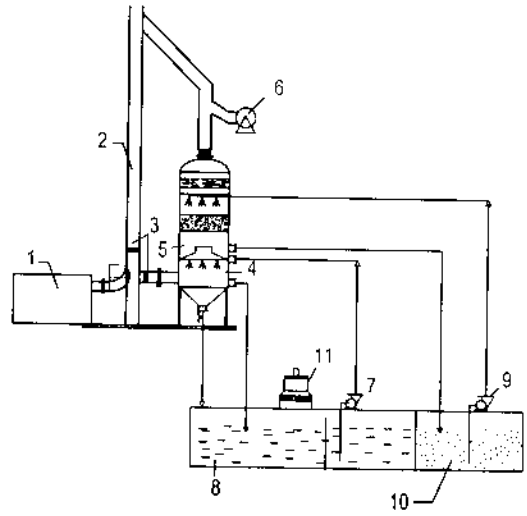
Khí thải lò hơi do đốt dầu FO (3% S) chứa các thành phần ô nhiễm như SO_x, NO_x, CO khói và tro bụi. Thành phần và chỉ tiêu ô nhiễm được cho trong bảng 8.1.

Bảng 8.1. Thành phần khí thải lò hơi

STT	Thành phần	Đơn vị	Kết quả
1	Nhiệt độ	^oC	140 - 200
2	Bụi	mg/m^3	500 - 1000
3	SO_2	mg/m^3	700 - 5.000
4	NO_x	mg/m^3	400 - 700
5	CO	mg/m^3	50 - 100

[Nguồn: sổ tay hướng dẫn Xử lý khói thải lò hơi - Sở KHCN & MT TPHCM]

Bảng 8.1 cho thấy khí thải lò hơi bị ô nhiễm chính bởi khí SO_2, NO_x, bụi và nhiệt (luôn vượt tiêu chuẩn quy định). Nhưng trong thực tế hiện nay các công ty đã thực hiện các giải pháp tăng cường hiệu quả đốt để tiết kiệm nhiên liệu đồng thời cũng làm giảm các chỉ số NO_x, bụi phần còn lại SO_2 (luôn vượt tiêu chuẩn) và nhiệt độ dòng thải vẫn cần phải có các giải pháp công nghệ xử lý. Một trong các công nghệ thường được áp dụng như sau:



***Hình 8.1.** Hệ thống xử lý khí thải lò hơi*

1. lò hơi; 2. ống khói; 3. van ống khói; 4. ngăn giải nhiệt; 5. ngăn hấp thụ; 6. quạt; 7. bơm nước giải nhiệt; 8. bể chứa nước giải nhiệt; 9. bơm hóa chất; 10. bể chứa hóa chất; 11. tháp giải nhiệt.

Thuyết minh:

Khí thải từ lò hơi đốt dầu FO có chỉ tiêu SO_2 vượt tiêu chuẩn quy định và cần phải xử lý.

Dòng khí thải được tách từ ống khói đưa qua tháp xử lý. Tháp xử lý gồm 2 ngăn: Ngăn làm nguội khí thải và ngăn hấp thu SO_2.

Trong ngăn làm nguội, khí thải có nhiệt độ khoảng 200°C tiếp xúc với các giọt nước, tạo ra nhờ vòi phun và bơm nước. Nhiệt từ dòng khí sẽ truyền cho chất lỏng nên nhiệt độ dòng khí giảm xuống đến khoảng 60°C còn nước nóng lên đến 50°C. Nước nóng được làm nguội bằng tháp giải nhiệt và tuần hoàn về ngăn làm nguội khí thải. Nước bù đắp cho phần bay hơi được bổ sung liên tục vào bể chứa.

Dòng khí sau khi được làm nguội đi qua ngăn hấp thu. Tại đây khí SO_2 tiếp xúc với dung dịch kiềm nên được trung hòa và dòng khí trở lại ống khói có nồng độ SO_2 đạt tiêu chuẩn quy định. Quạt được lắp ở sau tháp xử lý để bù đắp trở lực của tháp và tránh sự ăn mòn do dòng khí axít. Dung dịch kiềm được tưới lên bề mặt vật liệu đệm nhằm tạo diện tích tiếp xúc lớn với dòng khí, đảm bảo hiệu suất xử lý cao. Vật liệu đệm là vòng gốm sứ. Dung dịch hấp thụ thường là NaOH, Na_2CO_3 ... và được điều chỉnh theo chỉ số pH: dung dịch ban đầu có pH khoảng 11-12, khi pH giảm đến < 5 thì bổ sung thêm hóa chất.

Trong quá trình xử lý, bụi cũng được tách ra cuốn theo dòng nước, tích lũy trên mặt nước trong các bể chứa và phải được tách ra hàng ngày.

Hiệu quả xử lý đối với SO_2 trong các công trình thực tế luôn > 90%, khí thải sau xử lý đạt tiêu chuẩn quy định. Điển hình như trường hợp của công ty Myung Shung Vina, công ty y trang Rooshing được trình bày như bảng dưới đây:

Bảng 8.1. Một số thông số khí thải lò hơi của các công ty thực tế

STT	Chỉ tiêu	Trước xử lý		Sau xử lý	
		Myung Shung Vina	Rooshing	Myung Shung Vina	Rooshing
1	Nhiệt độ dòng thải °C	141,2	162,3	63,5	43,3
2	Nồng độ NO_x,mg/m^3	268	646	374	449
3	Nồng độ SO_2,mg/m^3	1464	1642	273	3,50
4	Nồng độ CO,mg/m^3	55.5	355	113	4,50
5	Nồng độ bụi,mg/m^3	226	312	56.5	80

(Nguồn: Trung tâm quan trắc & KTMT Tỉnh Đồng Nai, Khoa Môi trường - Trường ĐH BK TP. Hồ Chí Minh).

8.2. XỬ LÝ KHÍ THẢI LÒ NẤU ĐÚC KIM LOẠI

Ngoài giá trị to lớn về kinh tế, ngành nấu đúc kim loại còn mang ý nghĩa to lớn về mặt môi trường trong xu hướng phát triển tái chế chất thải mà cụ thể là tái chế kim loại thải.

Nguyên liệu đầu vào của ngành nấu đúc kim loại bao gồm chì từ bình acquy phế thải, nhôm, đồng, gang từ tôn, vỏ lon bia, nước ngọt, vỏ thiết bị... Nhiên liệu được sử dụng để đúc kim loại là than củi, than đá, dầu DO, dầu nhớt phế thải...

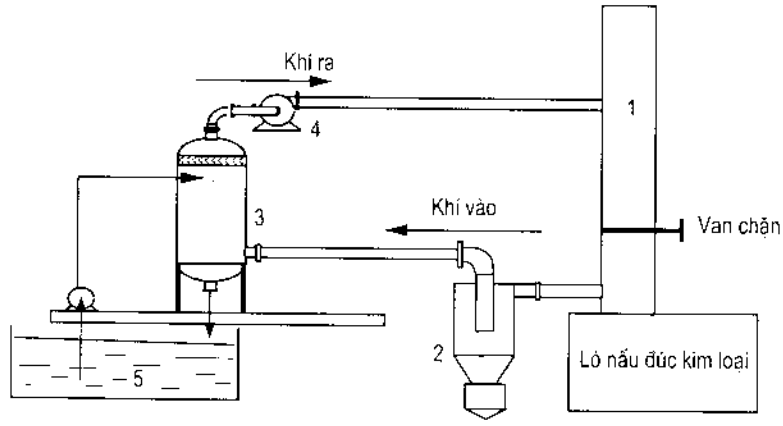
Khí thải từ lò nấu đúc kim loại phát sinh do nguyên liệu lẫn nhiều tạp chất, do sử dụng các chất trợ dung không hợp lý, do khói thải của nhiên liệu đốt... chứa bụi, các oxit kim loại, các khí axit và các chất hữu cơ bay hơi với hàm lượng cao, thường không được thu gom và phát tán tự nhiên qua nắp lò. Do đó đã gây ô nhiễm nặng nề cho các khu vực sản xuất và dân cư xung quanh. Kết quả kiểm tra chất lượng không khí khu vực gần lò nấu đúc kim loại được cho trong bảng 8.2.

Bảng 8.2. Kết quả chất lượng không khí một số khu vực gần lò đúc kim loại

STT	Thành phần	Đơn vị	Khu vực gần lò nấu chì	Khu vực xưởng đúc gang	Khu vực gần lò nấu nhôm	TCVN 5937-1995
1	Bụi	mg/m^3	0,48	0.42	0.46	0.30
2	SO_2	mg/m^3	0,842	0.756	0.936	0.50
3	NO_2	mg/m^3	0.537	0.543	0.542	0.40
4	CO	mg/m^3	12.3	14.5	14.1	40

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Từ các số liệu khảo sát cho thấy, nồng độ bụi vượt tiêu chuẩn cho phép ở hầu hết các vị trí đo từ 1,1÷1,6 lần, nồng độ SO_2 cao hơn tiêu chuẩn từ 1,12÷1,81 lần, NO_2 cũng vượt tiêu chuẩn từ 1,32÷1,37 lần. Vì vậy, khí thải lò đúc cần được thu gom, xử lý và thải bỏ an toàn bên cạnh việc cải tiến công nghệ và nguyên - nhiên liệu sản xuất. Quy trình công nghệ xử lý đề xuất như sau:



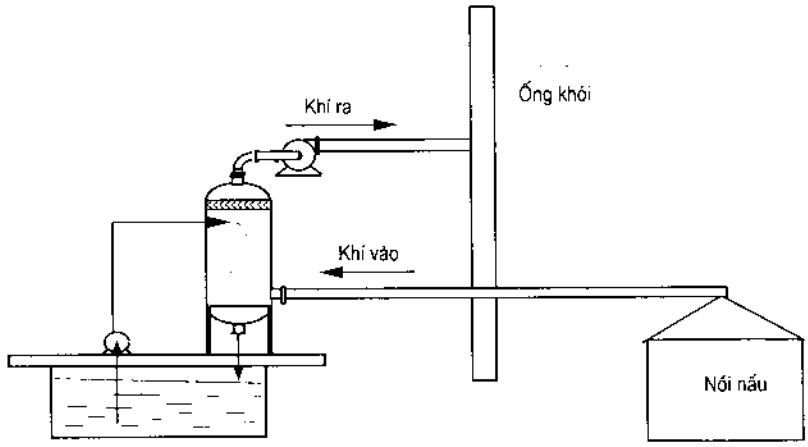
Hình 8.2. *Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý khí thải lò nấu đúc kim loại*
1. ống khói; 2. Xiclon; 3. tháp hấp thu; 4. quạt hút; 5. hồ chứa; 6. bơm.

Đầu tiên, khí thải được cho vào xyclon để tách bụi, nhờ lực li tâm. Sau đó, khí thải được đưa qua tháp hấp thu để xử lý các khí axit, đồng thời có tác dụng lọc rửa bụi mịn.

Trong tháp hấp thu, khói thải và dung dịch hấp thu tiếp xúc ngược dòng. Ở đây, các khí axit sẽ hoà tan vào dung dịch kiềm, phản ứng với hoá chất trong đó và nhờ đó, tách ra khỏi khí thải. Dung dịch sau khi hấp thu được dẫn vào bể chứa, tuần hoàn và bổ sung kiềm theo giá trị pH của nước.

8.3. XỬ LÝ KHÍ THẢI LÒ NẤU NƯỚC TƯƠNG

Khí thải từ lò nấu nước tương chứa các khí axit HCl và một số chất hữu cơ... do đó, được xử lý bằng cách hấp thu bởi dung dịch kiềm. Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý khí thải lò nấu nước tương như sau:



Hình 8.3. *Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý khí thải lò nấu nước tương*

8.4. XỬ LÝ KHÍ THẢI NHÀ MÁY CÁN LUYỆN CAO SU

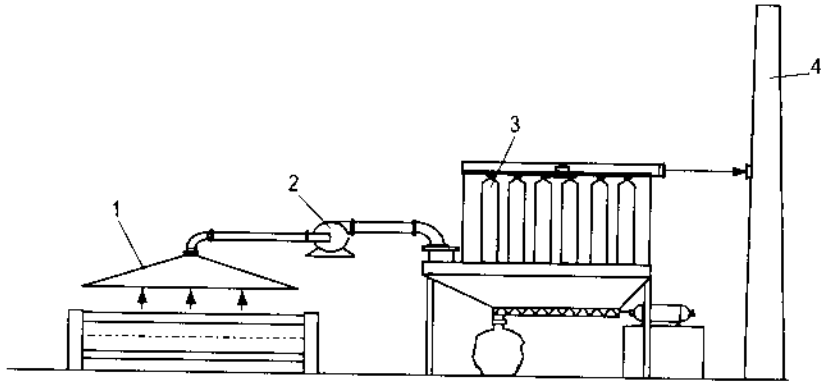
Vấn đề ô nhiễm trong quá trình chế biến các sản phẩm cao su xuất phát từ máy cán luyện cao su, giai đoạn đổ phụ gia lên keo trên khe trục cán và khu vực chứa nguyên liệu ở giai đoạn chất, lấy nguyên liệu trong đó bụi phát sinh nhiều nhất tại máy cán. Thành phần ô nhiễm chủ yếu là bụi hóa chất, phụ gia và mùi hôi đặc trưng. Bụi này rất mịn nên dễ phát tán gây ô nhiễm không khí khu vực sản xuất.

Trong cán luyện cao su, độc hại nhất là nhóm bụi chứa amiăng gặp trong các cơ sở cán keo làm bố thắng, kế đến là bụi chì gặp trong các cơ sở cán keo làm tấm cao su chì chống tia X, các loại keo có chất độn bột đất chứa oxyt silic, oxut kẽm, oxyt magiê, hay canxi cacbonat oxyt cũng độc hại. Khảo sát thực tế cho thấy nồng độ bụi trong không khí tại các cơ sở cán keo lên tới 5,3 - 18,3mg/m^3. Yêu cầu cần phải có hệ thống xử lý bụi để đảm bảo các tiêu chuẩn về an toàn môi trường, an toàn lao động cho các nhà máy.

Hiện nay có rất nhiều thiết bị xử lý bụi, tùy theo điều kiện của mỗi đơn vị sản xuất có thể chọn một trong các thiết bị sau:

- Cụm xyclon đơn hoặc cyclone tổ hợp
- Thiết bị lọc bụi dạng tay áo
- Thiết bị khử bụi có dạng túi gấp

Quy trình xử lý bụi với thiết bị lọc tay áo hoạt động như sau:



Hình 8.4. *Sơ đồ công nghệ xử lý khí thải máy cán luyện cao su*
1. chụp hút; 2. quạt; 3. thiết bị lọc tay áo; 4. ống khói.

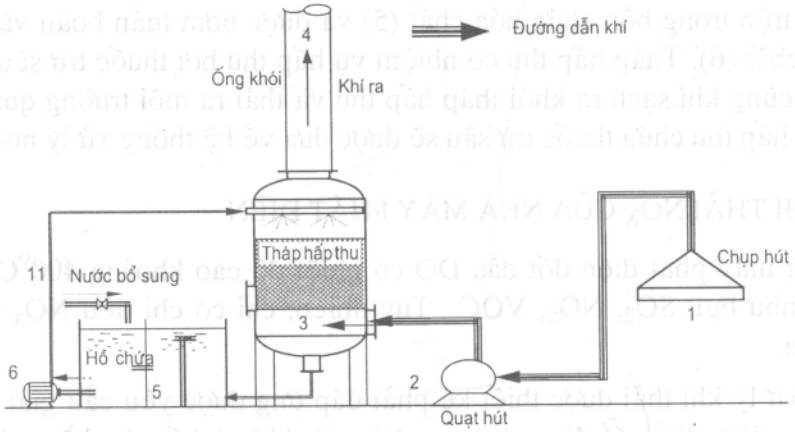
Khí thải qua chụp hút (1) đặt trên máy cán luyện cao su nhờ quạt hút (2) đưa vào hệ thống xử lý. Thiết bị xử lý được áp dụng là thiết bị lọc tay áo (3). Các hạt bụi được giữ lại trong túi vải, còn khí sạch đi xuyên qua vải lọc và thoát ra ngoài. Theo thời gian, lượng bụi được tích tụ lại trong vải làm tăng trở lực và giảm lưu lượng khí qua vải. Khi đó, vải phải được phục hồi, bằng cách giũ bụi theo định kỳ. Bụi rơi xuống đáy thiết bị và được thu vào túi chứa. Khí sạch được thải ra ngoài qua ống khói (4) cao. Do nhiệt độ khí thải thấp nên vải lọc được sử dụng chỉ là vải thô thông dụng. Hiệu quả lọc bụi của túi vải rất cao và hiệu quả chung phụ thuộc vào khả năng hút khí của quạt.

Ngoài ra, đối với khu vực kho chứa liệu cũng như sàn nhà và máy móc thiết bị cũng cần phải đầu tư thiết bị hút bụi và các họng chờ.

8.5. XỬ LÝ KHÍ THẢI TỪ MÁY DẬP NHÔM

Hơi khí thải phát sinh từ máy dập nhôm chứa bụi kim loại, các khí axit và hơi dầu khoáng ở nhiệt độ khoảng $70^{o}C$.

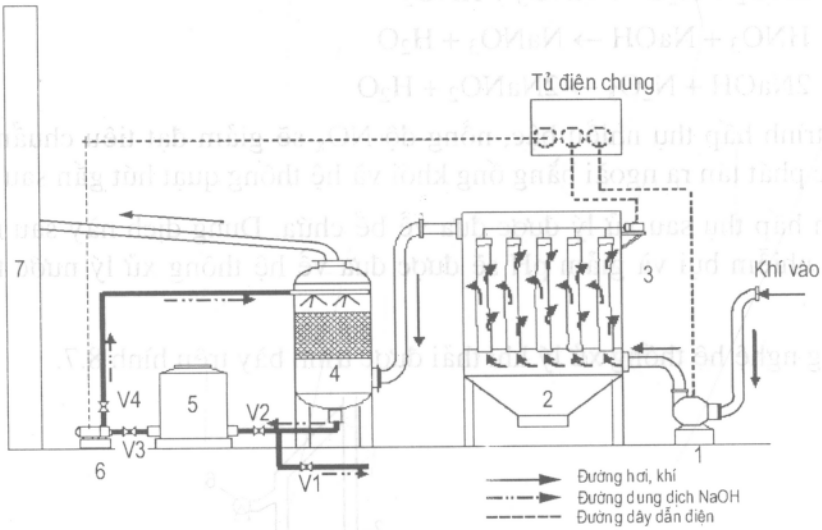
Hơi khí thải được hút bởi hệ thống chụp hút, đường ống và quạt hút (2). Khí thải được đẩy vào tháp hấp thu (3). Trong tháp hấp thu có chứa vật liệu đệm để tăng cường diện tích bề mặt tiếp xúc. Các thành phần khí thải sau khi đi vào tháp sẽ bị hấp thu bởi nước và được thải ra ngoài khí quyển qua ống khói (4). Nước bẩn sau khi ra khỏi tháp hấp thụ được lắng và tuần hoàn trở lại tháp hấp thu. Trong quá trình vận hành, một lượng nước sẽ bị hao hụt và do đó cần được bổ sung thường xuyên.



Hình 8.5. Sơ đồ quy trình công nghệ hệ thống xử lý khí thải máy dập nhôm

8.6. XỬ LÝ KHÍ THẢI SẢN XUẤT THUỐC TRỪ SÂU

Các chất ô nhiễm đặc trưng trong khí thải thông thoáng khu vực phối trộn nguyên vật liệu trong sản xuất thuốc trừ sâu bao gồm: bụi, mùi hôi, dung môi. Do đó, hệ thống xử lý phải đảm bảo được yêu cầu xử lý bụi và các hơi dung môi. Bụi sẽ được xử lý bằng thiết bị lọc bụi tay áo, còn hơi dung môi sẽ được hấp thụ bằng dung dịch kiềm.



Hình 8.6. Sơ đồ quy trình công nghệ xử lý khí thải nhà máy sản xuất thuốc trừ sâu

1. quạt hút; 2. lọc tay áo; 3. mô tơ rung bụi; 4. tháp hấp thu;
5. bồn dung dịch NaOH 2%; 6. bơm hoá chất; 7. ống khói.

Khí thải từ quá trình sản xuất thuốc trừ sâu được hút bằng quạt hút (1) vào thiết bị lọc tay áo (2). Thiết bị lọc tay áo được trang bị 1 mô tơ rung bụi (3), các túi lọc tay áo và túi đựng bụi bên dưới đáy của thiết bị. Thiết bị lọc tay áo có nhiệm vụ tách các hạt bụi ra khỏi dòng khí thải. Sau đó, khí thải tiếp tục đi vào tháp hấp thu (4). Tháp hấp thu được trang bị vật liệu tiếp xúc và ống phun dung dịch. Dung dịch hấp thu là dung dịch NaOH

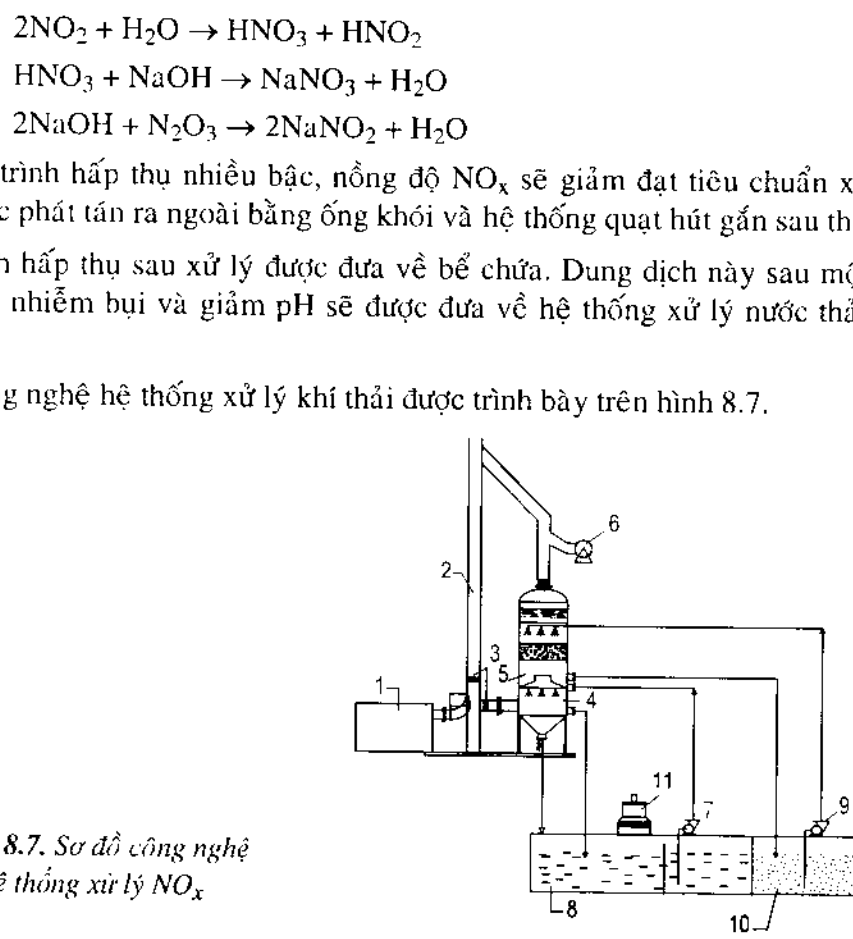
2%, được pha trộn trong bồn chứa hóa chất (5) và được bơm tuần hoàn vào tháp hấp thu nhờ bơm hóa chất (6). Tháp hấp thu có nhiệm vụ hấp thu hơi thuốc trừ sâu có trong dòng khí thải. Cuối cùng khí sạch ra khỏi tháp hấp thu và thải ra môi trường qua ống khói cao (7). Dung dịch hấp thu chứa thuốc trừ sâu sẽ được đưa về hệ thống xử lý nước thải.

8.7. XỬ LÝ KHÍ THẢI NO_X CỦA NHÀ MÁY PHÁT ĐIỆN

Khí thải từ máy phát điện đốt dầu DO có nhiệt độ cao khoảng 400°C và có một số chất ô nhiễm như bụi, SO_2, NO_x, VOC... Tuy nhiên, chỉ có chỉ tiêu NO_x = 1300 mg/m^3 vượt tiêu chuẩn.

Hệ thống xử lý khí thải được thiết kế phải đáp ứng được yêu cầu giải nhiệt và xử lý được NO_x trong dòng thải. Ở đây, phương pháp rửa khí và hấp thu bằng dung dịch kiềm trong tháp đệm được áp dụng để giải quyết hai vấn đề trên.

Khí thải từ ống khói của máy phát điện được dẫn vào tháp hấp thu bằng hệ thống ống dẫn khí với động lực từ quạt hút đặt sau tháp. Khí thải được làm nguội trong phần dưới của tháp bằng cách cho tiếp xúc với chất lỏng. Tại đây, ngoài việc làm nguội khí thải, phần lớn bụi sẽ được tách loại và một phần NO_x sẽ được hấp thu. Sau đó, khí thải tiếp tục được hấp thụ NO_x trong lớp vật liệu đệm, được tưới bằng dung dịch kiềm. Dung dịch hấp thụ sử dụng là NaOH. Phản ứng hấp thụ như sau:



$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

$$HNO_3 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

$$2NaOH + N_2O_3 \rightarrow 2NaNO_2 + H_2O$$

Qua quá trình hấp thụ nhiều bậc, nồng độ NO_x sẽ giảm đạt tiêu chuẩn xả thải. Khí sau xử lý được phát tán ra ngoài bằng ống khói và hệ thống quạt hút gắn sau tháp.

Dung dịch hấp thụ sau xử lý được đưa về bể chứa. Dung dịch này sau một thời gian sử dụng sẽ bị nhiễm bụi và giảm pH sẽ được đưa về hệ thống xử lý nước thải tập trung của công ty.

Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý khí thải được trình bày trên hình 8.7.

Hình 8.7. *Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý NO_x*

Phần B. XỬ LÝ NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP

Chương 9

CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN VỀ NƯỚC

Nước đóng vai trò quan trọng trong nhiều quá trình diễn ra trong tự nhiên và trong cuộc sống của con người. Trong công nghiệp, người ta sử dụng nước làm nguyên liệu, năng lượng, dung môi, chất tải nhiệt, vận chuyển nguyên vật liệu.v.v...

9.1. TÀI NGUYÊN NƯỚC

Tổng lượng nước tự nhiên trên trái đất là 1.386 triệu km^3. Trong đó, 97,5% là nước mặn, nước ngọt chỉ chiếm 35 triệu km^3. Tuy nhiên, nhu cầu sử dụng nước trên thế giới là 3.900 triệu km^3, lớn hơn rất nhiều so với lượng nước ngọt hiện có.

Tùy theo độ khoáng, nước được chia thành: nước ngọt (lượng muối <1g/l), nước lợ (10-50 g/l) và nước muối (>50 g/l). Trong đó, nước ngọt lại được phân theo hàm lượng khoáng: khoáng ít (đến 200mg/l), khoáng trung bình (200-500mg/l), khoáng cao (từ 500-1000 mg/l).

Khi dùng nguồn nước tự nhiên làm nước cấp, người ta quan tâm đến độ cứng tự nhiên của nước. Độ cứng của nước tự nhiên là sự có mặt của các muối canxi và magiê trong nước và được biểu diễn bằng nồng độ đương lượng mol/l của ion canxi (Ca^{2+}) và magiê (Mg^{2+}). Độ cứng được chia ra: độ cứng tổng, cacbonat và không cacbonat. Độ cứng cacbonat gây ra do các bicacbonat canxi và magiê, còn độ cứng không cacbonat là do các sunphat (SO_4^{2-}), clorua (Cl^-), nitrat (NO_3^-) của canxi và magiê. Độ cứng tổng là tổng cộng của hai độ cứng cacbonat và không cacbonat.

9.2. Ô NHIỄM NƯỚC

Do tác động của các hoạt động sống, nước bị nhiễm bẩn bởi các chất khác nhau và bị giảm chất lượng. Chất lượng nước thay đổi theo các khuynh hướng sau:

1. Giảm độ pH của nước ngọt do ô nhiễm bởi các axit sunfuaric và axit nitrit từ khí quyển, tăng hàm lượng sunphat (SO_4^{2-}) và nitrat (NO_3^-) trong nước.

2. Tăng nồng độ các ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Si^{4+} trong nước ngầm và nước sông do quá trình rửa trôi, hòa tan các quặng cacbonat và các quặng khác dưới tác động của mưa axit.

3. Tăng hàm lượng các ion kim loại nặng như Pb^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, As^{2+}, Zn^{2+} và các ion gốc axit như photphat (PO_4^{3-}), nitrat (NO_3^-), nitrit (NO_2^{2-})... trong nước tự nhiên.

4. Tăng hàm lượng muối trong nước bề mặt và nước ngầm do sự xâm nhập của nước thải, xâm nhập từ khí quyển và quá trình rửa trôi chất thải rắn (ví dụ hàm lượng muối

trong nước của nhiều sông hàng năm tăng 30-50 mg/l do từ 1000 tấn chất thải thành phố có đến 8 tấn muối tan xâm nhập vào nước ngầm).

5. Tăng hàm lượng các hợp chất hữu cơ trong nước, đặc biệt là các chất bền sinh học (chất hoạt động bề mặt, thuốc sát trùng, sản phẩm phân rã của chúng).

6. Giảm hàm lượng oxi trong nước tự nhiên do các quá trình oxi hóa, và sự hiện diện của chất kỵ nước gây cản trở quá trình hoà tan oxy.

7. Giảm độ trong suốt của nước.

8. Nước tự nhiên bị nhiễm các đồng vị phóng xạ của các nguyên tố hóa học.

9.3. PHÂN LOẠI NƯỚC THEO MỤC ĐÍCH SỬ DỤNG

Trong công nghiệp, người ta chia nước cấp thành nước giải nhiệt, nước công nghệ và nước cấp nồi hơi.

Nước giải nhiệt là phần nước được dùng cho việc làm nguội các sản phẩm lỏng và khí trong thiết bị truyền nhiệt. Trong trường hợp này, nước không tiếp xúc với dòng vật chất và không bị ô nhiễm mà chỉ bị gia nhiệt. Trong công nghiệp, lượng nước giải nhiệt chiếm khoảng 65-80% lượng nước sử dụng.

Nước công nghệ được chia thành nước tạo môi trường, nước rửa và nước phản ứng. Nước tạo môi trường dùng để hòa tan và hình thành bùn khi làm giàu và chế biến quặng, vận chuyển sản phẩm và chất thải của sản xuất. Nước rửa dùng để rửa các sản phẩm khí, lỏng, rắn. Nước phản ứng là thành phần có mặt trong các tác chất phản ứng. Nước công nghệ tiếp xúc trực tiếp với sản phẩm nên có thể bị ô nhiễm.

Nước cấp nồi hơi được dùng để tạo hơi và đun nóng thiết bị, nhà xưởng, sản phẩm.

9.4. CÁC NGUỒN GÂY Ô NHIỄM NƯỚC

Nước thải là nước đã dùng trong sinh hoạt, sản xuất hoặc chảy qua vùng đất ô nhiễm. Phụ thuộc vào điều kiện hình thành, nước thải được chia thành nước thải sinh hoạt, nước chảy tràn và nước thải công nghiệp.

1. Nước thải sinh hoạt: là lượng nước thải ra do các sinh hoạt thường nhật. Thông thường, thành phần của nước thải sinh hoạt gồm khoảng 58% chất hữu cơ và 42% chất khoáng. Đặc điểm cơ bản của nước thải sinh hoạt là có hàm lượng các chất hữu cơ không bền sinh học (như cacbonhydrat, protein, mỡ) cao; chất dinh dưỡng (photphat, nitơ); vi trùng; chất rắn và mùi.

2. Nước chảy tràn: được hình thành do mưa và chảy ra từ đồng ruộng. Chúng bị ô nhiễm bởi các chất vô cơ và hữu cơ khác nhau. Nước mưa chảy qua khu vực dân cư, khu sản xuất công nghiệp, cuốn theo chất rắn, dầu mỡ, hóa chất, vi trùng... Còn nước chảy ra từ đồng ruộng mang theo chất rắn, thuốc sát trùng, phân bón...

3. Nước thải công nghiệp: xuất hiện khi khai thác và chế biến các nguyên liệu hữu cơ và vô cơ. Trong các quá trình công nghệ các nguồn nước thải là:

a) Nước hình thành do phản ứng hóa học (chúng bị ô nhiễm bởi các tác chất và các sản phẩm phản ứng).

b) Nước ở dạng ẩm tự do và liên kết trong nguyên liệu và chất ban đầu, được tách ra trong quá trình chế biến.

c) Nước rửa nguyên liệu, sản phẩm, thiết bị.

d) Dung dịch nước cái.

e) Nước chiết, nước hấp thụ.

f) Nước làm nguội.

g) Các nước khác như: nước bơm chân không, nước từ thiết bị ngưng tụ hòa trộn, hệ thống thu hồi tro ướt, nước rửa bao bì, nhà xưởng, máy móc...

Số lượng và thành phần nước thải phụ thuộc dạng sản xuất trình bày trong bảng 9.1.

Bảng 9.1. Số lượng và thành phần nước thải của một số ngành sản xuất

Ngành sản xuất	Lượng nước thải trên một tấn sản phẩm m^3/tấn	Chất ô nhiễm	Nồng độ kg/m^3
Amoniac - Sau xử lý bằng dd đồng- amoniac	0,17	Amoniac Đồng Bicacbonat natri	0,5 1,0 ≤1,0
- Với khí ngưng	1,17	Amoniac Metanol và formaldehyt Dioxit cacbon	0,8 0,1 0,16
Cacbamic	0,45	Amoniac Cacbamic	0,1 1,0
Metanol	1,0	Metanol	2,0
Soda	8,0 - 10	Hạt lơ lửng Clorua canxi Sunphat canxi	20-24 110-120 0,70-0,80
Nitrat amôn (sau khử muối bằng trao đổi ion)	0,08	Clorua canxi Clorua mangan Clorua natri	2,62 1,56 5,46
Super photphat kép		Clorua natri Hidroxit nhôm	50 - 60 0,10
- Sau khi bay hơi axit photphoric	0,06 - 0,08	H_2SiF_6 Axit photphoric Sunphat canxi	0,10 0,5-0,6 60-70
- Sau khi tạo hạt	0,08 - 0,12	Hạt lơ lửng Axit photphoric H_2SiF_6	35-40 3-4 23-25
Amoni photphat	16 - 18	Hạt lơ lửng Nồng độ muối	0,1-0,2 0,6
Axit clohydric	12 -13	HCl	≤ 0,01
Nitrobenzen	50 -60	Axit sunfuaric, nitrit và nitro benzen	1,0-2,0
Axit nitrit	0,006	Sunphat canxi	3,0
Axit Adipic	8,0	Nitrat natri Oxalat natri	5,0 1,5

9.5. CÁC CHẤT GÂY Ô NHIỄM NƯỚC

Nước thải bị ô nhiễm bởi các chất khác nhau. WHO hướng dẫn cách phân loại các chất ô nhiễm hóa học nước như sau:

1. Chất hữu cơ không bền sinh học.
2. Các muối vô cơ ít độc.
3. Sản phẩm dầu mỏ.
4. Các hợp chất dinh dưỡng.
5. Các chất độc đặc biệt bao gồm các kim loại nặng, các hợp chất hữu cơ tổng hợp khó phân huỷ sinh học.

Nước thải nhiều ngành sản xuất ngoài các chất hữu cơ và vô cơ hòa tan còn chứa tạp chất keo cũng như tạp chất phân tán lơ lửng thô và mịn. Sự phân loại chúng theo kích thước pha phân tán được cho trong bảng 9.2.

Bảng 9.2. Phân loại tạp chất theo kích thước hạt

	Nhóm	Kích thước, μm	Đặc tính
		Hệ dị thể	
I.	Tạp lơ lửng	$>10^{-1}$	Huyền phù và nhũ tương cũng như vi sinh
II.	Dung dịch keo	10^{-2}-10^{-1}	Tro và dung dịch hợp chất cao phân tử
		Hệ đồng thể	
III.	Dung dịch phân tử	10^{-3}-10^{-2}	Khí hòa tan, các chất hữu cơ hòa tan
IV.	Dung dịch ion	$<10^{-3}$	Muối, kiềm, axít

Đặc điểm lý, hóa và độc tính sinh thái của một số nhóm tác chất ô nhiễm được trình bày tóm tắt dưới đây:

9.5.1. Các chất hữu cơ

Theo khả năng chịu phân huỷ sinh học, có thể chia chất hữu cơ thành hai loại:

- Các chất dễ bị phân huỷ sinh học: cacbonhydrat, protein, chất béo... Đây là chất gây ô nhiễm nặng nhất ở các khu dân cư, công nghiệp chế biến thực phẩm. Tác hại cơ bản của các chất này là làm giảm oxi hòa tan trong nước, dẫn đến sự suy thoái tài nguyên thuỷ sản và giảm chất lượng nước cấp cho sinh hoạt.

- Các chất khó phân huỷ sinh học: hydrocacbon vòng thơm, các hợp chất đa vòng ngưng tụ, các clo hữu cơ. Các chất này có độc tính cao đối với sinh vật và con người. Chúng lại có khả năng tồn lưu lâu dài trong môi trường và cơ thể sinh vật nên có khả năng gây tác hại lâu dài đến đời sống sinh vật.

Các chất hữu cơ chiếm 55% tổng chất rắn, 75% chất rắn lơ lửng, 45% chất rắn hòa tan. Trong thành phần chất hữu cơ từ nước thải khu dân cư có khoảng 40-60% protein, 25-50% cacbonhydrat, 10% chất béo.

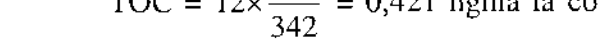
Các thông số đánh giá chung các chất hữu cơ

Để đánh giá tổng lượng chất hữu cơ trong nước, ta chỉ cần dùng các thông số sau:

- *Tổng cacbon hữu cơ (TOC):* là tỉ lệ giữa khối lượng cacbon so với khối lượng hợp chất. Như vậy trị số TOC được tính dựa theo công thức của hợp chất, đơn vị thể hiện là gam hoặc miligam cacbon theo thể tích.

- *Nhu cầu oxi lí thuyết (ThOD):* là lượng oxi cần để oxi hóa một đơn chất. ThOD được tính dựa theo phương trình phản ứng và đơn vị thể hiện là gam hoặc miligam oxi theo thể tích.

Ví dụ: Tính TOC và ThOD của quá trình oxi hóa đường:



$C_{12}H_{12}O_{11} + 12\ O_2 = 12CO_2 + 12H_2O$

Phân tử lượng của đường M = 342; cacbon C = 12; oxi O_2 = 32

$TOC = 12\times\frac{12}{342} = 0,421$ nghĩa là có 0,421g cacbon trong 1g đường; nếu dung dịch đường có nồng độ 100g/m^3 thì TOC là 42,1g/m^3.

$ThOD = 12\times\frac{32}{342} = 1,123$ nghĩa là để oxi hóa hoàn toàn 1g đường phải tiêu tốn 1,123g oxi; nếu dung dịch đường là 100g/m^3 thì ThOD là 112,3 g/m^3

- *Thông số kali pecmanganat*: thông số này thể hiện sự oxi hóa của chất hữu cơ bằng chất oxi hóa là kali permanganat. Đơn vị đo là gam KMnO4 tiêu thụ trên một đơn vị thể tích.

Thông số này có ưu điểm là quá trình xác định ngắn (độ 1-12 giờ), thường được dùng để đánh giá nước uống, nước sông. Nhược điểm là không phản ánh đầy đủ lượng chất hữu cơ, vì chỉ khoảng 60-70% chất hữu cơ bị $KMnO_4$ phân huỷ.

- *Nhu cầu oxy hoá học (COD)*: là lượng chất oxi hóa (thể hiện bằng g hoặc mg O_2 theo đơn vị thể tích) cần để oxi hóa chất hữu cơ.

Hiện nay, tác nhân oxi hóa mạnh như kali dicromat ($K_2Cr_2O_7$) thường được dùng để xác định COD, vì chất này có thể oxi hóa đến 95-100% chất hữu cơ.

Cách xác định COD: đun hồi lưu mẫu nước với lượng đã biết $K_2Cr_2O_7$ 0,25N trong H_2SO_4 50% với Ag_2SO_4 làm xúc tác. Để ngăn ngừa sự oxi hóa của Cl^- (và các ion halogen), cần thêm $HgSO_4$ để tạo thành $HgCl_2$ bền vững. Sau hai giờ hồi lưu, lượng dicromat dư được chuẩn độ bằng $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ với chất chỉ thị ferroin.

- *Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD)*: là lượng oxy (thể hiện bằng g hoặc mg O_2 theo đơn vị thể tích) do vi sinh vật tiêu thụ để oxi hóa sinh học các chất hữu cơ trong bóng tối ở điều kiện chuẩn về nhiệt độ và thời gian. Như vậy BOD có thể phản ánh được lượng chất hữu cơ dễ bị phân huỷ có trong nước mẫu.

Thông số BOD có tầm quan trọng thực tế vì đó là cơ sở để thiết kế và vận hành hệ thống xử lý nước thải. BOD còn là thông số cơ bản để đánh giá mức độ ô nhiễm của nguồn nước: giá trị của BOD càng lớn nghĩa là mức độ ô nhiễm hữu cơ càng cao. Theo

quy định của Bộ Y tế, nước được dùng trong sinh hoạt có giá trị BOD_5<4mg/l. Tiêu chuẩn nước thuỷ sản của FAO quy định giá trị BOD là <10mg/l cho các loại cá họ cyprinid. Vì giá trị của BOD phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian ổn nhiệt nên việc xác định BOD cần tiến hành ở điều kiện tiêu chuẩn, thí dụ ở nhiệt độ 20^oC trong thời gian ổn nhiệt 5 ngày (BOD_5) hoặc có thể ở nhiệt độ 20^oC trong thời gian ổn nhiệt 3 ngày (BOD_3).

BOD thường xác định theo phương pháp pha loãng: dùng các bình Winkler chứa đầy mẫu nước đã pha loãng và xác định oxi hòa tan (DO) theo một trong hai cách:

a) Ở thời điểm bắt đầu và thời điểm kết thúc giai đoạn ổn nhiệt trong tủ kính (nhiệt độ 20^oC) trong thời gian liên tục.

b) Trong bình chứa mẫu đã pha loãng và trong bình chỉ chứa nước dùng để pha loãng sau khi cả hai bình đã ổn nhiệt. Dùng công thức tính ra được nồng độ BOD trong mẫu nước.

$$BOD_{20} = (DO_0 - DO_{20}).\ n$$

trong đó, n: hệ số pha loãng

- *Sự khác nhau giữa các thông số COD và BOD:* Cả hai thông số đều xác định lượng chất hữu cơ có khả năng bị oxi hóa có trong nước hoặc nước thải nhưng chúng khác nhau về ý nghĩa. BOD chỉ thể hiện lượng chất hữu cơ dễ bị phân huỷ sinh học, nghĩa là các chất hữu cơ có thể bị oxi hóa nhờ vai trò của vi sinh vật. COD là thể hiện toàn bộ các chất hữu cơ có thể bị oxi hóa bằng tác nhân hóa học. Do vậy tỉ số COD/BOD luôn luôn lớn hơn 1. Thí dụ trị số trung bình về COD và BOD của các loại nước thải công nghiệp ở nước Anh được nêu trong bảng 9.3.

Bảng 9.3. Trị số BOD và COD trung bình trong nước thải công nghiệp

Ngành công nghiệp	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	(COD/BOD)
Hóa chất	1.500	580	2,58
Thực phẩm	3.970	2242	1,77
Dệt	1.303	592	2,20
Giấy	991	588	1,69
Bột giặt	5.790	2640	2,19
Hóa dầu	3.844	1745	2,20
Cao su	380	119	2,59

Tỉ số COD/BOD càng cao nếu trong nguồn có nhiều chất độc ức chế vi sinh vật. Khi đó giá trị BOD đo được sẽ rất thấp hoặc bằng 0 nhưng giá trị COD lại rất cao. Do đó, không thể từ COD tính ra được BOD hoặc ngược lại. Chỉ khi thành phần của một nguồn nước tự nhiên hoặc nước thải không chứa chất độc và có tính ổn định, ta mới có thể xác định qua thực nghiệm được một hệ số chuyển đổi từ COD thành BOD hoặc ngược lại.

- *Sự oxi hóa nitơ:* Các thông số COD, $KMnO_4$, BOD dùng thể hiện lượng oxi cần có để oxi hóa lượng các cacbon trong chất hữu cơ. Trong chất thải còn có các hợp chất chứa nitơ có khả năng bị khử thành ion anmoni. Ion này có nhu cầu sử dụng oxi để chuyển hóa thành nitrat.

Thí dụ, quá trình oxi hóa nước thải sinh hoạt có thành phần tổng quát là $C_4H_{10}O_3N$ xảy ra như sau:

$$C_4H_{10}O_3N + 4{,}25O_2 \rightarrow 4CO_2 + 3{,}5H_2O + NH_3$$

120 136 17

ThOD cho nồng độ 500g/m^3 chất hữu cơ trong nước thải là:

$$ThOD = \frac{136}{120} \times 500 = 566\ gO_2/m^3$$

Lúc này NH_3 bị vi khuẩn oxi hóa thành nitrit và tiếp tục thành nitrat:

$$NH_4^+ + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} NO_2^- + 2H^+ + H_2O$$

$$NO_2^- + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} NO_3^-$$

$$NH_4^+ + 2O_2 \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + H_2O$$

Như vậy, lượng oxi cần tiêu tốn để oxi hóa anmoni là:

$$\frac{64}{120} \times 500 = 266\ gO_2/m^3$$

Giá trị này bằng 47% ThOD. Điều này có nghĩa là sự có mặt của nitơ làm tăng đáng kể nhu cầu oxi của nước ô nhiễm. Do đó, để xác định nhu cầu oxi hóa riêng về mặt cacbon, người ta phải thêm các chất ức chế vi sinh nitrit hóa vào mẫu nước.

9.5.2. Một số chất hữu cơ có độc tính cao trong môi trường nước

Các chất hữu cơ độc tính cao thường là các chất bền vững, khó bị vi sinh phân huỷ. Một số có tác dụng tích lũy và tồn lưu lâu dài trong môi trường và trong cơ thể thuỷ sinh vật nên gây ô nhiễm lâu dài đồng thời tác hại đến hệ sinh thái nước, đó là chất policlophenol (PCP), policlobiphenyl (PCB), các hydrocacbon đa vòng ngưng tụ, hợp chất dị vòng N hoặc O. Các chất này thường có trong nước thải công nghiệp và nguồn nước các vùng nông, lâm nghiệp sử dụng nhiều thuốc trừ sâu, thuốc kích thích sinh trưởng, diệt cỏ... Một số chất tiêu biểu là:

+ *Các hợp chất phenol:* Phenol và các chất dẫn xuất phenol có trong nước thải công nghiệp. Các hợp chất phenol làm cho nước có mùi, đồng thời gây tác hại cho hệ sinh thái và sức khỏe dân chúng. Giá trị LD_{50} của pentaclorophenol là 27 mg/kg đối với chuột. Một số phenol có khả năng gây ung thư. Theo quy định của Tổ chức Y tế thế giới (WHO), hàm lượng 2,4-triclophenol và pentaclophenol trong nước uống không quá 1μg/l. Tiêu chuẩn nước thuỷ sản của FAO đối quy định nồng độ các phenol <5mg/l đối với các loại cá họ salmonid và cyprinid.

Các hợp chất phenol có thể được định lượng bằng phương pháp trắc quang: ở pH 7,9 các phenol phản ứng với 4-aminopyrin khi có thêm kali ferricyanua tạo màu. Ta dùng chloroform chiết chất màu và đo hấp thụ quang ở 460nm. Độ nhạy của phương pháp đến 1μg phenol/l. Các hợp chất phenol còn được xác định bằng phương pháp sắc kí khí lỏng.

+ *Thuốc bảo vệ thực vật hữu cơ:* Hiện nay, có hàng trăm thuốc diệt sâu rầy, nấm mốc, phát quang cỏ dại được sử dụng trong nông nghiệp. Các nhóm hóa chất chính là photpho hữu cơ, clo hữu cơ, cacbamat, phenoxi axetic và pyrethroid tổng hợp. Hầu hết các chất này có độc tính cao đối với người và động vật. Trong đó, người ta đặc biệt quan tâm đến clo hữu cơ do có độ bền vững cao trong môi trường và khả năng tích lũy trong cơ thể sinh vật. Do vậy, việc quản lý và giám sát thuốc bảo vệ thực vật phải được quan tâm đặc biệt. Quy định của WHO về hàm lượng tối đa của các thuốc bảo vệ thực vật và các chất chất hữu cơ trong nước uống trong bảng 9.4.

Bảng 9.4. Quy định của WHO về nồng độ cho phép của thuốc bảo vệ thực vật trong nước uống

Tên hóa chất	Nồng độ, mg/l	Tên hóa chất	Nồng độ, mg/l
Aldrin và dieldrin	0,03	Methoxiclo	30
Clordan	0,3	Lindan	33
DDT	1,0	2.4 - D	100
Heptaclo	0,1	1.3 diclobenzen	0,1
Hexaclobenzen	0,01	Benzo-a-pyren	0,01

(Nguồn: WHO, 1984)

Tiêu chuẩn của FAO đối với nước thuỷ sản không cho phép nồng độ tổng cộng clo hữu cơ lớn hơn 0,1 μg/l và nồng độ tổng cộng photpho hữu cơ lớn hơn 0,2mg/l.

Hiện nay, việc phân tích các thuốc bảo vệ thực vật hữu cơ thường được thực hiện bằng phương pháp sắc kí khí hoặc sắc kí khí khối phổ. Các nghiên cứu về tồn lưu, độc tính sinh thái của thuốc bảo vệ thực vật ở Việt Nam đã và đang được thực hiện tại Trung tâm Bảo vệ Môi trường (EPC/VITTEP), và một số cơ quan của Cục Bảo vệ thực vật (Bộ Nông nghiệp và Công nghiệp Thực phẩm).

+ *Tannin và lignin:* lignin và tannin là các hóa chất có nguồn gốc thực vật. Lignin có nhiều trong nước thải các nhà máy sản xuất bột giấy, còn tannin có trong nước thải công nghiệp thuộc da, các chất này gây cho nguồn nước có màu (nâu, đen), có độc tính đối với thuỷ sinh và gây suy giảm chất lượng nước cấp cho nông nghiệp, sinh hoạt, du lịch.

Cả hai loại hợp chất lignin và tannin đều có chứa các nhóm -OH gắn với vòng thơm nên có thể phản ứng với các axit tungstophotphoric và molipdophotphoric tạo hợp chất có màu xanh. Dựa vào tính chất này, ta có thể xác định bằng phương pháp trắc quang được đồng thời lignin và tannin trong nước thải.

+ *Các chất vô cơ:* Các ion vô cơ có nồng độ rất cao trong nước tự nhiên, đặc biệt là nước biển.

Trong nước thải từ khu dân cư luôn có một lượng khá lớn các ion Cl^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Na^+, K^+ (bảng 9.5).

Bảng 9.5. Hàm lượng chất vô cơ trong nước thải sinh hoạt ở Mỹ (mg/l)

Các hợp chất	Nồng độ, mg/l	Các hợp chất	Nồng độ, mg/l
Cl^-	20 - 50	K^+	7 - 15
SO_4^{2-}	15 - 30	$CaCO_3$	15 - 40
NO_3^-	20 - 40	B	0,1 - 0,4
PO_4^{3-}	20 - 40	Tổng chất rắn tan	100 - 300
Na^+	0 - 70	Tổng chất kiềm	100 - 150

(Nguồn: Metcalf, 1972)

Trong nước thải công nghiệp, ngoài các ion còn tồn tại các chất vô cơ có độc tính cao như: Hg, Pb, Cd, As, Sb, Cr, F. Dưới đây là một số chất vô cơ tiêu biểu trong nước thải:

+ *Amoni* (NH_4^+): trong nước bề mặt tự nhiên vùng không ô nhiễm, amoni được phát hiện dưới dạng vết (dưới 0,05 ppm). Tuy nhiên, nồng độ amoni trong nước ngầm có giá trị rất lớn. Trong nước thải sinh hoạt và nước thải các nhà máy hóa chất, chế biến thực phẩm, hàm lượng NH_4^+ đạt 10-100mg/l. Theo quy định của Hà Lan về chất lượng nước bề mặt, lượng ammoni trên 5 mg/l được xem là ô nhiễm nặng. Tiêu chuẩn nước thuỷ sản của FAO yêu cầu nồng độ ammoni <0,2mg/l đối với loại cá salmonid và 0,8mg/l đối với loại cá cyprinid.

Ammoni trong nước được xác định bằng thuốc thử Nestler trong môi trường kiềm mạnh. Dựa vào màu của sản phẩm phản ứng, ta có thể định lượng NH_4^+ bằng phương pháp trắc quang.

+ *Nitrat* (NO_3^-): là sản phẩm cuối cùng của sự phân huỷ các hợp chất chứa nitơ có trong chất thải. Trong nước tự nhiên, nồng độ nitrat thường dưới 5mg/l. Nước sông Mêkông thường có hàm lượng nitrat vào khoảng 0,5mg/l. Ở vùng ô nhiễm do chất thải, phân bón, nồng độ nitrat cao trên 10mg/l là môi trường dinh dưỡng tốt cho sự phát triển rong tảo, gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng nước cấp cho sinh hoạt và công nghiệp thuỷ sản. Trẻ con uống nước nhiều nitrat (NO_3^-) có thể ảnh hưởng đến máu (chứng methaemoglobinaemia). Theo quy định của WHO, hàm lượng nitrat trong nước uống không quá 10mg/l.

Nitrat trong nước có thể xác định bằng phổ tử ngoại ở 275 nm trong môi trường axit (HCl) hoặc bằng điện cực chọn lọc nhạy cảm với nitrat. Ngoài ra, có thể khử nitrat thành nitrit rồi tạo màu với sunfanilamid N(1-naphtyl)-etylendiamin và xác định bằng phương pháp trắc quang ở 540nm.

+ *Photphat*: cũng như nitrat, photphat là chất dinh dưỡng cho sự phát triển rong tảo. Nồng độ photphat trong nguồn nước không ô nhiễm thường dưới 0,01mg/l. Giá trị này ở sông Mêkông thường nhỏ hơn 0,05 mg/l nhưng ở các kênh rạch bị ô nhiễm, nồng độ photphat có thể lên tới trên 5mg/l. Photphat là chất có nhiều trong phân người, chất thải ngành sản xuất phân lân, thực phẩm. Tuy nhiên, photphat không phải là loại hóa chất độc hại đối với con người. Theo quy định của Hà Lan, hàm lượng photphat tối đa trong nước uống là 6mg/l. WHO không có quy định đối với hóa chất này.

Có 3 trạng thái tồn tại của photphat: orthophotphat (PO_4^{3-}), meta hoặc poliphotphat PO_3^- và photphat hữu cơ. Việc xác định orthophotphat dựa vào phản ứng tạo màu với molipdat ammoni trong môi trường axit. Xác định photphat tổng được thực hiện thông qua 2 giai đoạn: chuyển hoá meta photphat và photphat hữu cơ thành orthophotphat và orthophotphat sẽ được phân tích theo nguyên tắc trên.

+ *Sunphat* (SO_4^{2-}): Các nguồn nước tự nhiên, đặc biệt nước biển và nước phèn, có nồng độ sunphat cao. Nước sông Mêkông ở vùng không nhiễm mặn có nồng độ sunphat nhỏ hơn 50mg/l. Nước ở vùng có mỏ thạch cao, quặng chứa lưu huỳnh, nước mưa axit và nước thải công nghiệp có nhiều sunphat. Nước có nồng độ sunphat cao sẽ gây sét rỉ đường ống và các công trình bêtông, gây tác hại đến cây trồng. Quy định nước thuỷ lợi của Mỹ hạn chế nồng độ chất này dưới 1000mg/l.

Sunphat trong nước được phân tích bằng một trong hai phương pháp: phương pháp trọng lượng và phương pháp đo thông qua độ đục của kết tủa bari sunphat. Phương pháp trọng lượng dựa theo tính chất của sunphat tạo bari sunphat kết tủa với $BaCl_2$, được lọc, nung và cân, từ đó tính được nồng độ sunphat. Phương pháp thứ 2 cũng dựa vào việc tạo kết tủa bari sunphat theo phản ứng trên và được xác định theo phương pháp đo cục bộ đục bằng đục kế hay quang kế ở 420 nm.

+ *Clorua* (Cl^-): là một trong các ion quan trọng trong nước và nước thải. Vị mặn của nước là do ion Cl^- tạo ra. Nước có Cl^- với lượng 250mg/l có thể gây cảm giác mặn. Tuy nhiên, nếu cation là Ca^{2+}, Mg^{2+} thì ở nồng độ cao đến 1000mg/l cũng không cho vị mặn. Nồng độ cho phép Cl^- trong nước uống theo quy định của WHO là 250mg/l, theo quy định của cộng đồng kinh tế châu Âu là 25mg/l. Nước mặn với nồng độ Cl^-, Na^+ và Bo cao có khả năng gây tác hại đến cây trồng. Tiêu chuẩn của FAO đối với thuỷ lợi cho thấy nếu nồng độ Cl^- dưới 4meq/l (142mg/l) thì cây trồng không bị ảnh hưởng xấu; nồng độ Cl^- trên 10 meq/l (355mg/l) gây tác hại nặng đến cây trồng. Cl^- trong nước có thể được xác định bằng chuẩn độ với bạc nitrat làm chất chỉ thị là cromat.

9.5.3. Các kim loại nặng

+ *Chì* (Pb): Là kim loại nặng có độc tính đối với não và có thể gây chết người nếu bị nhiễm nặng. Chì có khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể. Nước sông hồ có lượng vết chì (độ 1-50mg/l), nước biển không ô nhiễm có nồng độ chì 0,03μg/l.

Chì trong nước được xác định bằng hai phương pháp: quang phổ hấp thụ nguyên tử hay chiết trắc quang với thuốc thử dithizon trong cloroform, đo mật độ quang ở 510nm.

+ *Thuỷ ngân* (Hg): Thuỷ ngân vô cơ, hữu cơ đều cực độc đối với con người và thuỷ sinh. Nồng độ cho phép của WHO đối với thuỷ ngân trong nước uống là 1μg/l. Tiêu chuẩn nước nuôi cá của một số quốc gia chỉ cho phép nồng độ thuỷ ngân dưới 0,5μg/l.

Thuỷ ngân trong nước được xác định bằng hai phương pháp: quang phổ hấp thụ nguyên tử hoặc chiết trắc quang với dithizon trong cloroform, đo mật độ quang ở 492nm.

+ *Asen* (As): là chất độc cực mạnh có tác dụng tích lũy và gây ung thư. Nước tự nhiên có chứa vết asen với nồng độ khoảng 10μg/l. Tiêu chuẩn cho phép của WHO trong nước

uống là 50μg/l. Tiêu chuẩn Hà Lan là 5μg/l. Tiêu chuẩn nước nuôi cá cho phép là nồng độ asen dưới 25μg/l.

Asen thường được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

Ngoài các kim loại nặng kể trên hàng loạt nguyên tố khác có độc tính rất cao như cadmi, crom, selen, niken... là các tác nhân gây hại tài nguyên thuỷ sinh và sức khỏe con người ngay ở nồng độ thấp.

9.5.4. Các chất rắn

Các chất rắn trong nguồn nước tự nhiên được tạo ra trong quá trình xói mòn, phong hóa địa chất, do nước chảy tràn từ đồng ruộng. Ở vùng cửa sông, chất rắn được tạo thành do quá trình keo tụ các ion vô cơ khi gặp nước mặn. Chất rắn được đưa vào nguồn nước tự nhiên từ nước thải sinh hoạt. Chất rắn có khả năng gây trở ngại cho phát triển thuỷ sản, cấp nước sinh hoạt nếu chúng có nồng độ cao. Tiêu chuẩn của WHO đối với nước uống không chấp nhận tổng chất rắn tan (TDS) cao hơn 1200mg/l.

Xác định các chất rắn

+ *Chất rắn tổng cộng*: Cô mẫu nước và sấy khô cặn thu được 103-105°C đến trọng lượng không đổi, tính ra đơn vị mg/l. Phần cặn này nếu tiếp tục nung ở 550°C và cân lại sẽ tìm được tổng chất rắn bay hơi và chất rắn còn lại (tổng chất rắn bay hơi bằng trọng lượng chất rắn trước khi nung trừ đi trọng lượng chất rắn còn lại sau khi nung).

+ *Chất rắn hòa tan và chất rắn lơ lửng*: dùng giấy lọc tiêu chuẩn lọc mẫu nước. Phần nước lọc được cô cạn và sấy khô ở 103-105°C (hoặc 180°C). Cân phần cặn đã khô tính được trọng lượng chất rắn có thể lọc phần cặn trên giấy được sấy khô ở 103-105°C, cân lại sẽ tính được lượng chất rắn không thể lọc.

9.5.5. Màu

Nước tự nhiên có thể có màu vì các lí do:

- Các chất hữu cơ trong cây cỏ bị phân rã.
- Nước có sắt và mangan dạng keo hoặc dạng hòa tan.
- Nước có chất thải công nghiệp (crom, tannin, lingin...)

Màu thực của nước là màu tạo ra do các chất hòa tan hoặc ở dạng hạt keo. Màu bên ngoài (biểu kiến) của nước là màu do các chất lơ lửng trong nước tạo nên. Trong thực tế, người ta chỉ xác định màu thực của nước, nghĩa là sau khi đã lọc bỏ các chất không tan.

Màu được xác định bằng phương pháp so màu với các dung dịch chuẩn cloroplatinat/coban(Pt – Co).

9.5.6. Mùi

Nước có mùi là do các nguyên nhân:

- Có chất hữu cơ từ cống rãnh khu dân cư, xí nghiệp chế biến thực phẩm.

- Có nước thải công nghiệp hóa chất, chế biến dầu mỡ.

- Có các sản phẩm phân huỷ cây cỏ, rong tảo, động vật.

Một số chất có mùi được nêu trong bảng 9.6.

Bảng 9.6. Một số chất có mùi

Chất có mùi	Công thức	Mùi
Ammoni	NH_3	Khai
Phân	$C_8H_5NHCH_3$	Phân
Hydrosunfua	H_2S	Trứng thối
Sunfua hữu cơ	$(CH_3)_2S$, CH_3SSCH_3	Bắp cải rữa
Mercaptan	CH_3SH, $CH_3(CN_2)_3SH$	Hôi
Amin	CH_3NH_2, $(CH_3)_3N$	Cá ươn
Diamin	$NH_2(CH_2)_4NH$	Thịt thối
Clo	Cl_2	Nồng
Phenol	C_6H_5-OH	Phenol

Việc xác định mùi theo quy trình tiêu chuẩn tương đối phức tạp. Để đánh giá sơ bộ về mùi có thể dùng một phương pháp đơn giản do viện sức khỏe Trung Quốc đề xuất theo quy trình:

- Lấy mẫu nước cho vào bình đến phân nửa thể tích.

- Đậy nắp, lắc 10-20 giây.

- Mở nắp và ngửi mùi, ghi chép độ mùi theo các mức: không mùi, mùi nhẹ, mùi trung bình, mùi nặng, mùi rất nặng.

- Để khử mùi đậy nắp lại và đun cách thuỷ đến 60°C, lắc, mở nắp và ngửi lại.

9.5.7. Các vi trùng trong nước

Trong phân người hoặc động vật có chứa nhiều loại vi trùng gây bệnh (như vi trùng tả, lị, thương hàn...) và trứng giun sán. Trong thực tế không thể xác định tất cả các loại vi trùng này đối với từng mẫu nước vì phức tạp và tốn thời gian. Do đó thông thường trong nghiên cứu ô nhiễm ta không xác định các loại vi trùng gây bệnh mà xác định mẫu nước có bị ô nhiễm phân hay không. Muốn vậy ta chỉ cần xác định một vài vi sinh chỉ thị cho ô nhiễm phân.

Có 3 nhóm vi sinh chỉ thị ô nhiễm phân:

- Nhóm coliform đặc trưng là Escherichia coli (E.coli)

- Nhóm streptococci đặc trưng là Streptococcus faecalis.

- Nhóm clostridia khử sulphit đặc trưng là Clostridium perfringens.

Sự có mặt các vi sinh này chỉ ra rằng nước bị ô nhiễm phân, như vậy có ý nghĩa là có thể có vi trùng gây bệnh đường ruột trong nước và ngược lại.

Trong 3 nhóm vi sinh vật chỉ thị trên, nhóm coliform thường được phân tích vì:

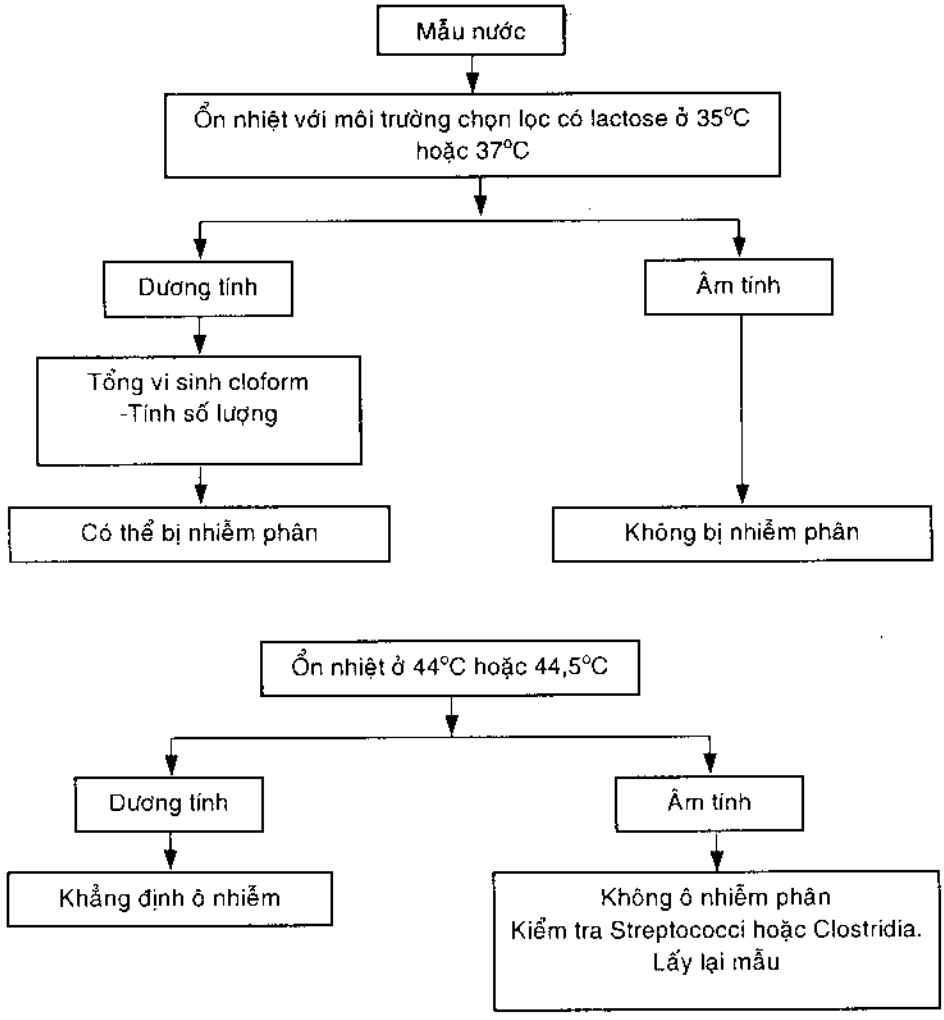
- Chúng là nhóm vi sinh quan trọng nhất trong việc đánh giá vệ sinh nguồn nước và có đầy đủ các tiêu chuẩn của loại vi sinh chỉ thị lí tưởng.

- Chúng có thể được xác định trong điều kiện thực địa.

- Việc xác định coliform dễ dàng hơn xác định các vi sinh chỉ thị khác. Chẳng hạn các quy trình xác định streptococci cần thời gian ổn nhiệt lâu còn việc xác định clostridia cần phải tiến hành ở 80°C là lên men hai lần nên trong điều kiện thực địa khó xác định hai loại vi sinh chỉ thị này.

Trong nhóm coliform có một số loại có khả năng lên men lactose khi nuôi cấy ở 35°C hoặc 37°C tạo ra axit, andehit và khí trong vòng 48 giờ. Có một số loại lại có khả năng lên men lactose ở 44°C hoặc 44,5°C (nhóm coliform chịu nhiệt). Thuộc loại này có E.Coli.

Dưới đây là sơ đồ xét nghiệm coliform trong nước:



Hình 9.1. *Sơ đồ xét nghiệm coliform (Nguồn: L.G.Hutton, 1985)*

9.6. PHƯƠNG PHÁP KHỐNG CHẾ Ô NHIỄM NƯỚC

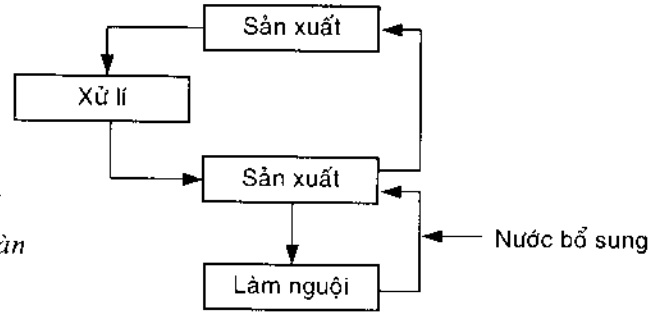
Phương pháp khống chế ô nhiễm nguồn nước hiệu quả nhất và có tính chủ động bậc cao là giảm lượng nước thải ngay tại quy trình sản xuất (áp dụng các giải pháp sản xuất sạch hơn hoặc công nghệ sạch). Có nhiều cách giảm lượng nước thải:

1. Nghiên cứu và áp dụng các quy trình công nghệ không có nước thải.
2. Hoàn thiện các quá trình hiện có.
3. Nghiên cứu và áp dụng các thiết bị hiện đại.
4. Áp dụng thiết bị làm nguội bằng không khí.
5. Sử dụng lại nước thải sau xử lý trong hệ thống nước tuần hoàn và nước khép kín.

Con đường triển vọng nhất để giảm nhu cầu nước sạch và do đó giảm nước thải, là thiết lập các hệ thống cấp nước tuần hoàn và khép kín.

9.6.1. Hệ thống cấp nước tuần hoàn

Sơ đồ cấp nước tuần hoàn được trình bày trên hình 9.2. Trong cấp nước tuần hoàn cần thiết phải làm sạch nước thải, làm nguội nước tuần hoàn và sử dụng lại nước thải.



Hình 9.2. *Sơ đồ cấp nước tuần hoàn*

Ứng dụng cấp nước tuần hoàn cho phép giảm 10-50 lần nhu cầu nước tự nhiên. Ví dụ, để chế biến 1 tấn cao su trong sản xuất cũ (cấp nước trực tiếp) yêu cầu 2.100m^3 nước, còn khi cấp nước tuần hoàn chỉ cần 165m^3.

Nước tuần hoàn chủ yếu được sử dụng trong các thiết bị truyền nhiệt để giải nhiệt.

Phần lớn nước bị mất đi do bay hơi và cuốn theo khí. Ngoài ra, nó có thể bị ô nhiễm do các sự cố và độ kín của thiết bị không tuyệt đối.

Thất thoát nước thông thường có những giá trị như sau: bay hơi khoảng 2,5%; cuốn theo khí 0,3-0,5%; thải ra 6-10%; tổng các thất thoát khác 1%. Lượng nước thất thoát này cần được bổ sung liên tục bằng nước sạch hoặc nước sau khi xử lý.

Lượng nước thải ra 6-10% cần thiết để giải quyết lớp cặn bao phủ thiết bị, tính ăn mòn và sự phát triển vi sinh trong nước tuần hoàn.

Các yêu cầu đối với chất lượng nước bổ sung trong hệ thống nước làm lạnh tuần hoàn được đưa ra trong bảng 9.7.

Bảng 9.7. Các yêu cầu chất lượng nước để bổ sung vào hệ thống cấp nước tuần hoàn trong công nghiệp hóa học

Chỉ số	Nước tuần hoàn	Nước bổ sung	
		Thải 8%	Không thải
Độ cứng đương lượng, g/m^3			
Cacbonat	2,5	2	0,9
Cố định	5	4	1,9
Tổng hàm lượng muối	1200	900	445
Độ oxi hóa permanganat, g/m^3	8-15	11,8-12,8	3-5,7
Nhu cầu oxi hóa học, g/m^3	70	55	26
Clorua, g/m^3	300	237	112
Sunphat, g/m^3	350-500	277-395	119-187
Photpho và nitơ (tổng), g/m^3	3	2,4	1,1
Hạt lơ lửng, g/m^3	30	23,6	11,2
Dầu và chất tạo nhựa, g/m^3	0,3	0,25	0,1

9.6.2. Hệ thống nước khép kín

Khuynh hướng cơ bản giảm lượng nước thải và khống chế ô nhiễm các nguồn nước là xây dựng hệ thống cấp nước khép kín.

Hệ thống cấp nước khép kín được hiểu là hệ thống mà trong đó nước được sử dụng nhiều lần trong sản xuất, không xử lý hoặc được xử lý, không hình thành và không thải nước ra nguồn tiếp nhận.

Hệ thống nước khép kín của toàn bộ khu công nghiệp được hiểu là hệ thống bao gồm việc sử dụng nước mặt, nước thải công nghiệp và sinh hoạt sau xử lý cho các xí nghiệp công nghiệp, để tưới đồng ruộng, hoa màu, để tưới rừng, để giữ mực nước ổn định trong các nguồn nước, loại trừ sự tạo thành nước thải và không thải nước bẩn vào nguồn.

Nước sạch sẽ được bổ sung cho hệ thống cấp nước khép kín trong trường hợp nước sau khi xử lý không đủ để bù đắp lượng thất thoát hoặc trường hợp nước thải được xử lý không thỏa mãn các yêu cầu công nghệ và vệ sinh. Nước sạch chỉ tiêu hao cho mục đích ăn uống và sinh hoạt.

Cần thiết phải thành lập hệ thống cấp nước sản xuất khép kín do nguồn nước ngày càng quý hiếm, ưu thế về kinh tế so với việc xử lí nước thải đạt các yêu cầu cho phép thải. Vì vậy, tổ chức hệ thống khép kín sẽ hợp lí khi chi phí cho việc phục hồi nước và các chất thải, sử dụng chúng trong sản xuất thấp hơn tổng chi phí cho việc xử lý và làm sạch nước đến các chỉ tiêu cho phép thải.

Hệ thống nước khép kín phải đảm bảo việc sử dụng hợp lí nước trong tất cả các quá trình công nghệ, thu hồi tối đa các chất trong nước thải, giảm bớt chi phí đầu tư và chi phí hoạt động, các điều kiện vệ sinh cho người lao động.

Nước sau khi xử lý phải tương ứng chất lượng nước công nghệ. Các yêu cầu đối với chất lượng nước công nghệ được chỉ ra trong bảng 9.8.

Bảng 9.8. Các yêu cầu chất lượng nước công nghệ

Chỉ số	Công nghiệp sợi hóa học	Công nghiệp hóa chất	Sản xuất xenlulô (không tẩy)	Sản xuất hơi trong lò cao áp (5-10M)
Tổng độ cứng, đương lượng g/m^3	0,035	0,012	5	0,035
Dioxit silic, g/m^3	-	50	50	0,7
Đồng, g/m^3	-	-	-	0,05
Mangan, g/m^3	0,03	-	-	-
Sắt, g/m^3	0,05	0,1	0,1	0,05
Oxi, g/m^3	-	-	-	0,3
Nitrat và nitrit, g/m^3	-	-	-	-
pH	7 - 8	6,2 - 8,3	6 - 1 0	8 - 10
Độ màu, độ	5	20	-	-
Độ oxi hóa, g/m^3	4	-	-	-

9.7. CÁC PHƯƠNG PHÁP LÀM SẠCH NƯỚC THẢI

Để xây dựng hệ thống khép kín hoặc xả thải vào nguồn tiếp nhận, nước thải công nghiệp phải được làm sạch bằng phương pháp cơ học, hóa học, hóa lí, sinh học và nhiệt đến chất lượng cần thiết, tùy theo dạng sản xuất. Phân loại phương pháp xử lý nước thải được trình bày trên hình 9.3.

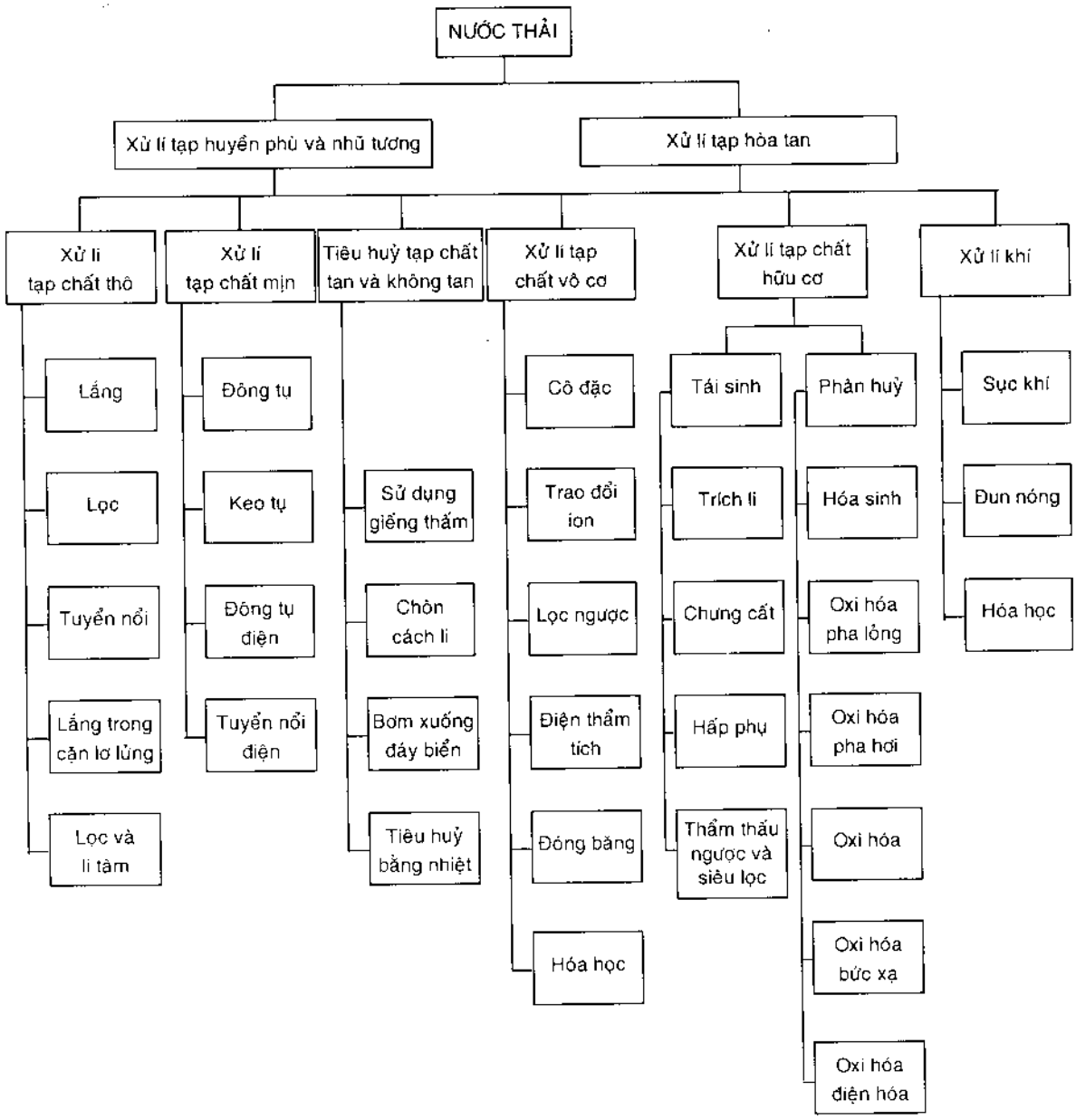
Các phương pháp nêu trên được chia ra thành phương pháp tái sinh và phân huỷ. Phương pháp tái sinh bao gồm việc thu hồi và chế biến tiếp tục các chất có giá trị. Trong phương pháp phân huỷ, các chất ô nhiễm chịu sự phân huỷ bằng oxi hóa hoặc khử. Sản phẩm phân huỷ được loại ra khỏi hệ thống ở dạng khí hoặc cặn. Việc chọn phương pháp làm sạch và thiết kế hệ thống phụ thuộc các yếu tố:

1. Các yêu cầu về công nghệ và vệ sinh của nước.

2. Lưu lượng nước thải.

3. Các điều kiện của nhà máy về nhiệt lượng và vật chất (hơi, nhiên liệu, khí nén, điện năng, tác chất, chất hấp thụ) cũng như diện tích cần thiết cho hệ thống xử lý.

4. Hiệu quả xử lý.



Hình 9.3. Phân loại phương pháp xử lý nước thải công nghiệp

Chương 10

TÁCH CÁC HẠT LƠ LỬNG RA KHỎI NƯỚC THẢI

Nước thải công nghiệp và sinh hoạt chứa các hạt lơ lửng, các chất tan và không tan. Tạp chất lơ lửng được chia thành rắn và lỏng, cùng với nước chúng hình thành hệ phân tán. Phụ thuộc vào kích thước hạt người ta chia hệ phân tán ra làm ba nhóm:

1. Hệ phân tán thô với hạt có kích thước lớn hơn 0,1 μm (huyền phù và nhũ tương);
2. Hệ keo với hạt có kích thước 0,1μm-1 nm;
3. Dung dịch hạt có kích thước tương ứng với kích thước các phân tử và ion riêng lẻ.

Để tách các hạt lơ lửng ra khỏi nước thải, người ta sử dụng các quá trình cơ, thuỷ động, lắng, lọc. Việc chọn phương pháp phụ thuộc kích thước hạt lơ lửng, tính chất hóa lí và nồng độ hạt lơ lửng, lưu lượng nước thải và độ sạch cần thiết.

10.1. LỌC QUA VÀ LẮNG TỤ

10.1.1. Lọc qua

Trước khi cho nước vào hệ thống xử lý, người ta dùng lưới hoặc rây để tách các tạp chất thô. Lưới được chế tạo từ các thanh kim loại và được đặt trên đường chảy của nước thải dưới góc 60-75°. Tạp chất lớn bị giữ lại trên lưới và được lấy ra bằng máy cào. Chiều rộng các khe của lưới bằng 16-19 mm, vận tốc nước giữa các thanh kim loại bằng 0,8-1m/s.

Để tách các chất lơ lửng nhỏ hơn, người ta ứng dụng rây. Rây có thể có hai dạng: trống và đĩa. Rây dạng trống có lỗ 0,5-1mm. Khi trống quay, nước sẽ được lọc qua bề mặt của nó. Tạp chất được giữ lại, rửa bằng nước rồi chảy vào rãnh chứa.

Năng suất rây phụ thuộc vào đường kính và chiều dài trống cũng như tính chất của tạp chất. Rây được ứng dụng trong công nghiệp dệt, giấy xenlulô và da.

10.1.2. Lắng tụ

Được dùng để lắng các tạp phân tán thô ra khỏi nước thải. Lắng diễn ra dưới tác dụng của trọng lực. Để lắng người ta sử dụng bể lắng cát, bể lắng và bể lắng trong.

Vận tốc lắng tự do của hạt cầu được tính theo công thức:

$$Re = \frac{Ar}{\left(18 + 0,6\sqrt{Ar}\right)} \qquad (10.1)$$

$$Ar = \frac{d^3\rho^2 g\left(\rho_h - \rho\right)}{\mu^2\rho} \qquad (10.2)$$

$$Re = \frac{\omega d\rho}{\mu} \qquad (10.3)$$

Ở đây ω - vận tốc lắng của hạt có kích thước d, m/s

ρ_h - khối lượng riêng của hạt và nước thải, kg/m^3

μ - độ nhớt vận động của nước thải, Pas

Đối với hạt khác hình cầu, đường kính tương đương của nó sẽ là: $d = \sqrt[3]{\frac{V_h}{\pi}}$, với V_h là thể tích hạt.

Khi lắng, nước thải có hiện tượng lắng nén ép kèm theo sự va chạm, ma sát giữa các hạt làm thay đổi vận tốc của hạt lớn cũng như hạt nhỏ. Vận tốc lắng nén ép nhỏ hơn vận tốc lắng tự do vì sự xuất hiện dòng chảy hướng lên và độ nhớt của môi trường lớn.

Vận tốc lắng nén ép của hạt cầu có cùng kích thước được tính theo công thức Stocks cho chế độ chảy tầng:

$$\omega = \frac{d^2 g(\rho_h - \rho)R}{18\mu} \tag{10.4}$$

$$R = \frac{\varepsilon\mu}{\mu_{nt}} \tag{10.5}$$

$$\mu_{nt} = \mu(1 + 2.5C_0) \tag{10.6}$$

Ở đây, C_0 - nồng độ chất lơ lửng, kg/m^3

ε - phần thể tích pha lỏng,

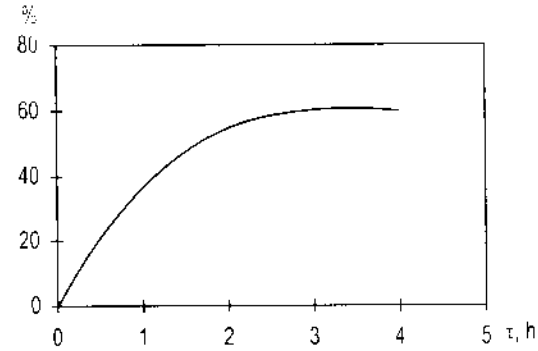
$$\varepsilon = \frac{V_l}{(V_h + V_l)} \tag{10.7}$$

với V_l - thể tích nước, m^3; V_h - thể tích pha rắn, m^3

Động lực học của quá trình lắng đối với hệ đa phân tán được xác định bằng thực nghiệm. Nó được biểu diễn bằng đường cong trên hình 10.1.

Trong quá trình lắng gián đoạn, các hạt lơ lửng phân bố không đều theo chiều cao lớp nước thải. Qua một khoảng thời gian nào đó, phần trên của thiết bị lắng xuất hiện lớp nước trong. Càng xuống đáy, nồng độ chất lơ lửng càng cao và ngay tại đáy, lớp cặn được tạo thành. Theo thời gian, chiều cao lớp nước trong và lớp cặn tăng lên. Sau một khoảng thời gian xác định, trong thiết bị lắng chỉ còn hai lớp nước trong và lớp cặn. Tiếp theo nếu cặn không được lấy ra thì nó sẽ bị ép và chiều cao lớp cặn bị giảm.

Trong bể lắng liên tục cũng có các vùng tương tự nhưng chiều cao của chúng không thay đổi trong suốt quá trình.



Hình 10.1. *Động lực của quá trình lắng*

10.1.2.1. Bể lắng cát

Được dùng để loại sơ bộ chất bẩn khoáng và hữu cơ (có kích thước lớn hơn 0,2-0,25mm) ra khỏi nước thải. Bể lắng cát ngang là hồ chứa có tiết diện ngang là hình chữ nhật hoặc hình thang. Chiều sâu bể lắng cát 0,25-1m. Vận tốc chuyển động của nước không quá 0,3m/s. Bể lắng cát đứng có dạng tam giác hay hình thang, trong đó nước chuyển động theo dòng từ dưới lên với vận tốc 0,05m/s.

10.1.2.2. Bể lắng ngang

Bể lắng ngang (hình 10.2a) là bể hình chữ nhật, có hai hay nhiều ngăn hoạt động đồng thời. Nước chuyển động từ đầu này đến đầu kia của bể.

Chiều sâu của bể lắng H = 1,5-4m, chiều dài L = (8-12)×H, chiều rộng B = 3-6m. Bể lắng ngang được ứng dụng khi lưu lượng nước thải lớn hơn 15.000m^3/ngày đêm. Hiệu quả bể lắng là 60%.

Trong bể lắng, một hạt chuyển động theo dòng nước có vận tốc v và dưới tác dụng của trọng lực chuyển động xuống dưới với vận tốc ω. Như vậy, bể lắng có thể lắng những hạt mà quỹ đạo của chúng cắt ngang đáy bể trong phạm vi chiều dài của nó. Vận tốc chuyển động của nước trong bể lắng không lớn hơn 0,01m/s. Thời gian lắng từ 1 ÷ 3 giờ.

10.1.2.3. Bể lắng đứng

Sơ đồ bể lắng đứng được trình bày trên hình 10.2b. Bể lắng đứng là bể chứa hình trụ (hoặc tiết diện vuông) có đáy chóp. Nước thải được cho vào theo ống trung tâm. Sau đó, nước chảy từ dưới lên trên vào các rãnh chảy tràn. Như vậy, quá trình lắng cặn diễn ra trong dòng đi lên, vận tốc nước là 0,5-0,6m/s. Chiều cao vùng lắng 4-5m. Mỗi hạt chuyển động theo nước lên trên với vận tốc v và dưới tác dụng của trọng lực, hạt chuyển động xuống dưới với vận tốc ω. Nếu ω>v, hạt sẽ lắng nhanh; nếu ω<v, hạt bị nước cuốn lên trên. Hiệu quả lắng của bể lắng đứng thấp hơn bể lắng ngang khoảng 10-20%.

10.1.2.4. Bể lắng ly tâm

Bể lắng ly tâm (hình 10.2c) là bể chứa tròn. Nước chuyển động theo chiều từ tâm ra vành đai. Vận tốc nước nhỏ nhất là ở vành đai. Loại bể lắng này được ứng dụng cho lưu lượng nước thải lớn hơn 20.000m^3/ngđ. Chiều sâu phần lắng của bể là 1,5-5m, tỷ lệ đường kính và chiều sâu là 6-30. Người ta thường sử dụng bể có đường kính 16-60m. Hiệu quả lắng là 60%.

Hiệu quả lắng có thể được nâng cao bằng cách tăng vận tốc lắng nhờ chất đông tụ, keo tụ hoặc giảm độ nhớt của nước thải bằng cách đun nóng. Ngoài ra còn có thể tăng diện tích lắng và tiến hành quá trình lắng trong tầng nước mỏng. Khi chiều sâu nhỏ, quá trình lắng diễn ra trong thời gian ngắn (4-10 phút), cho phép giảm kích thước bể lắng. Quá trình này được thực hiện trong bể lắng dạng ống hoặc tấm chắn (hình10.2d). Đường kính ống 25-50mm và chiều dài 0,6-1m. Các ống có thể đặt nghiêng một góc nhỏ đến 5° hoặc lớn $45-60^o$.

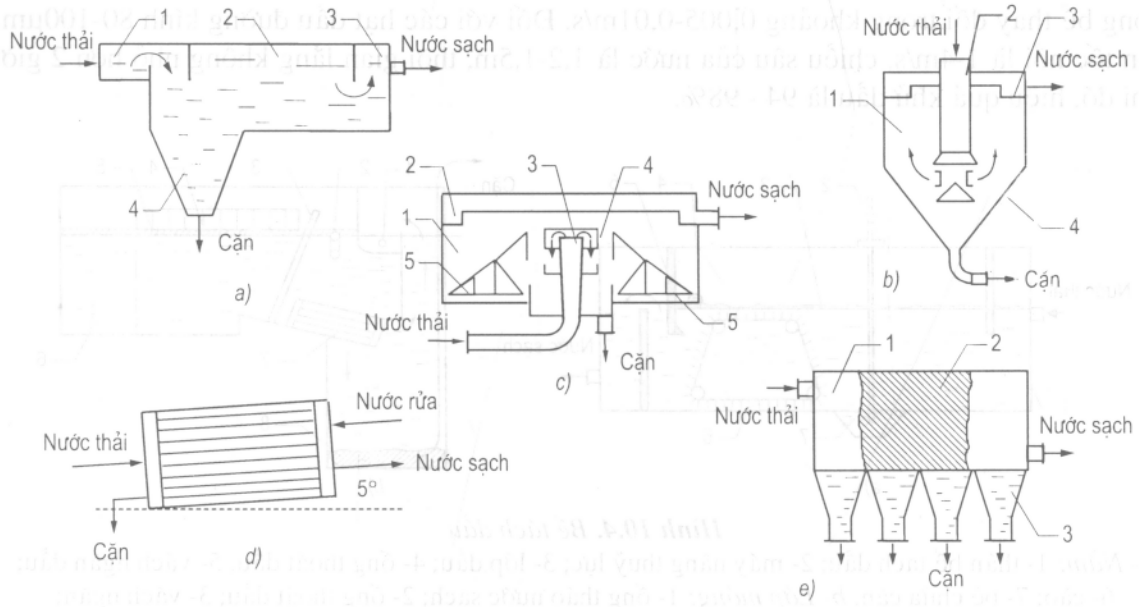
Thiết bị lắng dạng ống với góc nghiêng nhỏ hoạt động gián đoạn. Trước tiên, tiến hành quá trình lắng, sau đó rửa cặn trong ống. Để quá trình được diễn ra thuận lợi, ta cần phải phân phối đều nước cho các ống và thực hiện chế độ chảy tầng. Thiết bị kiểu này được sử dụng khi nồng độ tạp lơ lửng không lớn và lưu lượng 100-10.000m^3/ngày đêm. Tải trọng thuỷ lực của thiết bị lắng là 6-10m^3/h.m^2 tiết diện ống. Hiệu quả xử lý đạt 80-85%.

Trong thiết bị lắng dạng ống với góc nghiêng lớn, nước chảy từ dưới lên trên, còn cặn trượt liên tục theo ống xuống không gian chứa cặn. Sự tách cặn diễn ra liên tục nên không cần rửa ống. Tải trọng thuỷ lực của thiết bị là 2,4-7,2m^3/h.m^2 tiết diện ống.

10.1.2.5. Bể lắng vách nghiêng

Ở bên trong bể lắng vách nghiêng (hình 10.2e) có các tấm mỏng đặt nghiêng và song song với nhau. Nước vào chuyển động giữa các tấm này, cặn sẽ trượt xuống dưới vào bình chứa.

Bể lắng có thể được thiết kế cùng chiều (hướng chuyển động của nước và cặn cùng nhau), ngược chiều (nước và cặn chuyển động ngược nhau) và giao nhau (nước chuyển động thẳng góc với hướng chuyển động của cặn). Phổ biến nhất là thiết bị lắng ngược chiều.



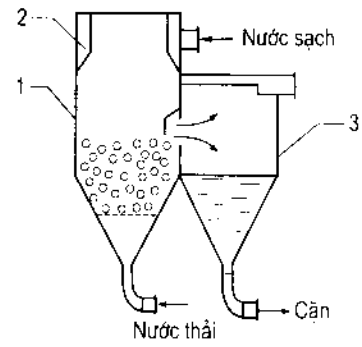
Hình 10.2. *Bể lắng*

a. Ngang: 1- cửa vào; 2- buồng lắng; 3- cửa ra; 4- buồng chứa cặn. *b. Đứng:* 1- thân; 2- ống trung tâm; 3- rãnh nước; 4- đáy chóp. *c. Ly tâm:* 1- thân; 2- rãnh nước; 3- cơ cấu phân phối; 4- buồng ổn định; 5- cào. *d. Dạng ống. e. Dạng vách nghiêng:* 1- thân; 2- các tấm mỏng; 3- buồng chứa cặn.

10.1.2.6. Bể lắng trong

Bể lắng trong được sử dụng để làm sạch tự nhiên và để lắng sơ bộ nước thải công nghiệp. Người ta thường sử dụng bể lắng với lớp cặn lơ lửng được tạo ra bằng các chất đông tụ.

Sơ đồ nguyên lý của bể lắng trong được trình bày trên hình 10.3. Nước đã hòa trộn với chất làm đông tụ được cho vào phần dưới bể lắng. Các bông chất đông tụ và các hạt lơ lửng bị hấp phụ chuyển động cùng chiều dòng nước, đi từ dưới lên trên (mặt cắt I.I). Lớp cặn lơ lửng hình thành trên mặt cắt này và đóng vai trò là lớp lọc. Khi đó, các hạt lơ lửng bám dính vào các bông đông tụ. Cặn được tách ra trong thiết bị ép cặn, còn nước trong qua rãnh chảy tràn được đưa đến các công đoạn xử lý tiếp theo.

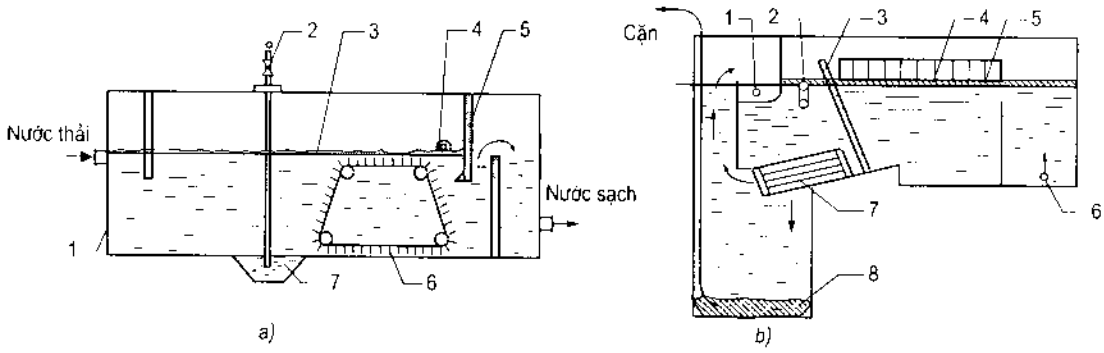


Hình 10.3. *Bể lắng trong*
1- phần lắng trong; 2- rãnh nước;
3- phần lắng cặn.

10.2. LOẠI TẠP CHẤT NỔI

Quá trình lắng cũng được ứng dụng để làm sạch nước khỏi dầu, mỡ, nhựa... Loại các tạp chất nổi tương tự như lắng chất rắn, chỉ khác là khối lượng riêng hạt nổi nhỏ hơn khối lượng riêng của nước.

Sơ đồ bể tách dầu được trình bày trên hình 10.4a. Vận tốc chuyển động của nước trong bể thay đổi trong khoảng 0,005-0,01m/s. Đối với các hạt dầu đường kính 80-100μm, vận tốc nổi là 1-4m/s, chiều sâu của nước là 1,2-1,5m, thời gian lắng không nhỏ hơn 2 giờ. Khi đó, hiệu quả khử dầu là 94 - 98%.



Hình 10.4. *Bể tách dầu*
a- Nằm: 1- thân bể tách dầu; 2- máy nâng thuỷ lực; 3- lớp dầu; 4- ống thoát dầu; 5- vách ngăn dầu; 6- cào; 7- bể chứa cặn. *b- Lớp mỏng:* 1- ống tháo nước sạch; 2- ống thoát dầu; 3- vách ngăn; 4- tấm nhựa xốp; 5- lớp dầu; 6- ống nhập nước thải; 7- bộ phận gồm các tấm dợn sóng; 8- cặn.

Ngoài ra, ta còn có thiết bị tách dầu bản mỏng (hình 10.4b). Loại thiết bị này hoàn thiện hơn, có kích thước nhỏ và kinh tế hơn. Khoảng cách giữa các bản là 50mm, góc nghiêng 45°, thời gian lưu của nước thải trong vùng lắng 2-4 phút, chiều dày của dầu nổi 0,1m, nồng độ dầu còn lại trong nước thải là 100mg/l.

Nước thải của nhà máy sản xuất dầu, chế biến thịt, các nhà ăn tập thể chứa mỡ cũng được xử lý trong thiết bị tương tự. Để tăng hiệu quả tách mỡ, người ta áp dụng các công cụ thổi khí.

Vận tốc nổi của hạt phụ thuộc kích thước, khối lượng riêng của nó và độ nhớt của môi trường. Khi Re < 0,25, vận tốc nổi được xác định bằng công thức sau:

$$\omega_n = \frac{d^2 g(\rho - \rho_h)}{18\mu} \tag{10.8}$$

Ở đây d - đường kính hạt nổi, m

ρ, ρ_h - khối lượng riêng của nước thải và hạt nổi, kg/m^3

μ - độ nhớt động học của nước thải, Pa.s

10.3. LỌC

Quá trình lọc được ứng dụng để loại ra khỏi nước thải các chất rắn hoặc lỏng phân tán có kích thước rất nhỏ, khó tách bằng phương pháp lắng. Quá trình phân riêng được thực hiện nhờ vách ngăn xốp. Vách ngăn xốp cho nước đi qua và giữ pha phân tán lại. Quá trình diễn ra dưới tác dụng của áp suất thuỷ tĩnh của cột nước, áp suất dư hay áp suất chân không.

10.3.1. Lọc qua vách ngăn

Việc chọn vật liệu làm vách ngăn phụ thuộc vào tính chất nước thải, nhiệt độ, áp suất lọc và cơ cấu của thiết bị. Vách ngăn có thể là các tấm lưới bằng thép không rỉ, nhôm, niken, đồng thau... và cũng có thể là các màng vải khác nhau (amiăng, thuỷ tinh, bông, lụa, sợi tổng hợp và nhân tạo). Đối với nước thải có tính ăn mòn hóa học, nhiệt độ cao, ta có thể sử dụng các vách lọc bằng kim loại.

Các vách lọc phải thỏa mãn các yêu cầu như trở lực tối thiểu, bền cơ học, dẻo, bền hóa học và không nở (trương phồng), không bị phá vỡ ở điều kiện lọc. Quá trình lọc được tiến hành với sự hình thành lớp cặn trên bề mặt vách lọc, dẫn tới sự bít kín các lỗ xốp của màng lọc.

Cặn tạo thành trong quá trình lọc có thể bị nén ép hoặc không nén ép. Cặn nén ép đặc trưng bởi sự giảm độ rỗng do nén ép và tăng trở lực cùng với tăng độ giảm áp. Còn đối với cặn không bị nén ép, độ rỗng và trở lực trong quá trình lọc không thay đổi. Các cặn loại này là các khoáng chất như cát, vôi, soda... có kích thước hạt >100μm.

Năng suất của thiết bị lọc được xác định bằng vận tốc lọc, là lượng nước đi qua vách ngăn trong một đơn vị thời gian.

Vận tốc lọc được xác định bằng phương trình:

$$\frac{dV}{Fd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu(R_c - R_v)} \tag{10.9}$$

Quá trình lọc có thể tiến hành với hiệu áp suất không đổi hoặc với vận tốc không đổi. Phương trình lọc khi hiệu suất cố định có dạng:

$$\frac{dV}{Fd\tau} = \frac{\Delta P}{\mu r_0\left(x_0 \frac{v}{F} + R_v\right)} \tag{10.10}$$

Phương trình lọc khi vận tốc quá trình không đổi:

$$\Delta P = \frac{\mu r_0 V}{\tau F\left(x_0 \frac{V}{f} + R_v\right)} \text{ hoặc } \Delta P = \frac{\mu r_0 \omega}{x_0 \omega \tau + R_v} \qquad (10.11)$$

Ở đây V - thể tích nước lọc trong thời gian τ, m^3

F - diện tích lọc, m^2

τ - thời gian lọc, s

ΔP - độ giảm áp, Pa

μ - độ nhớt động học của phần lỏng, Pa.s

R_c, R_v- trở lực của lớp cặn và vách lọc, m^{-2}

r_0 - trở lực riêng của cặn, m^{-2}

x_0 - tỉ lệ thể tích cặn trên thể tích nước lọc

Người ta sử dụng nhiều loại thiết bị lọc khác nhau để đạt được các yêu cầu là hiệu quả lọc tạp chất cao và vận tốc lọc tối đa.

Trong hệ thống xử lý nước thải, người ta sử dụng các thiết bị lọc gián đoạn như: lọc hút, lọc dạng tấm, lọc ép hoặc các thiết bị lọc liên tục như: lọc thùng quay, lọc đĩa, lọc băng tải. Các đặc tính so sánh của thiết bị lọc cho trong bảng 10.1.

Bảng 10.1. Đặc tính thiết bị lọc liên tục và gián đoạn

Yếu tố ảnh hưởng đến việc chọn thiết bị lọc	Thiết bị lọc gián đoạn			Thiết bị lọc liên tục		
	Lọc hút	Lọc tấm	Lọc ép	Thùng quay	Đĩa quay	Băng tải
Nồng độ huyền phù ban đầu,						
% tt: < 0,5	1	2	2	-	-	-
< 1,0	2-3	1-2	1	-	-	-
< 15,0	4	3-4	2-3	1-2	2	1
Khả năng rửa	4	3	2	1	-	2
Khả năng chế tạo từ thép chịu axit	1	4	4	1	4	3

Các kí hiệu đặc trưng cho chỉ số kinh tế kĩ thuật của thiết bị lọc:

1- cao; 2- tốt; 3- đạt; 4- thấp (được ứng dụng khi thật cần thiết); gạch ngang (-) -không đạt (không nên ứng dụng).

10.3.2. Thiết bị lọc với vách ngăn bằng hạt

Đó là các hồ chứa mà ở phần dưới của nó có cơ cấu thoát nước. Trên cơ cấu thoát nước người ta đặt lớp vật liệu đỡ, rồi đến lớp vật liệu lọc.

Các đặc trưng quan trọng của vật liệu lọc là độ rỗng (ε) và bề mặt riêng (a). Độ rỗng phụ thuộc cấu trúc môi trường, nó liên quan với kích thước, hình dạng của hạt. Bề mặt riêng của lớp hạt được tính theo công thức

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)\psi}{d_h}, m^2/m^3 \quad (10.12)$$

ở đây ψ - hệ số hình dạng hạt

d_h- đường kính hạt, m

Dựa theo cơ chế giữ hạt lơ lửng, người ta chia ra làm hai dạng lọc:

- Lọc qua màng cặn bẩn: được hình thành trên bề mặt lớp hạt.

- Lọc không hình thành màng cặn

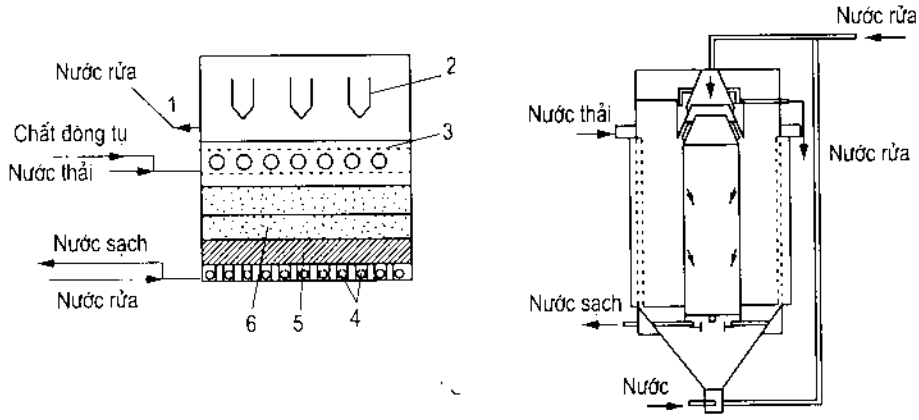
Trong trường hợp thứ nhất, các hạt được giữ lại có kích thước lớn hơn lỗ xốp vật liệu và nó trở thành vật liệu lọc. Quá trình này là quá trình lọc chậm. Trong trường hợp thứ hai, quá trình lọc diễn ra trong lớp hạt. Ở đó, các hạt bẩn được giữ trên hạt lọc bằng lực kết dính. Đây là quá trình lọc nhanh. Lực kết dính phụ thuộc vào kích thước và hình dạng hạt, độ nhám bề mặt và thành phần hóa học của nó, vận tốc dòng, nhiệt độ chất lỏng và tính chất tạp chất.

Thiết bị lọc với lớp hạt được chia ra thiết bị lọc nhanh và lọc chậm, thiết bị kín và hở. Chiều cao lớp hạt trong thiết bị lọc hở là 1-2m, còn trong thiết bị lọc kín 0,5-1m.

Các thiết bị lọc chậm được sử dụng để lọc nước thải không keo tụ. Chúng là hồ chứa bằng bê tông hoặc gạch với cơ cấu thoát nước và lớp hạt lọc ở phía trên. Vận tốc lọc phụ thuộc vào nồng độ các hạt lơ lửng: dưới 25mg/l, vận tốc lọc 0,2-0,3m/h; 25-30mg/l, vận tốc lọc 0,1-0,2m/h. Ưu điểm của quá trình lọc chậm là hiệu quả cao. Khuyết điểm là kích thước lớn, giá cao và xử lý cặn phức tạp.

Các thiết bị lọc nhanh có 2 dạng: một lớp và nhiều lớp. Trong thiết bị một lớp chỉ có một lớp lọc với các hạt vật liệu đồng nhất. Thiết bị lọc nhiều lớp bao gồm các tầng vật liệu khác nhau. Lớp trên có kích thước hạt lớn hơn lớp dưới. Ưu điểm của thiết bị lọc nhanh là năng suất cao và chu kỳ lọc dài. Vận tốc lọc khoảng 12-20m/h.

Một số sơ đồ thiết bị lọc được trình bày trên hình 10.5.



Hình 10.5. *Thiết bị lọc*

Nước thải đi vào thiết bị lọc, qua lớp vật liệu lọc và đi vào máng thu nước. Vật liệu lọc được bố trí bên trên nó từ 2 đến 4 lớp. Trong mỗi lớp, các hạt có kích thước bằng nhau. Chiều cao mỗi lớp là 1,5-2m. Vận tốc lọc 12-20m/h. Sau khi bị nhiễm bẩn, vật liệu lọc được rửa ngược bằng nước.

Thiết bị lọc với lớp hạt chuyển động là thiết bị có lớp hạt được bố trí thẳng đứng còn nước chuyển động ngang. Vật liệu lọc là cát thạch anh (1,5-3mm), đá cuội (3-10mm). Vận tốc lọc 15m/h, lượng nước rửa bằng 1-2% năng suất nước lọc; cột áp của nước trên lớp vật liệu lọc là 2-2,5m. Hiệu quả xử lý đạt 50-55%.

Ưu điểm của thiết bị lọc dạng này là vận tốc lọc lớn, hiệu quả lọc cao, chiếm diện tích ít. Khuyết điểm là lượng kim loại chế tạo lớn, vận hành phức tạp, cát dễ bị cuốn theo nước, mài mòn thành ống.

10.3.3. Thiết bị lọc micron

Quá trình lọc micron là lọc nước thải qua lưới xuyên lỗ, có kích thước 40-70μm. Chúng được ứng dụng để loại bỏ các vật liệu rắn và sợi. Vận tốc lọc khoảng 25-45m/h. Khi nồng độ hạt rắn lơ lửng là 15-20mg/l, hiệu quả xử lý 50-60%.

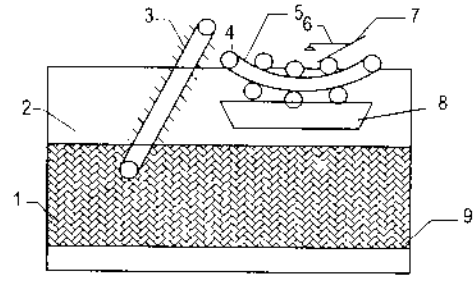
10.3.4. Thiết bị lọc từ

Thiết bị lọc từ được ứng dụng để loại bỏ các hạt nhiễm từ rất nhuyễn (0,5-5μm) ra khỏi nước. Thiết bị này có thể được trang bị từ cố định hoặc điện từ. Năng suất của chúng đạt $60m^3/h$, hiệu quả xử lý 80%. Ngoài các hạt nhiễm từ, thiết bị lọc có thể loại các hạt mài mòn, cát và các chất ô nhiễm khác. Khi nước thải qua các từ trường theo chế độ chảy tầng, các hạt từ có kích thước nhỏ hơn 50μm sẽ được tách ra bằng lọc hoặc lắng trọng lực. Hướng dòng vào trùng với hướng từ trường sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình lắng.

10.3.5. Lọc nhũ tương

Khi lọc nhũ tương qua lớp hạt, đặc tính bề mặt lọc đóng vai trò quan trọng. Quá trình chuyển động của các hạt nhũ tương qua bề mặt kị nước dễ dàng hơn qua bề mặt háo nước, vì trên bề mặt vật liệu háo nước có đám mây hydrat ngăn cản đường đi của các hạt nhũ tương.

Để loại sản phẩm dầu khí, ta có thể sử dụng thiết bị lọc với lớp bọt polyuretan (hình 10.6). Chiều cao lớp vật liệu 2-2,5m, kích thước hạt bọt PU là 5-10mm. Vận tốc lọc đến 25m/h. Các thiết bị lọc kiểu này có thể áp dụng khi nồng độ dầu trong nước thải lên đến 1000mg/l.



Hình 10.6. *Thiết bị lọc nhũ tương*
1. lớp bọt PU; 2. buồng chứa; 3. buồng truyền; 4. trục định hướng; 5. băng tải; 6. ống phun; 7. trục ép; 8. bình chứa dầu tái sinh; 9. lưới ngăn

Nước thải đi vào từ phía trên, chảy qua lớp vật liệu lọc, các giọt dầu được giữ lại còn nước sạch chảy ra ngoài. Sau khi bão hòa dầu mỡ, vật liệu lọc được tái sinh bằng cách vắt cơ học ba lần và được rửa lại bằng nước.

Chu kì lọc được xác định theo công thức:

$$\tau_l = \frac{KEW}{(C_d - C_c)V} \qquad (10.13)$$

ở đây K- hệ số không ổn định của quá trình, K = 0,85

E- khả năng chứa dầu của bọt poliuretan, kg/m^3

W- thể tích vật liệu lọc, m^3

C_d, C_c- nồng độ dầu mỡ trước và sau khi xử lý, kg/m^3

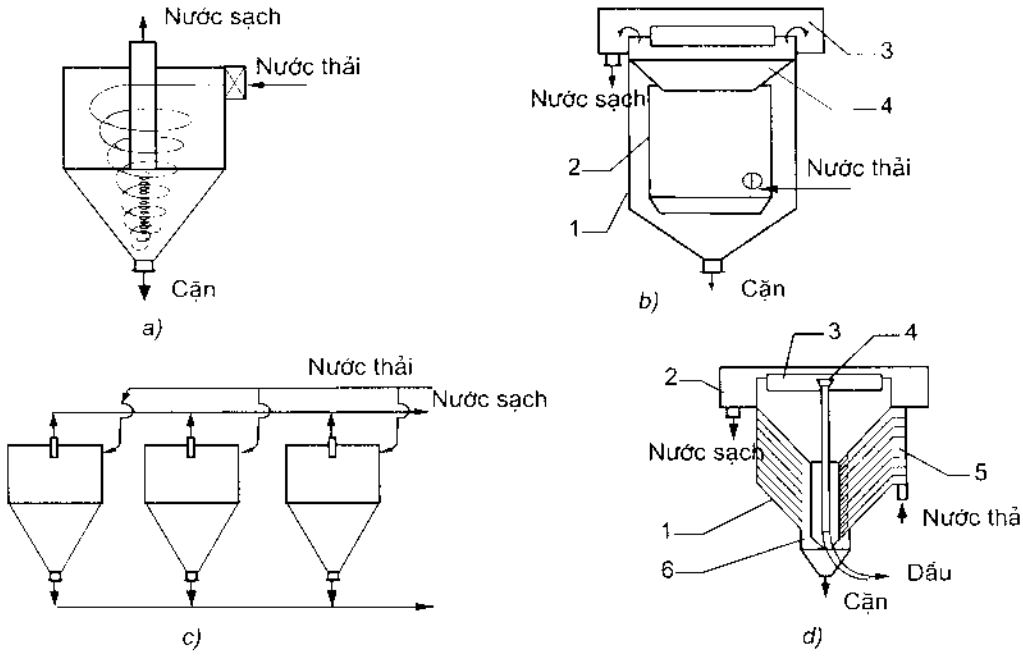
V- lưu lượng nước thải, m^3/h

10.4. TÁCH CÁC HẠT LƠ LỬNG DƯỚI TÁC DỤNG CỦA LỰC LI TÂM VÀ LỰC NÉN ÉP

Lắng các hạt lơ lửng dưới tác dụng của lực li tâm được tiến hành trong xiclon nước và máy li tâm.

10.4.1. Xiclon nước

Xiclon nước (hình 10.7) có kết cấu đơn giản, gọn, vận hành dễ dàng, năng suất cao và giá thành tương đối chấp nhận được.



Hình 10.7. *Xyclon nước*

a. Kiểu cột áp; b. Có ống trụ bên trong và tấm chắn: 1- thân; 2- ống trụ trong; 3- rãnh vành đai; 4- tấm chắn. *c. Cụm xiclon nước kiểu cột áp. d. Xiclon ướt nhiều tầng:* 1- tấm chắn; 2- rãnh nước; 3- tấm chảy tràn; 4- phễu thu dầu; 5- rãnh phân phối; 6- khe thoát cặn.

Khi chuyển động xoáy trong xiclon, các hạt lơ lửng trong nước chịu tác dụng của lực li tâm, làm chúng văng ra thành. Các thành phần lực ảnh hưởng đến quá trình này là lực trọng trường, lực quán tính và lực cản của dòng chuyển động.

Vận tốc chuyển động của hạt trong chất lỏng dưới tác dụng của lực li tâm phụ thuộc đường kính của hạt, chênh lệch khối lượng riêng $\Delta\rho$ giữa nước và hạt, độ nhớt μ, khối lượng riêng ρ của nước thải và gia tốc của trường li tâm I.

$$v = \frac{C^{0,385} d^{m} \rho^{\frac{(m-2)}{3}} (\Delta\rho)^{\frac{(m+1)}{3}} I^{\frac{(m+1)}{3}}}{\mu^{\frac{(2m-1)}{3}}} \qquad (10.14)$$

Hệ số C và chỉ số m phụ thuộc vào chế độ chảy. Đối với chế độ chảy tầng (Re≤ 16) m = 2, C = $1,7\times10^{-4}$. Đối với chế độ chuyển tiếp (Re =16-420), m = 1,2, C = $2,49\times10^{-3}$. Đối với chế độ chảy rối (Re > 420), m = 5,36, C = 0,5.

Hiệu quả của xiclon nước vào khoảng 70%. Khi giảm độ nhớt của nước thải, vận tốc lắng của hạt trong trường lực li tâm tăng. Khi tăng khối lượng riêng nước thải, chênh lệch khối lượng riêng giảm đối với hạt nặng, do đó làm giảm tốc độ lắng của nó; còn đối với hạt nhẹ hơn - vận tốc tăng.

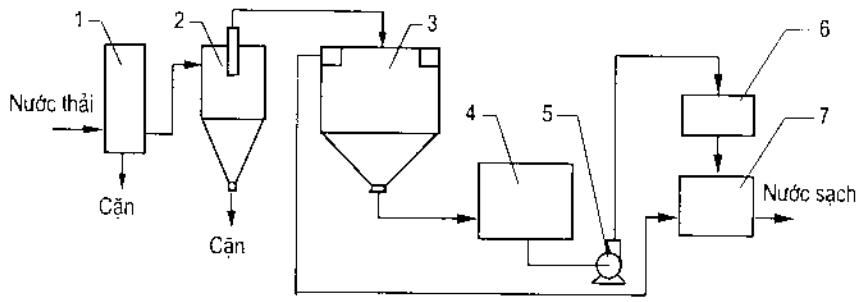
Xiclon nước được chế tạo có đường kính từ 10-700mm, chiều cao phần thân trụ gần bằng đường kính. Góc nghiêng phần đáy chóp 10-20.

10.4.2. Máy li tâm

Để loại cặn ra khỏi nước thải, người ta có thể ứng dụng máy li tâm lắng và li tâm lọc.

Lọc li tâm được thực hiện bởi chuyển động quay của huyền phù trong thiết bị dạng trống vành khăn, được bọc trong lớp vải lọc. Cặn ở lại trên thành trống, được lấy ra bằng phương pháp thủ công hoặc dao. Loại này hiệu quả khi cần thu sản phẩm với độ ẩm thấp và có yêu cầu rửa cặn.

Sơ đồ xử lý nước thải bằng máy li tâm được trình bày trên hình 10.8. Nước thải đầu tiên đi qua lưới chắn rác và loại cát, cặn trong xiclon.

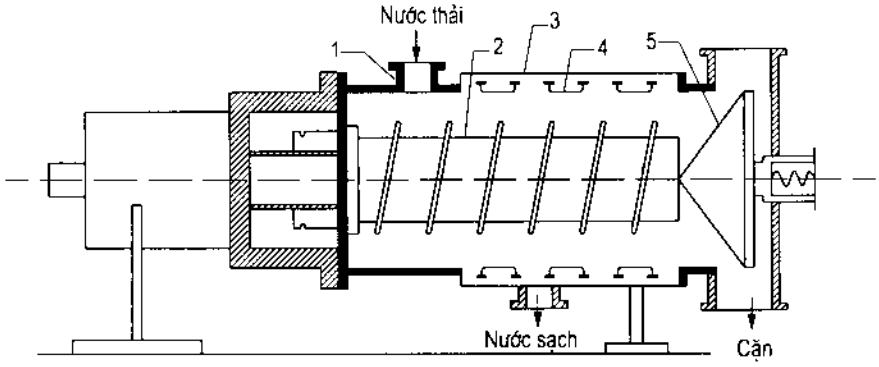


Hình 10.8. *Sơ đồ xử lý nước thải bằng máy li tâm*

1- lưới; 2- Xiclon nước; 3- bể lắng; 4- bể chứa; 5- bơm bùn; 6- máy li tâm; 7- bể chứa

10.4.3. Thiết bị ép cặn

So với máy li tâm, thiết bị ép cặn có các ưu điểm sau: không có phần chuyển động nhanh, độ ẩm của cặn thấp, chế tạo đơn giản và làm việc liên tục. Nhược điểm là pha rắn bị cuốn theo nước nhiều khi nồng độ của nó nhỏ và hạt phân tán cao (nhỏ hơn 100μm) và không thể rửa cặn trong thiết bị. Sơ đồ ép cặn được trình bày trên hình 10.9.



Hình 10.9. *Sơ đồ máy ép cặn*

1. phễu; 2. trục ép; 3. thân; 4. tấm chắn; 5. đầu nén.

Chương 11

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ LÝ

Như chúng ta đã biết, phương pháp hóa lý là một phương pháp chính để xử lý nước thải. Xử lý hóa lý là một tên gọi chung cho nhóm các phương pháp được áp dụng để xử lý nước thải gồm: đông tụ, keo tụ, hấp phụ, trao đổi ion, trích li, chưng cất, cô đặc, thẩm thấu ngược, siêu lọc, kết tinh, nhả hấp... Các phương pháp này được ứng dụng để loại các hạt lơ lửng phân tán (rắn và lỏng), các khí tan, các chất vô cơ và hữu cơ hòa tan trong nước thải.

So với phương pháp sinh học cũng đang tồn tại hiện nay, việc ứng dụng các phương pháp hóa lý để xử lý nước thải có các ưu điểm sau:

1. Có khả năng loại các chất độc hữu cơ không bị oxi hóa sinh học.
2. Hiệu quả xử lý cao hơn và ổn định hơn.
3. Kích thước hệ thống xử lý nhỏ hơn.
4. Độ nhạy đối với sự thay đổi tải trọng thấp hơn.
5. Có thể tự động hóa hoàn toàn.
6. Động học của các quá trình hóa lý đã được nghiên cứu kỹ hơn.
7. Phương pháp hóa lý không cần theo dõi các hoạt động của sinh vật.
8. Có thể thu hồi các chất có giá trị.

11.1. PHƯƠNG PHÁP ĐÔNG TỤ VÀ KEO TỤ

11.1.1. Đông tụ

Đông tụ là quá trình kết tụ các hạt phân tán và chất nhũ tương. Phương pháp đông tụ hiệu quả nhất khi được sử dụng để tách các hạt keo phân tán có kích thước 1-100μm.

Trong xử lý nước thải, sự đông tụ diễn ra dưới ảnh hưởng của chất bổ sung, gọi là chất đông tụ. Chất đông tụ trong nước tạo thành các bông hydroxit kim loại, lắng nhanh trong trường trọng lực. Các bông này có khả năng hút các hạt keo, hạt lơ lửng và kết hợp chúng với nhau do sự tích điện trái dấu giữa các hạt keo (điện tích âm yếu) và các bông đông tụ (điện tích dương yếu).

Quá trình hình thành các bông đông tụ diễn ra theo các giai đoạn sau:

$$Me^{3+} + HOH \rightleftharpoons Me(OH)^{2+} + H^+$$

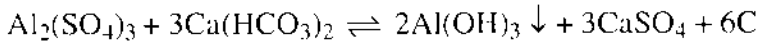
$$Me(OH)^{2+} + HOH \rightleftharpoons Me(OH)_2^{+} + H^+$$

$$Me(OH)_2^{+} + HOH \rightleftharpoons Me(OH)_3 + H^+$$

$$Me^{3+} + 3HOH \rightleftharpoons Me(OH)_3 + 3H^+$$

Chất đông tụ thường dùng là muối nhôm, sắt hoặc hỗn hợp của chúng. Việc chọn chất đông tụ phụ thuộc thành phần, tính chất hóa lý và giá thành của nó, nồng độ tạp chất trong nước, pH và giá thành phần muối của nước. Các muối nhôm được làm chất đông tụ là $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$; $NaAlO_2$, $Al_2(OH)_5Cl$; $KAl(SO_4)_2.12H_2O$ và $NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$. Phổ biến nhất là sunphat nhôm với pH tối ưu là 5-7,5. Sunphat nhôm tan tốt trong nước và có giá thành tương đối rẻ. Nó được sử dụng ở dạng khô hoặc dạng dung dịch 50%.

Quá trình tạo bông đông tụ của một số muối nhôm như sau:

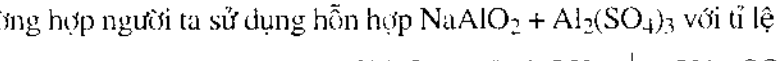


$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4 + 6CO_2$$

$NaAlO_2$ được dùng ở dạng khô hoặc dung dịch 45%. Nó là tác chất kiềm, khi pH = 9,3-9,8 sẽ tạo thành các bông lắng nhanh. Để trung hòa kiềm dư, ta có thể dùng axit hoặc khói lò chứa CO_2.

$$2NaAlO_2 + 2CO_2 + 3H_2O \rightleftharpoons 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3$$

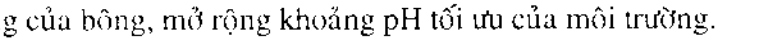
Đa số trường hợp người ta sử dụng hỗn hợp $NaAlO_2 + Al_2(SO_4)_3$ với tỉ lệ (10:1) ÷ (20:1):



$$6NaAlO_2 + Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \rightleftharpoons 8Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2CO_2$$

Sử dụng chung các muối này cho phép tăng hiệu quả lắng do tăng khối lượng riêng và vận tốc lắng của bông, mở rộng khoảng pH tối ưu của môi trường.

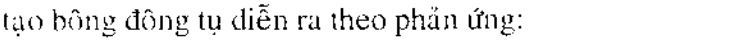
$Al_2(OH)_5Cl$ có tính axit yếu, do đó nó được dùng để xử lý nước kiềm yếu.



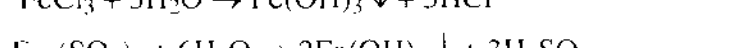
$$2Al_2(OH)_5Cl + Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons 4Al(OH)_3\downarrow + CaCl_2 + 2CO_2$$

Các muối sắt được dùng làm chất đông tụ là $Fe_2(SO_4)_3.2H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3.3H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$ và $FeCl_3$. Hiệu quả lắng sẽ cao hơn khi sử dụng dạng khô hoặc dung dịch 10-15%. Các sunphat được dùng ở dạng bột. Liều lượng chất đông tụ phụ thuộc pH của nước thải. Đối với Fe^{3+}, pH = 6÷9, còn đối với Fe^{2+} pH ≥ 9,5. Để kiềm hóa nước thải, ta dùng NaOH và $Ca(OH)_2$.

Quá trình tạo bông đông tụ diễn ra theo phản ứng:



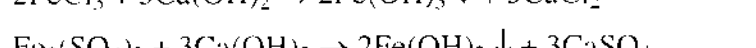
$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3HCl$$



$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4$$

Khi kiềm hóa:

$$2FeCl_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CaCl_2$$



$$Fe_2(SO_4)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3CaSO_4$$

Muối sắt có một số ưu điểm so với muối nhôm:

1. Hoạt động tốt hơn ở nhiệt độ nước thấp.
2. Giá trị tối ưu pH trong khoảng rộng hơn.
3. Bông bền và thô hơn.
4. Có thể ứng dụng cho nước có khoảng nồng độ muối rộng hơn.
5. Có khả năng khử mùi độc và vị lạ do có mặt của H_2S.

Tuy nhiên, chúng cũng có một số nhược điểm:

1. Có tính axit mạnh, làm ăn mòn thiết bị.

2. Bề mặt các bông ít phát triển hơn.

3. Tạo thành các phứa nhuộm tan mạnh.

Ngoài các chất nêu trên, người ta còn có thể sử dụng chất đông tụ khác là các loại đất sét, chất thải sản xuất chứa nhôm, hỗn hợp, dung dịch tẩy rửa, xỉ chứa SiO_2. Sử dụng hỗn hợp $Al_2(SO_4)_3$ và $FeCl_3$ với tỉ lệ từ 1:1 đến 1:2 thu được kết quả đông tụ tốt hơn khi dùng tác chất riêng lẻ.

11.1.2. Keo tụ

Keo tụ là quá trình kết hợp các hạt lơ lửng khi cho các hợp chất cao phân tử vào nước. Khác với đông tụ, quá trình keo tụ không chỉ diễn ra do tiếp xúc trực tiếp mà còn do sự tương tác lẫn nhau giữa các phân tử chất keo tụ bị hấp phụ trên các hạt lơ lửng.

Sự keo tụ được tiến hành để thúc đẩy quá trình tạo bông hydroxit nhôm và sắt với mục đích tăng vận tốc lắng của chúng. Việc sử dụng chất keo tụ cho phép giảm chất đông tụ, giảm thời gian đông tụ và tăng vận tốc lắng.

Chất keo tụ có thể là hợp chất tự nhiên và tổng hợp. Chất keo tụ tự nhiên là tinh bột, este, xenlulô, dextrin $(C_6H_{10}O_5)_n$. Chất keo tụ vô cơ là SiO_2 đã hoạt hóa ($xSiO_2.yH_2O$). Chất keo tụ hữu cơ tổng hợp là $[-CH_2-CH-CONH_2]_n$, poliacrilamit kĩ thuật (PAA), PAA hydrat hóa.

PAA kỹ thuật được điều chế khi tương tác acrylonitrin với axit sunfuaric, kết hợp với quá trình polime hóa acrylamit tiếp theo. Còn PAA hydrat hóa thu được do rửa PAA kỹ thuật bằng kiềm.

Liều lượng PAA tối ưu để xử lý nước thải công nghiệp dao động trong khoảng $0,4 \div 1 g/m^3$. PAA hoạt động trong khoảng pH rộng. Tuy nhiên, vận tốc lắng bông keo tụ giảm khi pH > 9.

Cơ chế làm việc của chất keo tụ dựa trên các hiện tượng sau: hấp phụ phân tử chất keo tụ trên bề mặt hạt keo, tạo thành mạng lưới phân tử chất keo tụ. Sự kết dính của các hạt keo do lực Van der Waals. Dưới tác động của chất keo tụ, giữa các hạt keo tạo thành cấu trúc ba chiều, có khả năng tách nhanh và hoàn toàn ra khỏi nước. Nguyên nhân xuất hiện cấu trúc này là sự hấp phụ các phân tử chất keo tụ trên một số hạt tạo thành các cầu nối polime giữa chúng. Các hạt keo được tích điện âm nên thúc đẩy quá trình keo tụ với các hydroxit nhôm hoặc sắt. Khi cho thêm silicat hoạt tính sẽ làm tăng 2-3 lần vận tốc lắng và tăng hiệu quả lắng trong.

PAA được sản xuất ở dạng 7-9% keo, đóng rắn ở nhiệt độ 273^oK. Khi cho PAA vào nước thì độ nhớt của nó tăng đột ngột.

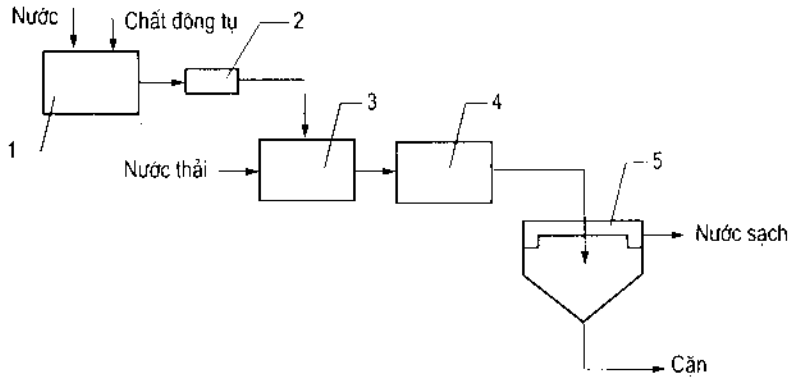
Hiệu quả của chất keo tụ được tính theo công thức:

$$\eta_{kt} = \frac{(\omega_{kt} - \omega)}{\omega q} \qquad (11.1)$$

Ở đây ω_{kt}, ω - vận tốc lắng cặn có chất keo tụ và không có chất keo tụ, mm/s

q - tiêu hao chất keo tụ trên 1 tấn chất rắn, g/kg

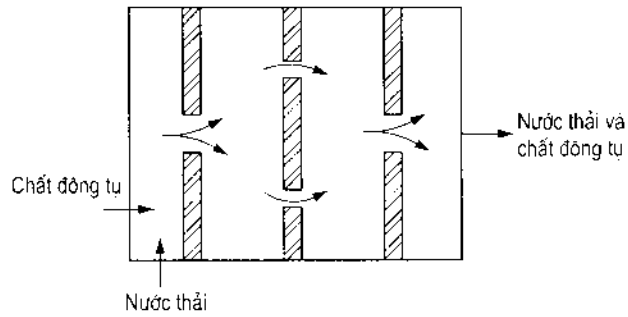
Quá trình xử lý nước thải bằng đông tụ và keo tụ gồm các giai đoạn sau: định lượng và trộn tác chất với nước thải, tạp bông và lắng xuống (xem hình 11.1)



Hình 11.1. *Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải bằng đông tụ*

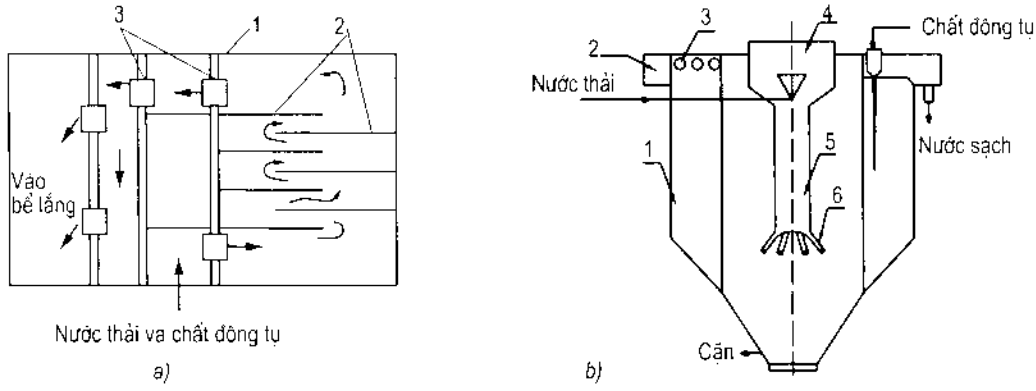
1- bình chứa để chuẩn bị dung dịch; 2- máy định lượng; 3- máy trộn; 4- buồng tạo bông; 5- thiết bị lắng cặn.

Trộn chất đông tụ với nước có thể bằng máy trộn thuỷ lực và cơ khí. Trong máy trộn thuỷ lực, quá trình diễn ra do sự thay đổi hướng chuyển động và vận tốc dòng nước (xem hình 11.2). Trong thiết bị cơ khí, phải chú ý trộn đều và chậm để các hạt gần tạo bông không bị phá vỡ bởi cánh khuấy quay.



Hình 11.2. *Máy trộn thủy lực*

Sau khi trộn với tác chất, nước thải được đưa vào buồng tạo bông. Sự tạo bông diễn ra chậm sau 10-30 phút. Sơ đồ buồng tạo bông có vách ngăn được trình bày trên hình 11.3.



Hình 11.3. *Sơ đồ tạo bông có vách ngăn*

a) 1. hành lang; 2. Vách ngăn; 3. cửa sổ

b) 1. thân 2. rãnh; 3. lỗ tách nước trong; 4. Bộ tách khí; 5. ống trung tâm; 6. ống phân phối

Nước thải trộn với chất đông tụ theo ống đi vào ngăn tách không khí. Sau đó, nước đi theo ống trung tâm đến các ống phân phối quay nước trong vùng vành ngăn. Các hạt lơ lửng cùng với bông đông tụ sẽ kết hợp trong vùng vành khăn. Các hạt lơ lửng kết dính trên bông, lắng xuống đáy và được lấy ra khỏi thiết bị. Nước sạch chảy qua các lỗ vào máng thu nước.

11.2. TUYỂN NỔI

Tuyển nổi được ứng dụng để loại ra khỏi nước các tạp chất phân tán không tan và khó lắng, có khối lượng riêng nhỏ hơn nước. Trong nhiều trường hợp, tuyển nổi còn được sử dụng để tách chất tan như chất hoạt động bề mặt. Tuyển nổi ứng dụng để xử lý nước thải của nhiều ngành sản xuất như: chế biến dầu mỏ, tơ sợi nhân tạo, giấy xenlulô, da, hóa chất, thực phẩm, chế tạo máy. Nó còn được dùng để tách bùn hoạt tính sau khi xử lý hóa sinh.

Ưu điểm của phương pháp tuyển nổi là hoạt động liên tục, phạm vi ứng dụng rộng rãi, chi phí đầu tư và vận hành không lớn, thiết bị đơn giản, vận tốc nổi lớn hơn vận tốc lắng, có thể thu cặn với độ ẩm nhỏ (90 - 95%) với hiệu quả cao (95 - 98%), và thu hồi tạp chất. Tuyển nổi kèm theo sự thổi khí, làm giảm nồng độ chất hoạt động bề mặt và các chất dễ bị oxi hóa.

Cơ sở của quá trình tuyển nổi là sự lôi cuốn các hạt lơ lửng lên bề mặt các bọt khí phân tán nhỏ, tạo thành lớp bọt có nồng độ tạp chất cao hơn trong nước ban đầu.

Hiệu quả phân riêng bằng tuyển nổi phụ thuộc kích thước và số lượng bọt khí. Kích thước tối ưu của bọt khí là 15 - 30μm. Để có kích thước bọt ổn định, trong quá trình tuyển nổi người ta dùng thêm các chất tạo bọt. Chất tạo bọt có thể là dầu thông, phenol, ankyl, sunphat natri, cresol $CH_3C_6H_4OH$.

Trọng lượng của hạt không được lớn hơn lực kết dính với bọt khí và lực nâng của bọt khí. Kích thước hạt để tuyển nổi hiệu quả phụ thuộc vào trọng lượng riêng của hạt và khoảng 0,2-1,5 mm.

Có nhiều phương pháp tuyển nổi để xử lý nước thải: tuyển nổi với sự tách không khí từ dung dịch; tuyển nổi với việc thổi khí qua lớp vật liệu xốp, tuyển nổi hóa học, tuyển nổi điện, tuyển nổi với sự phân tách không khí bằng cơ khí.

11.2.1. Tuyển nổi với sự tách không khí từ dung dịch

Tuyển nổi được áp dụng để làm sạch nước thải chứa các hạt ô nhiễm rất mịn. Bản chất của phương pháp này là tạo dung dịch quá bão hòa không khí. Khi giảm áp suất, các bọt khí sẽ tách ra khỏi dung dịch và làm nổi chất bẩn.

Tùy thuộc vào biện pháp tạo dung dịch quá bão hòa, người ta chia ra tuyển nổi chân không, áp suất và bơm dâng.

1. Trong tuyển nổi chân không, nước thải được bão hòa không khí ở áp suất khí quyển trong buồng thông khí, sau đó cho vào buồng tuyển nổi, với áp suất giữ ở khoảng

225-300mmHg bằng bơm chân không. Trong buồng tuyển nổi, các bong bóng khí rất nhỏ thoát ra sẽ làm nổi một phần chất bẩn. Quá trình tuyển nổi kéo dài 20 phút.

Ưu điểm của phương pháp này là: sự tạo bọt khí và sự kết dính với các hạt bẩn diễn ra trong môi trường yên tĩnh (xác suất phá vỡ tổ hợp bọt - hạt bẩn là tối thiểu); tiêu hao năng lượng là tối thiểu. Khuyết điểm là độ bão hòa của nước bởi không khí không lớn, vì vậy phương pháp này không thể áp dụng khi nồng độ hạt lơ lửng cao (không lớn hơn 250-300mg/l); cần phải chế tạo thiết bị tuyển nổi kín và có bố trí cào cơ khí bên trong.

2. Tuyển nổi áp suất phổ biến hơn tuyển nổi chân không. Phương pháp này cho phép làm sạch nước với nồng độ chất lơ lửng 4-5g/l.

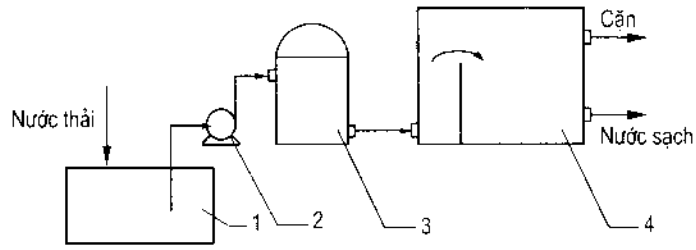
Thiết bị tuyển nổi áp suất so với thiết bị tách dầu bảo đảm nồng độ tạp chất còn lại trong nước nhỏ hơn 5-10 lần và kích thước nhỏ hơn 5-10 lần. Quá trình được tiến hành trong 2 giai đoạn:

i) Bão hòa nước bằng không khí dưới áp suất cao.

ii) Tách khí hòa tan dưới áp suất khí quyển.

Sơ đồ tuyển nổi cột áp được trình bày trên hình 11.4.

Nước thải được đưa vào bằng bình tiếp nhận và bơm vào bình cao áp. Không khí được hút đồng thời vào ống hút của bơm. Trong bồn cao áp (ở áp suất 0,15-0,4MPa), không khí sẽ hòa tan vào nước. Sau đó trong buồng tuyển nổi ở áp suất khí quyển, không khí tách ra ở dạng các bọt khí và kéo theo các hạt lơ lửng. Lớp bọt cùng với hạt rắn được tách từ bề mặt nước cào cơ giới. Nước trong đi ra từ đáy thiết bị tuyển nổi. Khi sử dụng chất đông tụ, sự tạo bông diễn ra trong bình cao áp.



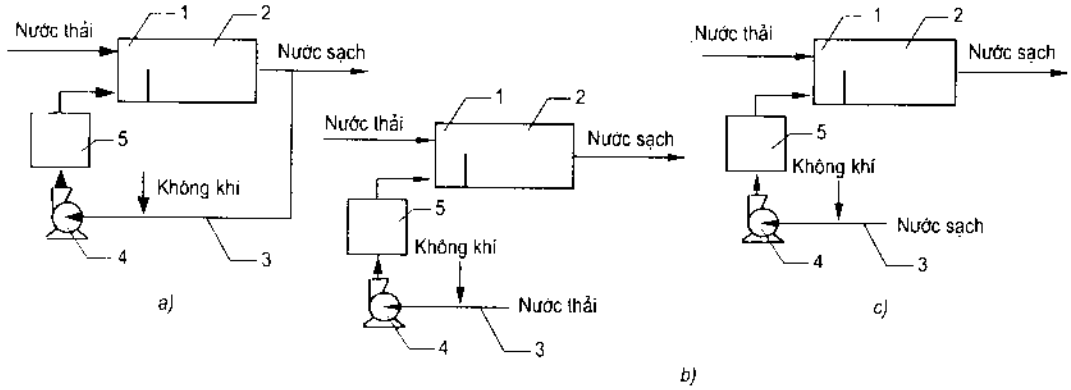
Hình 11.4. *Sơ đồ hệ thống tuyển nổi áp suất*
1- bồn chứa; 2- bơm; 3- bồn áp suất; 4- bể tuyển nổi.

Trong sơ đồ hình 11.4 toàn bộ nước thải được bão hòa không khí. Còn một số phương pháp khác được thể hiện trên hình 11.5

Các sơ đồ này nên sử dụng khi tiến hành keo tụ nước thải sơ bộ nhằm mục đích giảm sự phá vỡ các bông keo tụ trong máy bơm.

Trong trường hợp c, lượng nước qua thiết bị tuyển nổi gia tăng. Do đó, thể tích thiết bị và chi phí năng lượng cho sự vận chuyển nước cũng lớn. Tuy nhiên, hiệu quả tuyển nổi cao hơn do các bông chất bẩn được giữ nguyên và do đó nổi nhanh hơn.

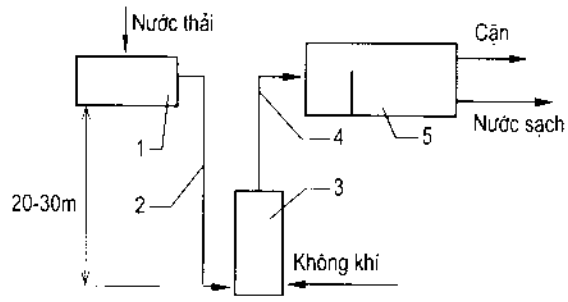
Thiết bị tuyển nổi áp lực có năng suất từ 5-10 đến 1.000-2.000 m^3/h. Chúng hoạt động với các thông số kỹ thuật như sau: áp suất trong bình cao áp 0,17-0,39 MPa; thời gian lưu trong bình cao áp 14 phút, trong buồng tuyển nổi 10-20 phút; thể tích không khí chiếm 1,5-5% thể tích nước cần xử lý.



Hình 11.5. *Các sơ đồ tuyển nổi áp lực*
a- tuần hoàn nước sau xử lý: bão hòa không khí cho phần nước sau xử lý ;
b- bão hòa một phần nước thải: bão hòa không khí cho một phần nước thải;
c- bão hòa nước sạch: được sử dụng khi nồng độ chất bẩn cao.
1- ngăn tiếp nhận; 2- ngăn tuyển nổi; 3- đường hút; 4- bơm; 5- bồn cao áp.

Trường hợp cần thiết phải tiến hành đồng thời quá trình tuyển nổi và oxi hoá chất ô nhiễm nên bão hoà nước bằng không khí giàu oxi hoặc ozôn. Còn để tránh các quá trình oxi hóa, người ta thay không khí bằng khí trơ.

Thiết bị bơm dâng được sử dụng để xử lý nước thải trong công nghiệp hóa học. Chúng có kết cấu đơn giản và chi phí năng lượng giảm từ 2-4 lần so với thiết bị áp suất. Nhược điểm của thiết bị này là buồng tuyển nổi phải được bố trí cao. Sơ đồ thiết bị được trình bày trên hình 11.6.



Hình 11.6. *Sơ đồ hệ thống tuyển nổi bơm dâng*
1- bồn cao vị; 2- ống dẫn; 3- bình sục khí;
4 - ống dẫn; 5- bể tuyển nổi.

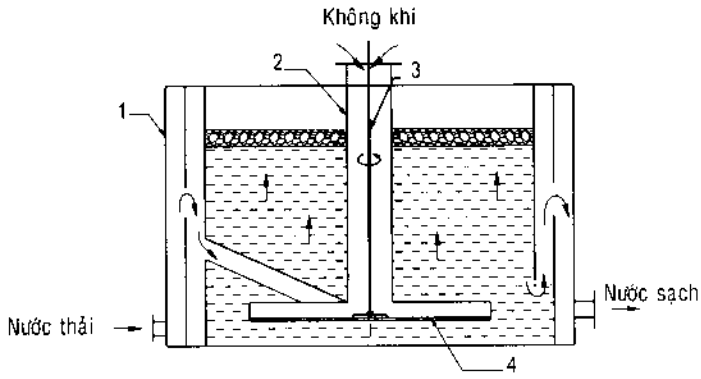
11.2.2. Tuyển nổi với sự phân tán không khí bằng cơ khí

Trong thiết bị tuyển nổi, sự phân tán khí được thực hiện nhờ bơm tuabin kiểu cánh quạt, thực chất là đĩa có cánh quay hướng lên trên. Thiết bị kiểu này được ứng dụng để xử lý nước có nồng độ các hạt lơ lửng cao (> 2000 g/l). Khi quay cánh quạt trong chất lỏng, trong thiết bị xuất hiện một số lượng đáng kể các dòng xoáy nhỏ và được phân tán thành bọt khí có kích thước xác định. Mức độ phân tán càng cao, bọt khí càng nhỏ, quá trình càng hiệu quả. Tuy nhiên, vận tốc quay quá cao sẽ làm tăng đột ngột dòng chảy rối và có thể phá vỡ tổ hợp hạt - khí, do đó làm giảm hiệu quả xử lý.

Sơ đồ máy tuyển nổi có cánh quạt được trình bày trên hình 11.7.

Để đạt hiệu quả tuyển nổi, độ bão hòa không khí của nước cao (10÷50% thể tích). Thông thường máy tuyển nổi gồm một số buồng mắc nối tiếp. Đường kính cánh quạt 600-700mm.

Thiết bị khí động được sử dụng để xử lý nước thải chứa nhiều tạp chất hòa tan, có tính ăn mòn. Sự phân tán bọt khí đạt được nhờ vòi phun đặc biệt gắn trên ống phân phối khí. Thường vòi phun có đường kính lỗ 1-1,2mm, áp suất làm việc 0,3-0,5MPa. Vận tốc tia khí ở đầu ra của vòi phun 100-200m/s. Thời gian tuyển nổi được xác định bằng thực nghiệm, thường trong khoảng 15-20 phút.



Hình 11.7. *Thiết bị tuyển nổi có cánh quạt*

11.2.3. Tuyển nổi nhờ phân tán khí qua các tấm xốp

Khi cho không khí qua các tấm sứ xốp, ta sẽ thu được bọt khí, có bán kính được xác định bằng công thức sau:

$$R = 6\sqrt[4]{r^2\sigma} \qquad (11.2)$$

Ở đây R, r - bán kính bong bóng khí và lỗ, m

σ - sức căng bề mặt của nước,

Phương pháp này có các ưu điểm như kết cấu đơn giản, chi phí năng lượng thấp. Tuy nhiên, khuyết điểm của phương pháp này là các lỗ xốp mau bẩn, dễ bị bịt kín, khó chọn vật liệu có lỗ giống nhau để tạo bọt khí nhuyễn và kích thước bằng nhau.

Hiệu quả tuyển nổi phụ thuộc lỗ xốp, áp suất không khí, lưu lượng không khí, thời gian tuyển nổi, mực nước trong thiết bị tuyển nổi. Theo số liệu thực nghiệm, các thông số hiệu quả tối ưu cho quá trình tuyển nổi gồm: kích thước lỗ 4-20μm, áp suất không khí 0,1-0,2MPa, lưu lượng không khí 40-70m^3/m^2.h. Thời gian tuyển nổi 20-30 phút, mực nước trong buồng tuyển nổi 1,5-2,0m.

11.2.4. Các phương pháp tuyển nổi khác

Ngoài ra, người ta còn thực hiện một số phương pháp tuyển nổi khác là tuyển nổi hóa học, sinh học và ion.

Tuyển nổi hóa học: trong quá trình xử lý nước, có thể diễn ra các quá trình hoá học với sự phát sinh các khí khác như O_2, CO_2, Cl_2... Bọt của các khí này có thể kết dính với các chất lơ lửng không tan và nổi lên. Tuy nhiên, phương pháp này tiêu hao rất nhiều tác chất.

Tuyển nổi sinh học: phương pháp này được ứng dụng để nén bùn từ bể lắng đợt I khi xử lý nước thải sinh hoạt. Trong phương pháp này, bùn được đun nóng bằng hơi nước đến 35-55^{0}C và nhiệt độ này được giữ trong một ngày. Do hoạt động của các vi sinh vật, các bọt khí sinh ra và lôi cuốn các hạt cặn lên bề mặt bọt khí, nổi lên trên. Ở đó, chúng được

nén và khử nước. Bằng cách này trong vòng 5-6 ngày đêm, độ ẩm của cặn có thể giảm đến 80% và đơn giản hóa quá trình xử lý tiếp theo.

Tuyển nổi ion: quá trình này được tiến hành như sau: người ta cho không khí và chất hoạt động bề mặt vào nước thải. Chất hoạt động bề mặt trong nước tạo thành các ion có điện tích trái dấu với điện tích của ion cần loại bỏ. Không khí ở dạng bọt sẽ đưa chất hoạt động bề mặt cùng chất bẩn lên lớp bọt.

Phương pháp này có thể áp dụng để tách các kim loại như Mo, W, V, Pt, Ce, Re... Quá trình đạt hiệu quả cao khi nồng độ ion thấp $10^{-3} \div 10^{-2}$ mol.ion/l.

Trong trường hợp cần tiến hành đồng thời quá trình tuyển nổi và oxi hóa chất ô nhiễm, người ta bão hòa nước bằng không khí giàu oxi hoặc ozôn. Còn để hạn chế quá trình oxi hóa thì thay không khí bằng khí trơ.

11.2.5. Xử lý bằng phương pháp tách phân đoạn bọt (tách bọt)

Phương pháp tách phân đoạn bọt dựa trên sự hấp phụ chọn lọc một hay vài cấu tử chất tan trên bề mặt bọt khí, nổi lên trên xuyên qua dung dịch.

Quá trình này được ứng dụng để loại chất hoạt động bề mặt ra khỏi nước thải, tương tự quá trình hấp phụ trên chất rắn.

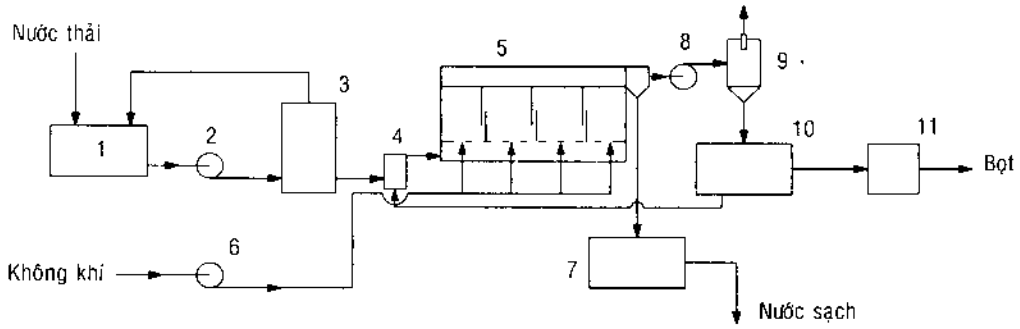
Hiệu quả thu hồi phụ thuộc vào nhiều tham số. Cùng với sự gia tăng nồng độ chất hoạt động bề mặt, khả năng tạo bọt của dung dịch và hiệu quả thu hồi tăng, thời gian cần thiết để thu hồi tối đa chất hoạt động bề mặt giảm. Điều này xảy ra do khi nồng độ chất hoạt động bề mặt tăng, độ phân tán bọt tăng. Độ kiềm của dung dịch tăng bắt đầu từ pH = 9,5, hiệu quả thu hồi chất hoạt động bề mặt tăng, khi đạt giá trị khoảng 12,3, hiệu quả giảm nhẹ. Một lượng phụ gia chất điện li không lớn (≤ 0,0005 mol/l) KCl, K_2SO_4, $K_4P_2O_7$, KNO_3, $NaNO_3$, NH_4NO_3 cũng làm cho hiệu quả thu hồi tăng. Điều này được giải thích là các ion điện li hấp thu một phần nước nên làm gia tăng nồng độ hữu dụng chất hoạt động bề mặt.

Nhiệt độ ảnh hưởng đến tính ổn định bọt của chất hoạt động bề mặt. Khi nhiệt độ tăng, tính ổn định bọt giảm và ngược lại. Ngoài ra, nhiệt độ tăng làm đường kính bọt tăng và làm thay đổi độ hòa tan của chất hoạt động bề mặt.

Sơ đồ quá trình xử lý nước thải khỏi chất hoạt động bề mặt bằng phương pháp phân riêng bọt được trình bày trên hình 11.8.

Thiết bị phân riêng có các ngăn được cấp khí. Với chiều cao lớp nước trong của các ngăn là 0,5 - 0,8 m. Nước sạch đi vào thùng chứa, còn bọt nhờ quạt đưa vào xiclon, ở đây pha khí tách ra khỏi chất lỏng. Từ xiclon, hỗn hợp nước và bọt đi vào thiết bị lắng. Nước sau thiết bị lắng quay lại ngăn phân riêng đầu tiên, còn bọt vào buồng cô đặc. Quá trình tách bọt không chỉ thu hồi được chất hoạt động bề mặt mà đồng thời còn loại được các hạt huyền phù, nhũ tương và một phần chất tan.

Trong quá trình phân riêng, bọt tạo thành có nồng độ chất hoạt động bề mặt khá cao. Việc tách bọt rất khó khăn, vì vậy, trong đa số các trường hợp, chất hoạt động bề mặt trở thành chất thải.



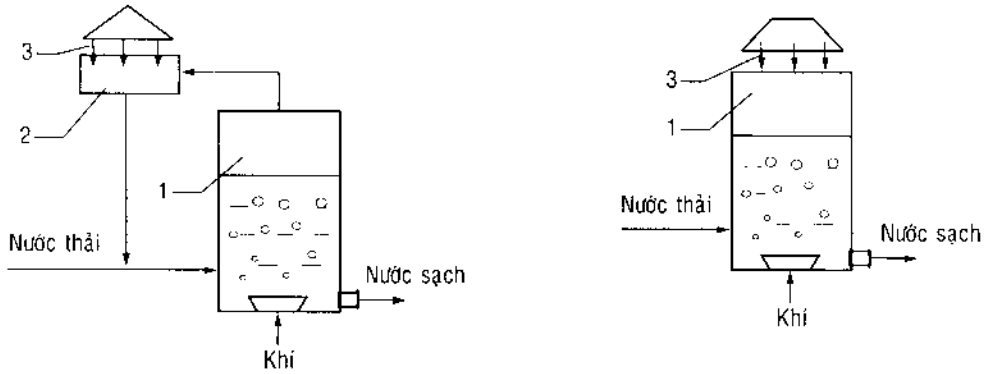
Hình 11.8. *Sơ đồ xử lý nước thải bằng phương pháp tách bọt*
1. bể chứa; 2. bơm; 3. bể trung gian; 4. lưu lượng kế; 5. máy phân riêng;
6. máy thổi khí; 8. quạt; 9. xiclon nước; 11. bể lắng; 11. ngăn chứa bọt.

Như vậy, quá trình xử lý nước thải khỏi chất hoạt động bề mặt bằng phương pháp tách bọt có các nhược điểm sau:

1. Tạo thành chất ngưng giàu chất hoạt động bề mặt, bị phân huỷ chậm

2. Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt trong nước thải tăng, hiệu quả xử lý giảm.

Do đó, người ta đề nghị phương pháp xử lý chất hoạt động bề mặt kết hợp với phương pháp tách bọt rồi phân huỷ bức xạ để loại trừ hoàn toàn chất thải dạng bọt. Sơ đồ nguyên lí của phương pháp này được trình bày trên hình 11.9.



Hình 11.9. *Sơ đồ thiết bị xử lý nước thải bằng phương pháp tách bọt - bức xạ*
1- Tháp sục khí; 2- Thiết bị bức xạ; 3- Tia bức xạ.

Theo sơ đồ a, nước thải chứa chất hoạt động bề mặt được cho liên tục vào tháp. Không khí cũng được sủi bọt vào thùng này. Bọt tạo thành trong tháp được đưa qua thiết bị bức xạ, chiếu bằng tia gama (γ). Nhờ đó chất hoạt động bề mặt bị phân huỷ còn bọt ngưng tụ.

Theo sơ đồ b, bọt không đi ra khỏi tháp mà bị phân huỷ ngay trên đỉnh tháp bằng tia γ.

Phương pháp cho phép xử lý nước thải với nồng độ chất hoạt động bề mặt cao. Tuy nhiên, sự phân huỷ hoàn toàn chất hoạt động bề mặt thành nước và CO_2 không kinh tế. Thích hợp nhất là phân huỷ chúng thành các chất dễ bị oxi hóa sinh học.

11.3. HẤP PHỤ

Phương pháp hấp phụ được ứng dụng rộng rãi để làm sạch triệt để nước khỏi các chất hữu cơ hòa tan sau xử lý hóa sinh, nếu nồng độ các chất này không cao, khó phân hủy sinh học và độc.

Hấp phụ được ứng dụng để khử độc nước thải, loại bỏ các thành phần hóa chất diệt cỏ, phenol, thuốc sát trùng, các hợp chất nitơ vòng thơm, chất hoạt động bề mặt, thuốc nhuộm... Ưu điểm của phương pháp này là hiệu quả cao, có khả năng xử lý và thu hồi các chất này.

Khi xử lý bằng phương pháp hấp phụ, chất ô nhiễm có thể được tái sinh, phân huỷ, tiêu huỷ cùng với chất hấp phụ. Hiệu quả xử lý của phương pháp này đạt khoảng 80-95%, phụ thuộc vào bản chất hóa học của chất hấp phụ, diện tích bề mặt tiếp xúc, cấu trúc hóa học của cấu tử trong dung dịch.

11.3.1. Chất hấp phụ

Chất hấp phụ thường dùng là than hoạt tính, các chất tổng hợp và chất thải của một số ngành sản xuất (tro, xỉ, mạt cưa...). Chất hấp phụ vô cơ như đất sét, silicagen, keo nhôm và các hydroxit kim loại ít được sử dụng vì năng lượng tương tác tương đối lớn. Phổ biến nhất là than hoạt tính, tuy nhiên cần lưu ý đến các yếu tố như tương tác yếu với phân tử nước và mạnh với các chất hữu cơ, có lỗ xốp thô tương đối (8-50Å) để có thể hấp phụ các phân tử hữu cơ lớn và phức tạp, có lượng chất bị hấp phụ lớn trong thời gian tiếp xúc ngắn, tính chọn lọc cao và khả năng được phục hồi.

Ngoài ra, việc lựa chọn than hoạt tính cần phải lưu ý là than phải bền nước và thấm nước nhanh. Trong quá trình xử lý nước thải, người ta sử dụng than mịn với kích thước hạt 0,25-0,5mm và than phân tán cao với hạt nhỏ hơn 40mm. Than phải có hoạt tính xúc tác thấp đối với phản ứng oxi hóa và trùng ngưng. Điều đó là do quá trình oxy hóa và trùng ngưng một số chất ô nhiễm trong nước thải có thể được tăng tốc nhờ xúc tác than, tạo ra nhựa bít kín lỗ xốp của than và gây khó khăn cho việc tái sinh ở nhiệt độ thấp. Cuối cùng chúng phải có giá thành thấp, không giảm khả năng hấp phụ sau khi tái sinh và bảo đảm số chu kỳ làm việc lớn.

Nguyên liệu để sản xuất than hoạt tính có thể là bất kỳ vật liệu chứa cacbon nào như: than, gỗ, polime, chất thải rắn của công nghiệp thực phẩm, giấy, xenlulô...

Vận tốc quá trình hấp phụ phụ thuộc nồng độ, cấu trúc của chất hòa tan, nhiệt độ nước, hình dạng và tính chất hấp phụ. Trong trường hợp tổng quát, quá trình hấp phụ bao gồm ba giai đoạn:

1. Chuyển vật chất từ nước thải đến bề mặt hạt hấp phụ (khuếch tán ngoài)
2. Hấp phụ
3. Chuyển vật chất vào trong hạt hấp phụ (khuếch tán trong)

Quá trình hấp phụ diễn ra nhanh nên giai đoạn xác định vận tốc quá trình hấp phụ chỉ là quá trình khuếch tán ngoài và khuếch tán trong. Trong một số trường hợp, cả hai giai đoạn khuếch tán cùng quyết định vận tốc hấp phụ.

Trong vùng khuếch tán ngoài, vận tốc truyền khối được xác định chủ yếu bằng cường độ rối của dòng, phụ thuộc vào vận tốc chất lỏng. Ở vùng khuếch tán trong, cường độ truyền khối phụ thuộc hình dạng và kích thước lỗ xốp, hạt, kích thước phân tử chất cần hấp phụ và hệ số truyền khối.

Để tính toán sơ bộ, nên chọn vận tốc dòng chảy 1,8m/h và đường kính hạt d_h = 2,5mm. Nếu ω và d_h nhỏ hơn các giá trị vừa nêu thì quá trình được xác định bởi khuếch tán ngoài, nếu lớn hơn - khuếch tán trong.

11.3.2. Hệ thống hấp phụ

Quá trình xử lý nước bằng hấp phụ tiến hành với sự khuấy trộn mãnh liệt chất hấp phụ với nước, lọc nước qua lớp chất hấp phụ ở trạng thái đứng yên hoặc giả lỏng, trong các thiết bị hoạt động liên tục hoặc gián đoạn.

Khi trộn chất hấp phụ với nước, người ta sử dụng than hoạt tính ở dạng hạt 0,1mm và nhỏ hơn. Quá trình được tiến hành một hoặc nhiều bậc.

Hấp phụ một bậc được ứng dụng khi chất hấp phụ rất rẻ hoặc là chất thải của sản xuất. Quá trình hấp phụ nhiều bậc sẽ đạt hiệu quả cao hơn. Khi đó, ở bậc một, người ta chỉ sử dụng lượng than cần thiết để giảm nồng độ chất ô nhiễm từ C_0 đến C_1. Sau đó, than được tách ra bằng phương pháp lắng hoặc lọc, còn nước thải đi vào bậc hai để được tiếp tục xử lý bằng than mới.

Đối với quá trình một bậc, lượng chất hấp phụ cần thiết phải cho vào nước thải để giảm nồng độ chất bẩn từ C_0 đến C_c được xác định từ phương trình cân bằng vật chất:

$$m = \frac{Q(C_0 - C_c)}{a}, \text{ kg} \qquad (11.3)$$

Ở đây C_0, C_c - nồng độ chất ô nhiễm ban đầu và cuối, kg/m^3

a - hệ số hấp phụ, g/g chất hấp phụ

Q - lượng nước thải, m^3

Nếu nồng độ cuối bằng nồng độ cân bằng, $C_c = C_{cb}$, và áp dụng biểu thức quan hệ giữa a và C_{cb}:

$$a = kC_{cb} \qquad (11.4)$$

với k là hệ số phân phối chất bẩn giữa chất hấp phụ và dung dịch:

$$k = \frac{C_0 - C_c}{C_0 - C_{cb}} \approx 0,7 \div 0,8 \qquad (11.5)$$

thì ta có thể xác định được nồng độ cân bằng:

$$C_{cb} = \frac{QC_c}{Q + km} \qquad (11.6)$$

Như vậy đối với quá trình nhiều bậc, nồng độ chất bẩn ở bậc thứ n được xác định bằng công thức sau:

$$C_n = \left(\frac{Q}{Q + km}\right)^n C_0 \quad (11.7)$$

Lượng than cho mỗi bậc hấp phụ:

$$m = \frac{Q}{k}\left(\sqrt[n]{\frac{C_0}{C_c}} - 1\right) \quad (11.8)$$

Số bậc hấp phụ cần thiết:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{C_0}{C_c}\right)}{\ln\left(\frac{Q + km}{Q}\right)} \quad (11.9)$$

Trong sơ đồ ngược chiều, chất hấp phụ được cho một lần vào bậc cuối cùng và nó chuyển động ngược chiều nước thải. Theo sơ đồ này, quá trình xử lý tiến hành liên tục với lượng chất hấp phụ ít hơn rất nhiều so với sơ đồ hấp phụ liên tiếp. Tuy nhiên, thiết bị loại này đắt hơn và vận hành phức tạp hơn.

Nồng độ còn lại trong nước thải sau bậc hấp phụ thứ n được tính theo công thức:

$$n = \frac{\frac{km}{Q} - 1}{\left(\frac{km}{Q}\right)^{n+1} - 1} \quad (11.10)$$

Lượng chất hấp phụ cho vào bậc cuối cùng có thể tính theo phương trình:

$$\alpha m^{n+1} - \beta m - \gamma = 0 \quad (11.11)$$

Với

$$\alpha = \left(\frac{k}{Q}\right)^{n+1} \quad (11.12)$$

$$\beta = \frac{kC_0}{QC_n} \quad (11.13)$$

$$\gamma = \frac{C_0}{C_n} - 1 \quad (11.14)$$

Số bậc hấp phụ được tính theo công thức:

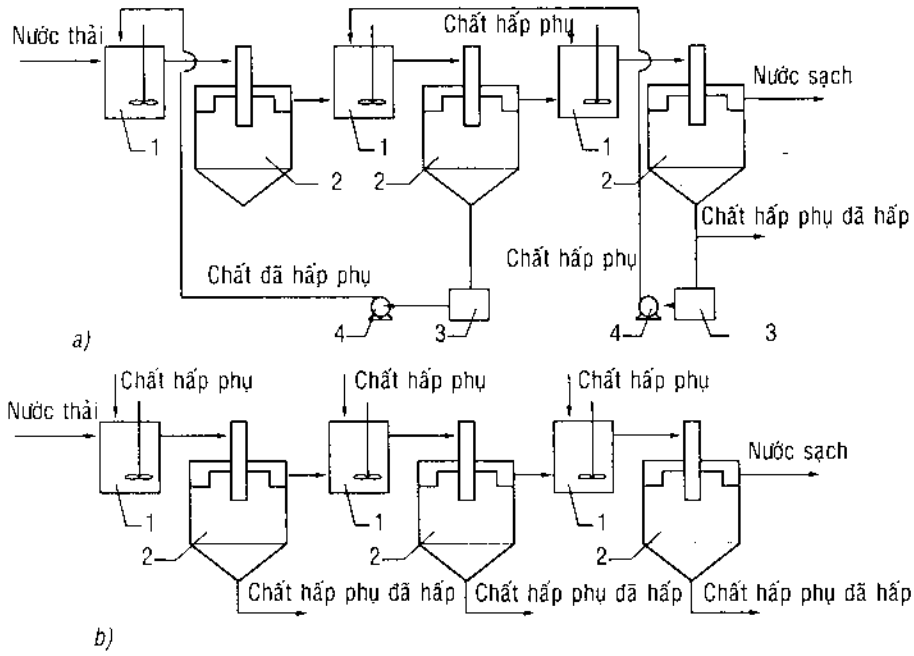
$$n = \frac{\ln\left[\frac{C_0}{C_n}\left(\frac{km}{Q} - 1\right) + 1\right]}{\ln\left(\frac{km}{Q}\right)} - 1 \quad (11.15)$$

Xử lý trong điều kiện động được tiến hành khi lọc nước thải qua lớp chất hấp phụ. Vận tốc lọc phụ thuộc nồng độ chất tan dao động từ 2-4 đến 5-6m^3/m^2h. Nước trong tháp

chuyển động từ dưới lên trên. Chất hấp phụ được sử dụng ở dạng hạt có kích thước trong khoảng 1,5-5mm. Hạt nhỏ hơn sẽ làm tăng trở lực lọc. Than được xếp trên lớp sỏi, còn sỏi được bố trí trên lưới đỡ. Để tránh sự bít kín, chất hấp phụ nước thải không được chứa tạp chất lơ lửng.

Do đó, để thúc đẩy quá trình hấp phụ, ta có thể cho quá trình tiến hành với chế độ chảy sao cho giai đoạn khuếch tán trong quyết định vận tốc của quá trình, mà trở lực giai đoạn này có thể giảm bằng cách thay đổi cấu trúc và kích thước hạt.

Sơ đồ hệ thống hấp phụ được trình bày trên hình 11.10.



Hình 11.10. *Sơ đồ hệ thống hấp phụ*

a- nạp chất hấp phụ ngược dòng:

1- bình khuấy trộn; 2- bình lắng; 3- bình nhận chất hấp phụ; 4- bơm.

b- nạp chất hấp phụ tuần tự: 1- bình khuấy trộn; 2- bình lắng.

11.3.3. Tái sinh chất hấp phụ

Tái sinh than hoạt tính có thể được tiến hành bằng hơi nước bão hòa, hơi quá nhiệt hoặc khí trơ nóng với các nhiệt độ sau: hơi quá nhiệt 200-300°C, khí trơ 120-140°C.

Để tái sinh than hoạt tính, người ta có thể ứng dụng phương pháp chiết bằng các dung môi hữu cơ có nhiệt độ bay hơi gần với hơi nước. Các dung môi hữu cơ được sử dụng là metanol, benzen, toluen, dicloetan... Sau xử lý, phần dung môi còn lại trong than được loại ra bằng hơi nước hoặc khí trơ.

Trong trường hợp chất thải không đáng giá, người ta tiến hành phục hồi phân huỷ bằng tác chất hóa học (oxi hóa bằng clo, ozôn hoặc bằng nhiệt...). Tái sinh bằng nhiệt được tiến hành trong lò ở nhiệt độ 700-800°C và không có oxi.

Người ta còn nghiên cứu phương pháp tái sinh than bằng vi sinh, trong đó chất thải được oxi hóa bởi vi sinh. Phương pháp này cho phép tăng thời gian sử dụng than.

11.4. TRAO ĐỔI ION

Phương pháp trao đổi ion được ứng dụng để loại ra khỏi nước các kim loại (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg, Cd, V, Mn...), các hợp chất của As, P, CN^- và các chất phóng xạ. Phương pháp này cho phép thu hồi các chất có giá trị với độ hiệu quả cao. Trao đổi ion được ứng dụng rộng rãi để khử muối trong nước cấp.

Bản chất của trao đổi ion là quá trình tương tác pha rắn với dung dịch mà trong đó, chất rắn có thể trao đổi các ion của nó bằng các ion khác có trong dung dịch. Các cấu tử của pha rắn này được gọi là ionit không tan trong nước. Các ionit có khả năng hấp thu các ion dương được gọi là cationit và các ionit có khả năng hấp thu các ion dương được gọi là anionit. Nếu ionit vừa trao đổi cation và anion người ta gọi chúng là ionit lưỡng tính. Cationit có tính axit, còn anionit có tính kiềm.

Khả năng hấp phụ của ionit được đặc trưng bởi dung lượng trao đổi, xác định bằng số đương lượng ion được hấp thu bởi một đơn vị khối lượng hay thể tích ionit. Dung lượng trao đổi được chia làm dung lượng toàn phần, tĩnh, động. Dung lượng toàn phần là lượng chất được hấp phụ khi bão hòa hoàn toàn một đơn vị khối lượng hay thể tích ionit. Dung lượng tĩnh là dung lượng trao đổi của ionit khi cân bằng trong điều kiện làm việc cho trước. Dung lượng tĩnh thường nhỏ hơn dung lượng toàn phần. Dung lượng động là dung lượng trao đổi của ionit đến giai đoạn trượt qua của các ion trong nước lọc. Dung lượng động thường nhỏ hơn dung lượng tĩnh.

11.4.1. Ionit tự nhiên và tổng hợp

Các ionit có thể là vô cơ và hữu cơ, có thể là chất tự nhiên hay nhân tạo.

Các ionit tự nhiên vô cơ là zeolit, đất sét, đá bồ tát (fenspat)... Các chất này có tính trao đổi cation là do chúng chứa các nhôm silicat dạng $Na_2O.Al_2O_3.nSiO_2.mH_2O$. Các hợp chất flo apatit $[Ca_5(PO_4)_3]F$ và hydroxit apatit $[Ca_5(PO_4)_3]OH$ cũng có tính chất trao đổi ion.

Các chất vô cơ tổng hợp là silicagen, pecmutit (chất làm mềm nước), các oxit và hydroxit khó tan của một vài kim loại (nhôm, crom, kẽm...). Tính trao đổi cation của silicagen là do sự trao đổi ion hydro của nhóm hydroxit với ion kim loại có trong môi trường kiềm. Pecmutit được điều chế bằng cách làm nóng chảy các hợp chất chứa nhôm silic, có khả năng trao đổi cation.

Các ionit hữu cơ tự nhiên là các chất mùn của đất và than. Chúng có tính axit yếu, không bền hóa học, cơ học, dung lượng trao đổi nhỏ (đặc biệt trong môi trường trung tính). Các ionit hữu cơ nhân tạo là các nhựa trao đổi ion với diện tích bề mặt lớn. Các nhựa tổng hợp là hợp chất cao phân tử, các gốc hydrocacbon của chúng tạo thành mạng lưới không gian với các nhóm trao đổi ion định vị trên đó (ví dụ như RSO_3H, ROH). R- ma trận (mạng lưới); H- ion đối kháng; SO_3 - ion mốc.

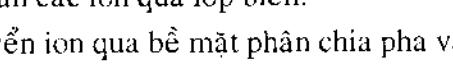
11.4.2. Cơ sở của quá trình trao đổi ion

Phản ứng trao đổi ion diễn ra như sau:

Khi tiếp xúc với cationit:

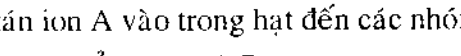
$$RSO_3H + NaCl \rightleftharpoons RSO_3Na + HCl$$

Khi tiếp xúc với anionit:



$$ROH + NaCl \rightleftharpoons RCl + NaOH$$

Ở dạng tổng quát các phản ứng này có thể trình bày như sau:



$$mA + RmB \rightleftharpoons mRA + B$$

Phản ứng xảy ra cho đến khi đạt trạng thái cân bằng ion. Vận tốc xác lập cân bằng phụ thuộc các yếu tố bên ngoài và bên trong: chế độ thuỷ động của chất lỏng, nồng độ các ion trao đổi, cấu trúc hạt ionit, khả năng thấm đối với ion.

Quá trình trao đổi ion có thể tiến hành qua một số giai đoạn:

1. Vận chuyển các ion A từ trong dòng chất lỏng đến mặt ngoài màng biên bao quanh hạt ionit.
2. Khuếch tán các ion qua lớp biên.
3. Vận chuyển ion qua bề mặt phân chia pha vào hạt nhựa.
4. Khuếch tán ion A vào trong hạt đến các nhóm trao đổi ion.
5. Phản ứng trao đổi ion A và B.
6. Khuếch tán ion B bên trong hạt đến bề mặt phân chia pha.
7. Chuyển ion B qua bề mặt phân chia pha đến mặt trong màng biên.
8. Khuếch tán ion B qua màng.
9. Khuếch tán ion B vào trong lòng dòng lỏng.

Vận tốc trao đổi ion được xác định bởi giai đoạn chậm nhất:

- Khuếch tán trong màng lỏng hoặc khuếch tán trong hạt ionit. Phản ứng hóa học trao đổi ion diễn ra nhanh và không xác định vận tốc chung của quá trình.

Khi nồng độ chất bẩn trong nước thải nhỏ hơn 0,003mol/l, hoặc chính xác hơn chuẩn số Bio rất nhỏ so với 1 ($Bi<<1$), vận tốc được xác định bởi sự khuếch tán qua màng lỏng. Với nồng độ lớn hơn 0,1mol/l (hoặc $Bi>>1$), vận tốc quá trình được xác định bởi sự khuếch tán ion trong hạt. Nồng độ trong khoảng 0,003-0,1mol/l, giai đoạn xác định là cả hai quá trình khuếch tán.

Ở đây, chuẩn số Bio được tính bằng công thức:

$$Bi = \frac{\beta r_0}{KD} \qquad (11.15)$$

β - hệ số truyền khối,

r_0 - bán kính hạt,

K - hằng số Henri

D- hệ số khuếch tán,

Hệ số khuếch tán của các ion khác nhau trong hạt nhựa vào khoảng 10^{-6} đến 10^{-9} cm^2/s, còn trong nước là 10^{-4}-$10^{-5}cm^2/s$. Hệ số khuếch tán giảm khi kích thước ion tăng.

- Đối với vùng khuếch tán ngoài khi chuẩn số Re từ 2 ÷ 30, để tính hệ số truyền khối có thể sử dụng công thức sau:

$$Nu = 0,725Re^{0,47}Pr^{1/3} \quad (11.16)$$

Với $Nu = \frac{\beta d_h}{D}$ - chuẩn số Nusselt

$Re = \frac{\omega d_h}{\nu}$ - chuẩn số Reynoldt

$Pr = \frac{\nu}{D}$ - chuẩn số Prandtl

d_h- đường kính hạt nhựa, m

ω - vận tốc nước thải, m/s

ν - độ nhớt vận động của nước thải, m^2/s

β - hệ số truyền khối, m/s

11.4.3. Tái sinh ionit

Người ta phục hồi cationit bằng dung dịch axit 2-8%. Khi đó, chúng chuyển sang dạng H^+. Sau khi xới tơi và rửa, các cationit được tích điện bằng cách cho dung dịch muối đi qua chúng, nhóm H^+ được thay bằng nhóm Na^+, còn dung dịch muối được axit hóa thành HCl.

Các anionit được phục hồi bằng dung dịch kiềm 2-6%, chuyển sang dạng OH^-.

11.5. THẨM THẤU NGƯỢC VÀ SIÊU LỌC

Thẩm thấu ngược và siêu lọc là quá trình lọc dung dịch qua màng bán thẩm thấu dưới áp suất cao hơn áp suất lọc. Thẩm thấu ngược cho các phân tử dung môi đi qua và giữ lại các hạt (phân tử, ion hydrat hóa) có kích thước nhỏ hơn hoặc gần bằng kích thước phân tử dung môi. Còn siêu lọc loại các hạt có kích thước lớn hơn 10 lần. Giới hạn ứng dụng của các quá trình lọc như sau:

Quá trình	Thẩm lọc ngược	Siêu lọc	Lọc thông thường
d, μm	0,0001-0,001	0,001-0,02	0,02-10

Như vậy quá trình thẩm thấu ngược khác với lọc thông thường ở đường kính hạt. Áp suất cần thiết để tiến hành quá trình thẩm thấu ngược là 6-10 MPa, lớn hơn áp suất của quá trình siêu lọc rất nhiều (0,1-0,5MPa).

Thẩm thấu ngược được ứng dụng rộng rãi để khử muối trong hệ thống cấp nước cho nhà máy nhiệt điện. Trong những năm gần đây, quá trình này bắt đầu được ứng dụng để xử lý nước thải cho công nghiệp và đô thị.

Ưu điểm của phương pháp thẩm thấu ngược là:

1. Không có sự chuyển pha khi loại tạp chất nên tiêu hao năng lượng ít.

2. Có thể tiến hành quá trình ở nhiệt độ thường, không dùng hoặc bổ sung tác chất rất ít.

3. Kết cấu đơn giản.

Khuyết điểm của phương pháp này là:

1. Năng suất, hiệu quả làm sạch và thời gian làm việc của màng lọc giảm khi nồng độ chất tan trên bề mặt màng lọc tăng.

2. Quá trình hoạt động dưới áp suất cao, do đó cần có vật liệu đặc biệt làm kín thiết bị.

Hiệu quả quá trình thẩm thấu ngược phụ thuộc vào tính chất màng lọc. Màng lọc cần có các ưu điểm sau: có khả năng phân riêng lớn, khả năng xuyên thấu lớn (năng suất cao), bền môi trường, không thay đổi tính chất trong khi vận hành, bền cơ học và rẻ. Áp suất thấm lọc của một số muối có nồng độ 1.000mg/l như sau:

Muối	NaCl	Na_2SO_4	$MgSO_4$	$CaCO_3$	$(NH_4)_2CO_3$	$MgCl_2$
Áp suất thấm lọc, kPa	79	42	25	58	89	67

Áp suất của quá trình thẩm thấu ngược lớn hơn áp suất thấm lọc rất nhiều.

Cơ chế của quá trình thẩm thấu ngược có thể được hiểu như sau: màng lọc thu gom nước tự do (không tham gia vào quá trình hòa tan) trên bề mặt của mình. Chiều dày của lớp phân tử nước bị hấp phụ bằng hoặc lớn hơn phân nửa đường kính lỗ xốp của màng lọc dưới, dưới tác dụng của áp suất, chỉ có nước sạch đi qua lỗ xốp. Mặc dầu các ion khác kích thước nhỏ hơn kích thước phân tử nước nhưng chúng không đi qua lỗ xốp là do xung quanh chúng có đám mây hydrat bao bọc. Kích thước của đám mây hydrat rất khác nhau. Nếu chiều dày lớp phân tử nước nhỏ hơn 1/2 đường kính lỗ xốp thì cùng với nước, các chất tan sẽ đi qua màng.

Cơ chế của siêu lọc hoàn toàn khác. Chất tan bị giữ trên màng lọc vì kích thước phân tử của chúng lớn hơn đường kính lỗ xốp hoặc do ma sát phân tử với thành lỗ xốp của màng. Quá trình này phức tạp hơn nhiều.

Để tiến hành quá trình, người ta sử dụng các màng không lỗ xốp, màng động và màng khuếch tán (màng nhựa giả đồng thể) và màng xốp, mỏng chế tạo từ vật liệu polime. Phổ biến nhất là màng polime bằng axetat xenlulô. Ngoài ra, còn có các màng từ polietylen, đồng polime etylen-propylen được flo hóa, polytetrafloetylen, thuỷ tinh xốp, axeto butyrat xenlulô...

Màng lọc axetat xenlulô có cấu trúc không đẳng hướng. Lớp hoạt tính phía trên có chiều dày đến 0,25μm là lớp không phân riêng, còn ở dưới là lớp hạt thô (100-200μm) đảm bảo độ bền cơ của màng lọc. Màng lọc axetat xenlulô làm việc ổn định trong khoảng áp suất 1-8MPa, nhiệt độ 0-30^{0}C và pH = 3-8. Để làm màng siêu lọc, người ta sử dụng nitrat xenlulô, có cấu trúc tương tự màng lọc axetat xenlulô.

Quá trình phân riêng bằng màng phụ thuộc áp suất, điều kiện thuỷ động, cấu trúc thiết bị, bản chất và nồng độ nước thải, nồng độ tạp chất và nhiệt độ. Nồng độ dung dịch

tăng làm cho áp suất thấm lọc tăng càng làm giảm khả năng thẩm thấu cũng như tính chọn lọc.

Thẩm thấu ngược được sử dụng cho nồng độ chất điện phân như sau:

- Đối với muối hóa trị 1 - không lớn hơn 5-10%
- Đối với muối hóa trị 2 - không lớn hơn 10-15%
- Đối với muối đa hóa trị - không lớn hơn 15-20%

Đối với các chất hữu cơ, các giới hạn nồng độ sẽ cao hơn. Để giảm ảnh hưởng của sự phân cực do nồng độ, người ta tiến hành tuần hoàn dung dịch và tạo chế độ xoáy rối ở lớp chất lỏng sát màng bằng cánh khuấy, rung, tăng tốc.

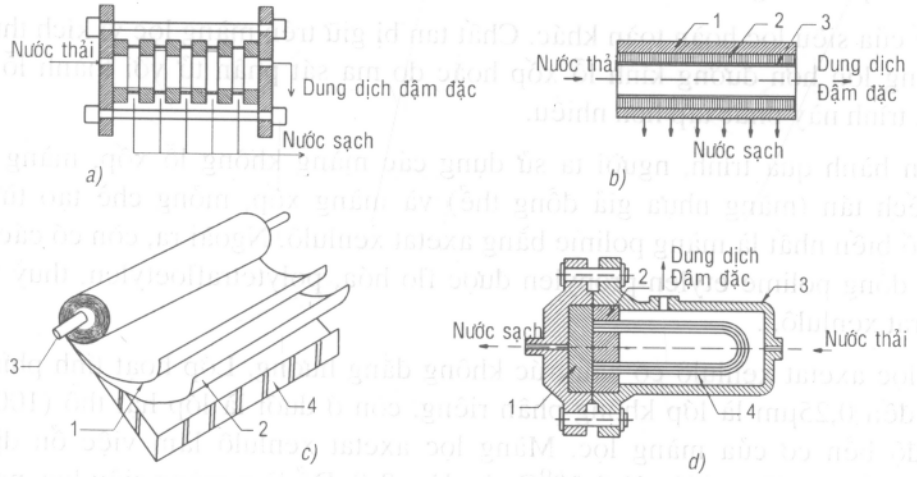
Bản chất chất tan ảnh hưởng đến tính chọn lọc của màng. Khi có cùng khối lượng phân tử, chất hữu cơ được chắn bởi màng tốt hơn chất vô cơ. Khi tăng áp suất, năng suất thiết bị tăng theo bởi vì động lực quá trình tăng. Tuy nhiên, áp suất tăng làm màng bị ép chặt và do đó giảm tính xuyên thấm. Chính vì vậy, đối với mỗi loại màng, ta phải xác định áp suất làm việc tối đa.

Khi nhiệt độ giảm, độ nhớt và khối lượng riêng dung dịch giảm nên khả năng xuyên thấm tăng. Tuy nhiên, lúc này, áp suất thấm lọc tăng và màng bị chảy làm cho khả năng xuyên thấm giảm. Ngoài ra, vận tốc thuỷ phân cũng tăng nên thời gian làm việc của màng giảm.

Nhiệt độ làm việc của màng axetat xenlulô là 20-30°C vì nó bị phá huỷ ở 50°C.

Cấu trúc của thiết bị lọc ngược và siêu lọc phải đảm bảo bề mặt màng trong 1 đơn vị thể tích lớn, tháo lắp đơn giản, bền cơ học và kín.

Một số thiết bị lọc ngược được trình bày trên hình 11.11.



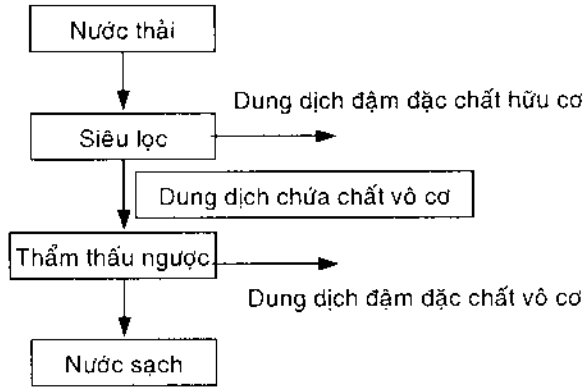
Hình 11.11. *Thiết bị lọc ngược*

a) dạng lọc ép; b) ống lọc: 1. ống; 2. lớp lót; 3. màng lọc;

c) màng bán thấm dạng cuộn: 1. lớp thoát nước; 2. màng lọc; 3. ống dẫn nước sạch;

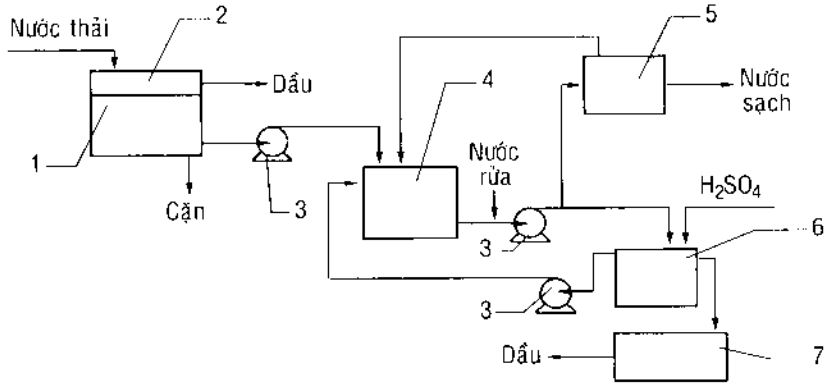
d) màng dạng sợi: 1. lớp lót; 2. lớp sợi; 3. thân; 4. các sợi trần

Áp dụng thẩm thấu ngược và siêu lọc có thể tách các chất hữu cơ và vô cơ với nồng độ đậm đặc ra khỏi nước. Theo sơ đồ này, trong quá trình siêu lọc, ta thu được dung dịch đậm đặc chất hữu cơ, còn trong quá trình thẩm thấu ngược, thu được dung dịch đậm đặc chất hữu cơ và nước sạch.



Hình 11.12. *Sơ đồ sử dụng thẩm thấu ngược và siêu lọc*

Sơ đồ hệ thống siêu lọc để tách nhũ tương dầu - nước thải với nồng độ dầu nhỏ hơn 10% được trình bày trên hình 11.13.



Hình 11.13. *Sơ đồ hệ thống siêu lọc tách nhũ tương dầu - nước thải*
1- bể chứa; 2- lớp dầu không hòa tan; 3- bơm; 4- bể chứa;
5- máy siêu lọc; 6- bình chứa nước bổ sung; 7- bình chứa dầu.

Máy siêu lọc làm việc dưới áp suất từ 0,14 ÷ 0,42 MPa ở nhiệt độ 32-38^{0}C (không quá 50^{0}C), vận tốc dòng 5,5m/s.

Trong bể (6), nước được đun nóng và bổ sung H_2SO_4 để tách dầu. Sau đó nước quay vòng vào bể chứa, còn dầu được dùng làm nhiên liệu.

11.6. NHÀ HẤP THỤ, TẨY UẾ VÀ KHỬ KHÍ ĐỘC

11.6.1. Nhà hấp thụ các tạp chất bay hơi

Nhiều nước thải bị ô nhiễm bởi các tạp chất vô cơ và hữu cơ, H_2S, SO_2, CS_2, NH_3, CO_2...

Khi cho không khí hoặc khí trơ ít tan (như N_2, CO_2, khói lò...) vào nước thải, các cấu tử dễ bay hơi sẽ khuếch tán vào pha khí, do áp suất riêng phần của nó trên bề mặt dung dịch lớn hơn trong không khí. Áp suất riêng phần của cấu tử cần tách được xác định theo định luật Henri. Lượng chất (M) chuyển từ pha lỏng sang pha khí là:

$$M = K.\ F.\ \Delta C_p \qquad (11.17)$$

Ở đây K - hệ số truyền khối, $K \approx \beta_y$

F - bề mặt tiếp xúc pha, m^2

ΔC_p - động lực trung bình của quá trình nhả hấp, kg/m^3

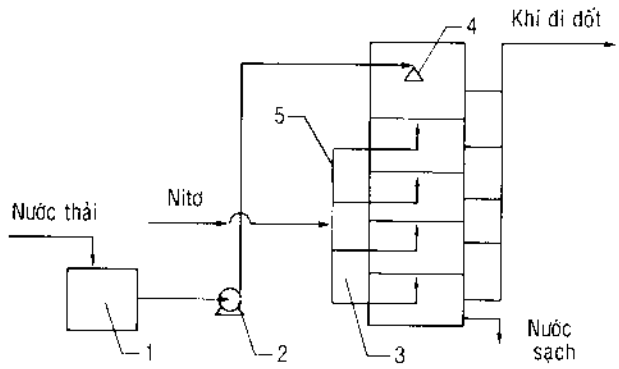
Quá trình nhả hấp thụ bằng khí trơ có thể được tiến hành trong tháp mâm, tháp đệm và tháp phun. Hiệu quả nhất là tháp mâm với chế độ sủi bọt hoặc tháp đệm với chế độ nhũ tương hóa.

Hiệu quả xử lý chất bay hơi tăng theo nhiệt độ hỗn hợp lỏng khí, hệ số truyền khối và diện tích bề mặt tiếp xúc pha. Các chất được loại ra khỏi nước được đưa đi hấp thụ hoặc đốt xúc tác.

Khi lượng tạp chất nhỏ, không có giá trị hoặc khó thu hồi từ pha khí, người ta cho oxi hóa xúc tác. Trong trường hợp này, không khí cùng với hơi tạp chất ở nhiệt độ 280-350°C được cho qua lớp xúc tác như piroluzit, oxit crom... Khi đó, các chất hữu cơ bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O.

Sơ đồ nhả hấp clobenzen từ nước thải bằng nitơ được trình bày trên hình 11.14.

Nước thải ngoài clobenzen còn chứa metanol, có amin vòng thơm, formaldehyt và clorua natri. Tháp gồm 4 đoạn, trong mỗi đoạn có 3 mâm sủi bọt. Nitơ cho vào đáy mỗi đoạn qua ống phân phối khí. Nếu nồng độ ban đầu của clobenzen trong nước là 1,8-2,0mg/l, lưu lượng là $0,15m^3/h$ và nitơ $44m^3/h$ thì nồng độ clobenzen còn lại trong nước nhỏ hơn hoặc bằng tiêu chuẩn (0,02mg/l). Thời gian lưu của chất lỏng trên các mâm là 8 phút. Nồng độ còn lại của clobenzen trong nước sau xử lý phụ thuộc nồng độ ban đầu. Các tạp chất khác không ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý.



Hình 11.14. *Sơ đồ nhả hấp benzen từ nước thải*

1- bể chứa nước thải; 2- bơm nước; 3- tháp mâm nhả hấp; 4- vòi phun; 5- hệ thống phân phối khí nitơ.

11.6.2. Khử mùi nước thải

Nước thải có chứa mercaptan, amin, amoniac, sunfua hydro, hydrocacbon... sẽ có mùi hôi. Để xử lí nước thải này, người ta có thể áp dụng các phương pháp khác nhau như: sục

khí, clo hóa, chưng cất, xử lý bằng khói lò, oxi hóa bằng oxi dưới áp suất cao, ozôn hoá, trích li, hấp phụ và phân hủy sinh học.

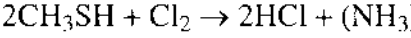
Phương pháp hiệu quả nhất là sục khí (thổi không khí qua nước thải). Sau đó, không khí cùng với tạp chất được cho vào tháp đệm để rửa bằng dung dịch kiềm.

Để đạt hiệu quả xử lý 85-90% cần có lưu lượng không khí là 12-15m^3/1m^3 nước thải, số mâm > 10, mật độ tưới 20-80m^3/m^2h, nồng độ kiềm > 40g/l. Nhược điểm cơ bản của phương pháp này là một số chất không được bị khử và vẫn ở lại trong nước thải.

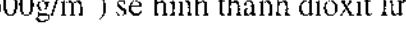
Trong công nghiệp sản xuất giấy xenlulô, nước bị ô nhiễm bởi các hợp chất chứa lưu huỳnh, metanol và dầu thông. Thổi bằng hơi nước cho phép loại các chất này ra khỏi nước thải. Các thiết bị cơ bản được dùng để thực hiện phương pháp này là tháp mâm xuyên lỗ hoặc tháp đĩa chóp. Hiệu quả xử lý H_2S và metyl mercaptan gần 100%, còn các chất khác 90%. Tiêu hao hơi nước cho 1m^3 nước thải là 60kg. Để giảm tiêu hao nước, người ta đun nóng nước thải.

Clo hóa nước thải có mùi hôi:

Bản chất của quá trình là oxi hóa hợp chất chứa lưu huỳnh bằng clo. Trường hợp thiếu clo sẽ hình thành dimetyl disunfua có mùi khó ngửi.

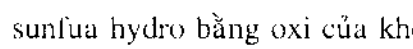


$$H_2S + Cl_2 \rightarrow 2HCl + S$$

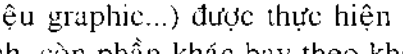


$$2CH_3SH + Cl_2 \rightarrow 2HCl + (NH_3)_2S_2$$

Dư clo (> 600g/m^3) sẽ hình thành dioxit lưu huỳnh và metansunfoniclorua.



$$H_2S + 3Cl_2 + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 6HCl$$



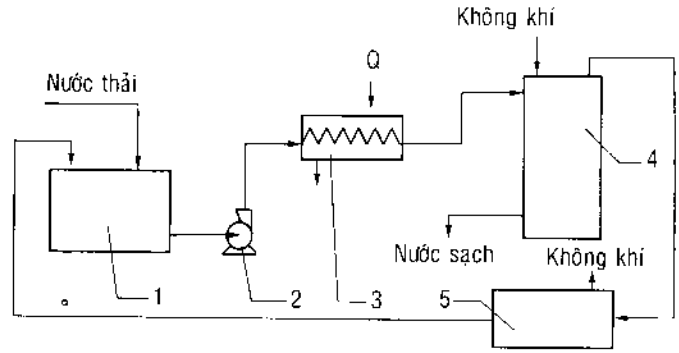
$$2CH_3SH + Cl_2 \rightarrow CH_3SO_2Cl + 5HCl$$

Sự oxi hóa sunfua hydro bằng oxi của không khí, ở áp suất thường, có xúc tác (như phoi sắt, vật liệu graphic...) được thực hiện trong bể thổi khí. Phần lớn H_2S bị oxi hóa thành lưu huỳnh, còn phần khác bay theo không khí. Nước được tiếp tục loại lưu huỳnh, còn không khí chứa H_2S được đưa đến tháp hấp thụ bằng than hoạt tính. Than bão hòa được phục hồi bằng $(NH_4)_2SO_4$. Nếu thời gian oxi hóa 60-70 phút và lượng nước sử dụng là 10-12m^3 cho 1 m^3 nước thải thì hiệu quả xử lý đạt 95-97%.

Hiệu quả xử lý có thể tăng khi áp dụng oxi hóa pha lỏng các chất chứa lưu huỳnh bằng oxi không khí dưới áp suất cao. Trong môi trường kiềm, H_2S bị oxi hóa thành thiosunphat và sunphat natri; còn mercaptan và dimetyl disunfua chuyển hoá thành metasunfo axit.

Sơ đồ hệ thống oxi hóa hợp chất chứa lưu huỳnh bằng oxi trong không khí dưới áp suất được trình bày trên hình 11.15.

Nước thải chứa lưu huỳnh được gia nhiệt đến 200^{0}C, dẫn vào thiết bị phản ứng dạng ống (4). Không khí dưới áp suất 1,5 MPa được cho vào thiết bị phản ứng để oxi hóa hợp chất chứa lưu huỳnh. Hỗn hợp nước và không khí được tách ra trong thiết bị phân riêng (5). Nước tách ra từ đây được quay trở lại bể chứa. Lượng không khí sử dụng, tính theo oxi, khoảng hai lần COD của nước thải. Hiệu quả xử lý, theo hợp chất chứa lưu huỳnh, đến 90%, và COD giảm 60-75%.



Hình 11.15. *Sơ đồ hệ thống oxy hoá hợp chất chứa lưu huỳnh bằng oxy không khí có áp*
1- bể chứa; 2- bơm; 3- thiết bị truyền nhiệt; 4- thiết bị phản ứng dạng ống, 5- thiết bị phân riêng.

Sunfua hydro có thể loại ra khỏi nước bằng hydroxit sắt.

- *Trong môi trường kiềm:*

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O$$

- *Trong môi trường trung tính:*

$$Fe(OH)_3 + 3H_2S = FeS + 2H_2O$$

Sau khi lắng và tách ra khỏi nước, các sunfua sắt được tái sinh:

$$2Fe_2S_3 + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3 + 6S$$

$$4FeS + 6H_2O + 3O_2 = 4Fe(OH)_3 + 4S$$

Để xử lý mùi của nước thải, ta có thể áp dụng các quá trình ozôn hóa và hấp phụ. Hiệu quả nhất là thực hiện đồng thời quá trình oxi hóa bằng ozôn hoặc dioxit clo và lọc qua lớp than hoạt tính. Kết quả tốt nhất với các tỉ lệ sau:

- Đối với sunfua hydro: $\frac{O_3}{H_2S} > 5$

- Đối với metylmercaptan: $\frac{O_3}{(CH_3)_2S} \approx 10$

- Đối với đimetyl sunfua: $\frac{O_3}{(CH_3)_2S} = 4\text{-}6$

Hiệu quả tẩy uế phụ thuộc nồng độ chất thải trong nước, thay đổi trong khoảng 80-100%. Sử dụng ClO_2 thay cho ozôn bảo đảm hiệu quả tẩy uế 90-100%.

11.6.3. Khử khí độc trong nước thải

Sự có mặt của các khí tan trong nước làm cản trở việc xử lý và sử dụng nước thải, ăn mòn đường ống và thiết bị, nước có mùi khó chịu. Các khí tan được loại ra khỏi nước thải bằng các phương pháp hóa học, nhiệt và vật lý.

Để loại CO_2 ra khỏi nước, người ta áp dụng phương pháp thổi khí, được tiến hành trong tháp khử khí dạng chảy màng, đệm, sủi bọt và chân không. Trong số các thiết bị sủi bọt, thiết bị khử khí chân không cho phép xử lý hoàn toàn hơn. Hiệu quả nhất là thiết bị khử khí dạng bọt.

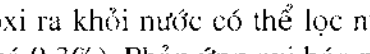
Chọn thiết bị khử khí phụ thuộc năng suất, nồng độ và mức độ xử lý cần thiết. Để loại CO_2 với nồng độ nhỏ hơn 150mg/l và năng suất dưới $150m^3/h$, người ta sử dụng tháp khử khí với lớp đệm. Mật độ tưới $40m^3/m^2h$, tiêu hao không khí là 20 m^3/m^3 nước thải.

Phương pháp khử khí bằng nhiệt được thực hiện bằng cách cho hơi nước qua nước thải và đun nóng nó đến nhiệt độ sôi. Khi đó độ hòa tan khí trong nước và áp suất riêng phần của khí trên mặt nước giảm đến không, do đó khí sẽ thoát ra khỏi nước.

Amoniac cũng được loại bằng cách thổi không khí hoặc hơi nước. Để thực hiện phương pháp này, phải nâng pH của nước lên đến 10,8-11,5 và tạo bề mặt tiếp xúc lớn giữa không khí hoặc hơi nước với nước thải.

Khử khí bằng phương pháp hóa học được áp dụng khi nồng độ khí trong nước thấp và không thu hồi chất thải. Phương pháp dựa trên phản ứng giữa tác chất với khí hòa tan trong nước thải.

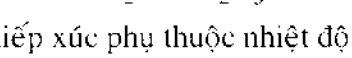
Để tách oxi ra khỏi nước có thể lọc nước qua phôi thép để oxi hóa (nồng độ mangan không vượt quá 0,3%). Phản ứng oxi hóa như sau:



$$4Fe + 3O_2 = 2Fe_2O_3$$

Thời gian tiếp xúc phụ thuộc nhiệt độ. Ở 20-80^oC, thời gian tiếp xúc bằng 25-30 phút.

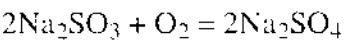
Xử lý nước bằng sunfit natri sẽ tạo thành sunphat natri:



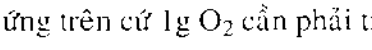
$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$

Với phản ứng trên cứ 1g O_2 cần phải tiêu hao 7,88g Na_2SO_3.

Xử lý bằng SO_2 với xúc tác là muối đồng (1mg Cu^{2+}/lit) hoặc Coban (1mg Co^{2+}/lit).



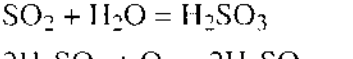
$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$



$$2H_2SO_3 + O_2 = 2H_2SO_4$$

Để loại 1g O_2 cần 4g SO_2.

Chất khử oxi tốt nhất là hydrazin.



$$O_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Phản ứng xảy ra nhanh với xúc tác là đồng kim loại, thuỷ tinh, than hoạt tính. Khử 1g O_2 cần 1 g N_2H_4. Tuy nhiên N_2H_4 có giá thành cao.

11.7. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Để xử lý các tạp chất tan và phân tán trong nước thải có thể áp dụng các quá trình oxi hóa dương cực, khử âm cực, đông tụ điện, kết tụ điện, điện thẩm tích. Tất cả các quá trình này diễn ra trên điện cực khi cho dòng điện một chiều qua nước thải. Các phương pháp điện hóa cho phép thu hồi các sản phẩm giá trị từ nước thải với công nghiệp tương đối đơn giản, tự động hóa và không sử dụng tác chất hóa học.

Điểm yếu của phương pháp này là tiêu hao nhiều năng lượng.

11.7.1. Oxi hóa dương cực và khử âm cực

Trong thùng điện phân, trên điện cực dương diễn ra quá trình oxi hóa điện hóa (các ion cho anốt điện tử), còn trên điện cực âm diễn ra sự kết hợp các điện tử (phản ứng khử).

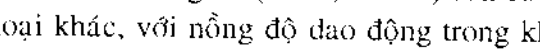
Các quá trình này được nghiên cứu để loại các tạp chất tan như xianua, sunfoxianua, amin, cồn, andehyt, hợp chất nitơ, thuốc nhuộm, azo, sunfua, mercaptan... Trong quá trình oxi hóa điện hóa, các chất trong nước thải phân rã hoàn toàn thành CO_2, NH_3 và H_2O hoặc các chất đơn giản và không độc. Các chất này có thể tách bằng nhiều phương pháp khác nhau.

Anot có thể là các vật liệu không hoà tan bởi quá trình điện phân như graphic, manhetit (Fe_3O_4), các dioxit chì, mangan và ruteni được phủ lên titan.

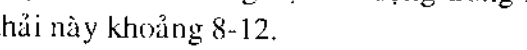
Catot được chế tạo từ molipden, hợp kim vonfarm với sắt hoặc niken, từ graphic, thép không gỉ và các kim loại khác được phủ molipden, vonfarm hoặc hợp kim của chúng. Ngoài các quá trình chính, oxi hóa điện hóa và khử, đồng thời trong dung dịch còn xảy ra các quá trình tuyển nổi điện, đông tụ điện, điện li.

Nước thải một số ngành công nghiệp có chứa các hợp chất xianua như chế tạo máy, dụng cụ đo đạc, luyện kim màu, luyện kim đen và công nghiệp hóa học. Trong thành phần, ngoài các xianua đơn giản (KCN, NaCN) còn có các phức xianua kẽm, đồng sắt và các hợp kim loại khác, với nồng độ dao động trong khoảng 10-600 mg/l. Thông thường pH của nước thải này khoảng 8-12.

Sự oxi hóa anot các xianua diễn ra theo phản ứng:

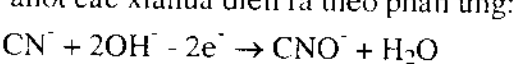


$$CN^- + 2OH^- - 2e^- \rightarrow CNO^- + H_2O$$



$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_4^+ + CO_3^{2-}$$

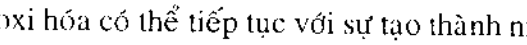
Quá trình oxi hóa có thể tiếp tục với sự tạo thành nitơ:



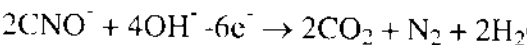
$$2CNO^- + 4OH^- - 6e^- \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 2H_2O$$

Để tăng độ dẫn điện của nước thải và giảm chi phí năng lượng, người ta cho thêm NaCl vào nước. Nếu nồng độ CN^- là 1g/l thì cho thêm 20-30g/l NaCl. Trong quá trình này, anot làm bằng graphic, còn catot bằng thép. Điều kiện oxi hóa tối ưu: mật độ dòng điện 3-4A/dm^2, khoảng cách giữa các điện cực là 3cm, vận tốc nước 30dm^3/h, pH = 8-9. Hiệu quả xử lý khoảng 100%.

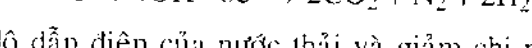
Sự phá vỡ các ion xianua diễn ra do oxi hóa điện hóa trên anot và được oxi hóa bởi clo, sinh ra trên anod do phân rã NaCl. Quá trình diễn ra như sau:



$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$$

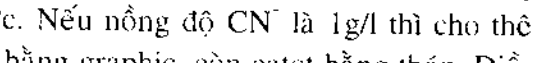


$$2CN^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow 2CNO^- + 2Cl^- + H_2$$



$$2CNO^- + 3Cl_2 + 4OH^- \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 6Cl^- + H_2O$$

Các sunfoxianua phân huỷ theo phản ứng sau:



$$CNS^- + 10\,OH^- - e^- \rightarrow CNO^- + SO_4^{2-} + 5H_2O$$

Các ion sunfua bị oxy hoá thành sunphat ở pH = 7. Khi pH thấp, phản ứng còn có thể tạo thành nguyên tố S.

Sự oxi hóa các phenol khi có các clorua diễn ra theo phản ứng sau (quá trình thuận lợi khi nồng độ phenol trong nước nhỏ):

$$4OH^- + 4e^- \rightarrow 2H_2O + O_2$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

$$2Cl^- - 2e^- \rightarrow Cl_2$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HClO + HCl$$

$$HClO + OH^- \rightarrow H_2O + ClO^-$$

$$2ClO^- + 4OH^- - 6e^- \rightarrow HClO_3 + HCl + O_2 + H_2O$$

$$C_6H_5OH + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 3H_2O$$

Khử catot được ứng dụng để loại các ion kim loại như Pb^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, As^{3+}, Cr^{6+}.

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0$$

Kim loại sẽ được lắng và thu hồi trên catot. Ví dụ, khi khử các hợp chất của Crom đã đạt hiệu quả cao, nồng độ giảm từ 1000 đến 1mg/l, chi phí điện năng 0,12kWh/m^3. Điện phân nước thải chứa H_2CrO_7 ở điều kiện tối ưu pH = 2, mật độ dòng điện 0,2-2A/dm^2, phản ứng khử diễn ra như sau:

$$Cr_2O_7 + 14H^+ + 12e^- \rightarrow 2Cr + 7H_2O$$

Catot dùng để xử lý các ion Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} được điều chế từ hỗn hợp than và lưu huỳnh bột với tỉ lệ C:S từ 80:20 ÷ 20:80, các thông số khác của quá trình xử lý các ion trên là pH < 7 và mật độ dòng điện 2,5A/dm^2. Các ion này được lắng dưới dạng các sunfua hoặc bisunfua không tan.

Quá trình khử nitrat amoni trên điện cực graphic tạo ra nitrit amoni, bị phân huỷ thành phân tử nitơ khi đun nóng:

$$NH_4NO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NH_4NO_2 + H_2O$$

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Các chất hữu cơ có độc tính cao là do trong phân tử của nó có các nguyên tử halogen, nhóm andehyt, amin, nitơ hoặc nhóm nitơ. Phản ứng khử cho phép loại các nguyên tử này, ví dụ:

$$RCl + 2e^- + H^+ \rightarrow R\text{-}H + Cl^-$$

Quá trình oxi hóa anot còn được áp dụng để khử các thuốc nhuộm khác nhau, xử lý nước thải của các nhà máy giấy, xenlulô, chế biến dầu mỏ, hóa dầu.

11.7.2. Đông tụ bằng điện

Khi nước thải đi qua không gian giữa các điện cực sẽ xảy ra hiện tượng điện phân nước, phân cực các hạt, hiện tượng điện di, các quá trình oxi hóa khử, sự tương tác giữa các sản phẩm điện phân với nhau.

Khi dùng điện cực không tan, sự kết tụ có thể xảy ra do hiện tượng điện di và sự phóng điện của các hạt tích điện trên các điện cực, hình thành các chất như: clo, oxi... làm phá huỷ muối trên bề mặt hạt. Quá trình này có thể ứng dụng để làm sạch nước có nồng độ các hạt keo không lớn và chất ô nhiễm không bền.

Để xử lý nước thải công nghiệp chứa chất ô nhiễm bền, người ta tiến hành điện phân với các anot tan bằng thép hoặc nhôm. Dưới tác dụng của dòng điện, trong dung dịch diễn ra sự hòa tan kim loại. Do đó, trong nước có các cation sắt hoặc nhôm, kết hợp với các nhóm hydroxit tạo thành hydroxit kim loại ở dạng tủa.

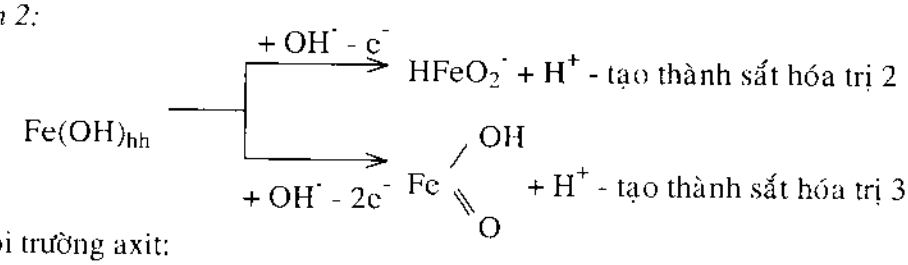
Có thể lấy quá trình hòa tan anot bằng sắt làm ví dụ.

Trong môi trường kiềm, phản ứng diễn ra theo 2 giai đoạn.

Giai đoạn 1: Hấp phụ -OH trên bề mặt điện cực (sắt), hoạt hoá, mất đi 1 điện tử tạo thành sắt hóa trị 1.

$$Fe - e^- + OH^- \rightarrow Fe(OH)_{hh}$$

Giai đoạn 2:



Trong môi trường axit:

$$Fe + OH^- - e^- \rightarrow Fe(OH)_{hh} + OH^- - 2e^- \rightarrow Fe(OH)_{hh} + Fe \rightarrow Fe(FeOH)_{hh}$$

$$Fe(FeOH)_{hh} + OH^- - 2e^- \rightarrow Fe(OH)_{hh} + Fe(OH)^+$$

$$Fe(OH)^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$$

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa bằng điện là: vật liệu làm điện cực, khoảng cách giữa chúng, vận tốc chuyển động của nước thải giữa hai điện cực, nhiệt độ và thành phần nước, hiệu thế và mật độ dòng điện.

Khi nồng độ các hạt lơ lửng tăng trên 100mg/l, hiệu quả đông tụ giảm. Khi khoảng cách giữa các điện cực giảm thì chi phí năng lượng cho quá trình hòa tan điện cực giảm. Tiêu hao điện năng theo lí thuyết để hòa tan 1g sắt là 2,9Wh và 12Wh/ 1g nhôm. Quá trình đông tụ điện nên thực hiện trong môi trường trung hòa hoặc kiềm yếu với mật độ dòng điện không lớn hơn $10A/m^2$, khoảng cách giữa các điện cực không lớn hơn 10mm, và vận tốc chuyển động không nhỏ hơn 0,5 m/s.

Ưu điểm của phương pháp này là: thiết bị gọn và dễ điều khiển, không cần tác chất phản ứng, ít nhạy với các thay đổi của điều kiện tiến hình (nhiệt độ, pH). Nhược điểm là tiêu hao nhiều kim loại và năng lượng. Phương pháp này được ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm, hóa chất, giấy, xenlulô. Nó còn có thể áp dụng để xử lý nhũ tương của sản phẩm dầu mỏ, dầu mỡ. Hiệu quả xử lý như sau: đối với dầu 54-68%, mỡ 92-99% và tiêu hao điện năng là $0,2-3,0Wh/m^3$.

11.7.3. Tuyển nổi bằng điện

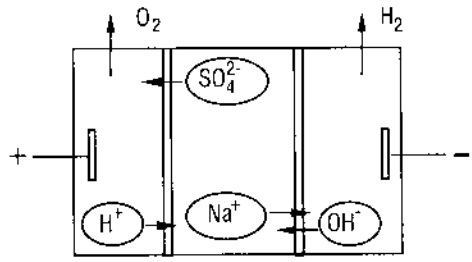
Trong quá trình này, việc xử lý các hạt lơ lửng diễn ra nhờ các bọt khí hình thành khi điện phân nước. Trên anot xuất hiện các bọt khí oxi và trên catot - các bọt khí hydro. Các bọt khí này làm nổi các hạt lơ lửng.

Vai trò quan trọng trong phương pháp này là các bọt khí hình thành trên điện cực catot. Kích thước các bọt khí hydro, nhỏ nhất so với các phương pháp tuyển nổi khác, thay đổi trong khoảng 20-100μm. Để thu được bọt khí có kích thước mong muốn cần phải chọn đúng vật liệu, đường kính dây catot cũng như mật độ dòng điện. Giá trị tối ưu của mật độ dòng điện là 200-260A/m^2, nồng độ khí gần 0,1%.

11.7.4. Phương pháp điện thẩm tích

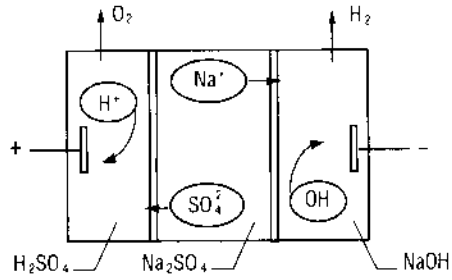
Quá trình này dựa trên sự phân riêng các chất phân cực dưới tác dụng của sức điện động. Phương pháp này được ứng dụng rộng rãi để làm ngọt nước.

Quá trình được tiến hành trong bình điện thẩm tích chia làm 3 ngăn bởi các màng (xem hình 11.16)



Hình 11.16

Dung dịch cho vào ngăn giữa, còn các ngăn bên cho nước sạch vào. Các anion nhờ dòng điện chuyển vào vùng anot. Trên anot, oxi sinh ra, đồng thời tạo thành axit. Trong lúc đó, các cation được chuyển vào vùng catot. Trên catot, hydro sinh ra và tạo thành kiềm. Nhờ đó, nồng độ muối trong ngăn giữa giảm dần đến gần 0.



Hình 11.17

Do khuếch tán, các ion H^+ và OH^- xâm nhập vào ngăn giữa, tạo thành nước. Quá trình này cản trở sự dịch chuyển các ion muối về các điện cực.

Khi sử dụng các màng trao đổi ion, hiệu quả xử lý tăng và chi phí điện năng giảm. Màng trao đổi ion chỉ cho ion có điện tích cùng dấu với ion chuyển động xuyên qua.

Bình điện thẩm tích có 2 màng: một màng trao đổi anion cho các anion vào vùng anot, một màng trao đổi cation chỉ cho cation vào vùng catot.

Để khử muối, người ta sử dụng các màng đồng thể và dị thể. Màng đồng thể chế tạo chỉ từ một loại nhựa và có độ bền cơ học nhỏ. Màng dị thể là bột ionit trộn với chất kết dính - cao su, polieste, metylmercaptan... Hỗn hợp này được cán thành các tấm. Các màng này phải có điện trở nhỏ. Khoảng cách giữa các màng ảnh hưởng mạnh lên hiệu quả làm việc của thùng điện thẩm tích. Thông thường, khoảng cách này là 1-2mm. Để tránh sự nhiễm bẩn màng, nước thải phải được làm sạch các hạt lơ lửng và keo trước khi cho vào bình điện thẩm tích.

Tiêu hao điện năng cho xử lý nước chứa 250mg/l tạp chất đến nồng độ muối còn lại 5mg/l là 7kWh/m^3. Nhược điểm của phương pháp này là muối có thể lắng lại trên màng làm giảm hiệu quả xử lý.

11.8. TRÍCH LI

Trích li pha lỏng được ứng dụng để làm sạch nước thải chứa phenol, dầu, axit hữu cơ, ion kim loại... Về phương diện kinh tế, phương pháp này được ứng dụng khi nồng độ chất thải lớn hơn 3-4g/l vì khi đó, giá trị chất thu hồi mới đủ bù đắp chi phí cho quá trình trích li.

Làm sạch nước thải bằng phương pháp trích li bao gồm 3 giai đoạn:

- Giai đoạn thứ nhất: xáo trộn mạnh nước thải với chất trích li (dung môi hữu cơ). Trong điều kiện tiếp xúc giữa các chất lỏng, trong dung dịch hình thành hai pha lỏng. Một pha là chất trích với chất được trích, còn pha kia là nước thải với chất cần trích.

- Giai đoạn thứ hai: phân riêng hai pha lỏng nói trên.

- Giai đoạn thứ ba: tái sinh chất trích.

Để giảm nồng độ tạp chất tan thấp hơn giới hạn cho phép, ta cần phải chọn đúng chất trích và vận tốc nạp nó vào nước thải.

Chất trích li phải thỏa mãn các yêu cầu sau:

1. Hòa tan chất cần trích nhiều hơn nước: khả năng hòa tan càng cao, chi phí xử lý càng thấp.

2. Có tính chọn lọc cao: chất cần trích hòa tan càng ít cấu tử thì hiệu quả trích càng cao.

3. Tan rất ít hoặc không tan trong nước thải, không hình thành nhũ tương bền.

4. Có tỷ trọng rất lớn hoặc rất nhỏ để tách nhanh và hoàn toàn ra khỏi nước.

5. Có hệ số khuếch tán lớn.

6. Phục hồi đơn giản và ít tốn kém.

7. Có nhiệt độ sôi cách biệt với nhiệt độ sôi của chất cần trích li, có nhiệt hóa hơi và nhiệt dung riêng nhỏ.

8. Không tương tác với các chất cần trích.

9. Không độc, không nguy hiểm, cháy nổ, không ăn mòn thiết bị và giá rẻ.

Chất trích li phải được phân bố đều trong thể tích nước thải. Vận tốc nhập chất trích vào nước phải tối thiểu, thường nó được xác định bằng thực nghiệm.

Trong trường hợp nước thải chứa nhiều tạp chất, chất độc hại nhất phải được trích trước, rồi sau đó trích các cấu tử khác. Đối với từng cấu tử riêng biệt, có thể sử dụng chất trích khác nhau. Cũng có thể tiến hành trích nhiều tạp chất cùng một lúc, nhưng khi đó khó chọn chất trích và khó tái sinh nó.

Trong quá trình trích cần phải thu hồi chất trích vì mục đích kinh tế. Tái sinh chất trích có thể được thực hiện bằng các biệc pháp sau: áp dụng quá trình trích thứ cấp với dung môi khác, bay hơi, chưng, tương tác hóa hoặc lắng.

Bởi vì không có chất lỏng nào hoàn toàn không tan trong nước nên trong quá trình trích ly, một phần dung môi tan trong nước thải và làm ô nhiễm nước do đó cần phải loại nó. Các phương pháp phổ biến được áp dụng cho việc loại dung môi là hấp thụ và bay hơi bằng hơi nước hoặc khí nóng.

Chương 12

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC

Phương pháp hóa học cũng là một trong những phương pháp làm sạch nước thải bằng việc thực hiện các phản ứng trung hòa, oxi hóa và khử các chất có mặt trong chất thải vượt tiêu chuẩn cho phép. Tất cả các phương pháp này đều liên quan đến việc tiêu hao tác chất, vì vậy chi phí lớn. Người ta ứng dụng các phương pháp này để loại các chất hòa tan và trong hệ thống cấp nước khép kín.

12.1. TRUNG HÒA

Nước thải chứa các axit hoặc kiềm vô cơ trước khi thải vào hệ thống nước hoặc tái sử dụng trong các quá trình công nghệ cần được trung hòa. Nước được coi là trung tính khi có pH = 6,5 - 8,5.

Quá trình trung hòa có thể được tiến hành bằng nhiều biện pháp khác nhau như: hoà trộn nước thải mang tính axit và kiềm với nhau; thêm tác chất; lọc nước axit qua vật liệu trung hòa; hấp thụ các khí axit bằng nước kiềm hoặc hấp thụ amoniac bằng nước axit. Việc lựa chọn phương pháp trung hòa phụ thuộc vào thể tích và nồng độ nước thải.

12.1.1. Trung hòa bằng cách hoà trộn

Phương pháp này được ứng dụng nếu trong một nhà máy hoặc các nhà máy lân cận có nước thải axit và kiềm không bị ô nhiễm bởi các cấu tử khác. Người ta trộn nước axit và kiềm vào bình có cánh khuấy hoặc không có cánh khuấy (khuấy trộn bằng không khí).

12.1.2. Trung hoà bằng cách cho thêm tác chất

Để trung hoà nước mang tính axit, ta có thể dùng: NaOH, KOH, Na_2CO_3, NH_4OH, $CaCO_3$, $MgCO_3$, đolomit ($CaCO_3$, $MgCO_3$), xi măng. Tuy nhiên tác chất rẻ nhất là sữa vôi với nồng độ $Ca(OH)_2$ 5 - 10%. Đôi khi để trung hòa, người ta sử dụng các chất thải khác nhau. Ví dụ, người ta dùng xỉ của sản xuất hợp kim sắt - crôm, luyện thép và luyện gang để trung hòa nước chứa axit sunfuaric.

Tác chất được chọn phụ thuộc vào thành phần và nồng độ nước thải. Có ba dạng nước thải chứa axit:

1. Nước chứa các axit yếu: axit cacbonic (H_2CO_3), axit axetic (CH_3COOH);

2. Nước chứa axit mạnh: axit clohydric (HCl), axit nitrit (HNO_3). Để trung hòa chúng có thể dùng bất kỳ tác chất nào nêu trên. Muối của các axit này dễ tan trong nước;

3. Nước chứa axit sunfuaric (H_2SO_4), axit sunfurơ (H_2SO_3). Muối canxi của các axit này khó tan trong nước và tạo cặn.

Khi trung hòa nước thải chứa axit sunfuaric bằng sữa vôi sẽ hình thành thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$) ở dạng cặn lắng. Các cặn này sẽ lắng trên thành ống dẫn và làm tắc

nghẽn chúng. Do đó, cần phải rửa chúng bằng nước sạch hoặc cho thêm vào nước thải các chất làm mềm nước, ví dụ hexan photphat. Tăng vận tốc chuyển động của nước cũng làm giảm sự trầm tích của thạch cao.

Để trung hòa nước thải có tính kiềm người ta sử dụng các axit hoặc khí axit.

12.1.3. Trung hòa bằng lọc nước axit qua vật liệu trung hòa

Trong trường hợp này để trung hòa nước axit, người ta cho lọc nước qua lớp magezit ($MgCO_3$), đolomit ($CaCO_3$. $MgCO_3$), $CaCO_3$, chất thải rắn (xỉ, tro). Người ta sử dụng thiết bị lọc đứng có lớp hạt $CaCO_3$ hoặc đolomit kích thước 30 - 80 mm, với chiều cao lớp lọc 0,85 - 1,2 m, vận tốc không được lớn hơn 5 m/s và thời gian tiếp xúc không nhỏ hơn 10 phút. Vận tốc trong thiết bị nằm ngang là 1 - 3 m/s.

12.1.4. Trung hòa bằng khí axit

Để trung hòa nước thải có tính kiềm, thời gian gần đây người ta bắt đầu sử dụng khí thải chứa CO_2, SO_2, NO_2, N_2O_3... Việc ứng dụng phương pháp này cho phép vừa trung hòa nước thải vừa làm sạch khí khỏi các chất độc hại.

Ứng dụng khí CO_2 có nhiều ưu điểm so với sử dụng SO_2 hoặc HCl như:

1. Giảm giá thành quá trình trung hòa.
2. Độ hòa tan CO_2 kém nên giảm được nguy hiểm của sự oxi hóa quá độ.
3. Hình thành cacbonat được ứng dụng nhiều hơn so với các sunphat và clorua.
4. Tác dụng ăn mòn và độc hại của ion CO_3^{2-} ít hơn các ion SO_4^{2-} và Cl^-.

12.2. OXI HÓA KHỬ

Để làm sạch nước, người ta sử dụng các chất oxi hóa sau: Cl_2 khí và lỏng, ClO_2, $Ca(OCl)_2$, $Ca(ClO_3)_2$ và $NaClO_3$, $KMnO_4$, K_2CrO_7, H_2O_2, O_2, O_3, piroluzit MnO_2.

Trong quá trình oxi hóa, các chất ô nhiễm độc hại chứa trong nước thải sẽ chuyển thành chất ít độc hơn và được loại ra khỏi nước.

Phương pháp này yêu cầu chi phí hoá chất lớn, vì vậy, nó chỉ được ứng dụng khi chất ô nhiễm không thể loại được bằng các phương pháp khác. Ví dụ, xử lý các xianua, các hợp chất tan của asen...

Chất có tính oxi hóa mạnh nhất là flo, nhưng do có tính ăn mòn mạnh nên nó không được ứng dụng trong thực tế.

Bảng 12.1. Thế oxy hoá của một số chất oxy hoá

Chất oxy hóa	Thế oxy hóa (V)
Fluorine (F)	3,0
Gốc hydroxyl tự do (OH^0)	2,8
Ozone (O_3)	2,1
Hydrogen peroxide (H_2O_2)	1,8
Kalipermanganat ($KMnO_4$)	1,7
Clorine dioxide (ClO_2)	1,5
Clorine (Cl_2)	1,4

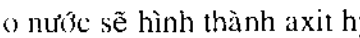
Bảng 12.2. Năng lực oxy hoá tương đối của các chất oxy hoá (so với Cl_2)

Chất oxy hóa	Năng lực oxy hóa tương đối
F	2,23
Gốc hydroxyl ($^{*}OH$)	2,06
Nguyên tử oxy ([O])	1,78
Peroxide hydro (H_2O_2)	1,31
Gốc perhydroxyl ($^{*}OOH$)	1,25
Permanganate (MnO_4^-)	1,24
Hypobromous axit (HBrO)	1,17
Clorine dioxide (Cl_2O_2)	1,15
Axit hypoclorous (HClO)	1,10
Clorine (Cl_2)	1,00
Bromine (Br_2)	0,80
Iodine (I_2)	0,54

12.2.1. Oxi hóa bằng clo

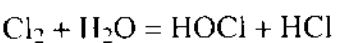
Clo và các chất chứa clo hoạt tính là chất oxi hóa phổ biến nhất. Chúng được ứng dụng để làm sạch nước khỏi H_2S, các hợp chất metyl, lưu huỳnh, phenol, xianua...

Cho Clo vào nước sẽ hình thành axit hypoclorit và clohydric. Khi pH = 4, Cl_2 gần như bị thủy phân hoàn toàn.



$$Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl$$

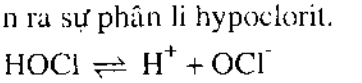
Sau đó diễn ra sự phân li hypoclorit.



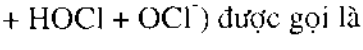
$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

Tổng ($Cl_2 + HOCl + OCl^-$) được gọi là clo có hoạt tính tự do.

Quá trình xử lý các xianua được tiến hành trong môi trường kiềm (pH = 9). Xianua có thể được oxi hóa thành nitơ và dioxit cacbon.

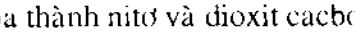


$$CN^- + 2OH^- + Cl_2 \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O$$

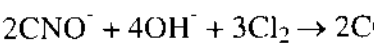


$$2CNO^- + 4OH^- + 3Cl_2 \rightarrow 2CO_2 + 6Cl^- + N_2 + 2H_2O$$

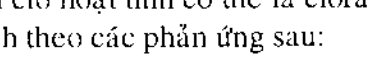
Các nguồn clo hoạt tính có thể là clorat canxi, hypoclorit, các clorat, dioxit clo. Chúng được hình thành theo các phản ứng sau:



$$Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaOCl_2 + H_2O$$

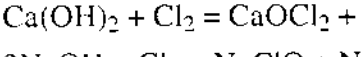


$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

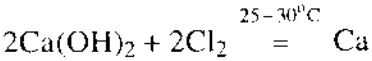


$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \overset{25-30^oC}{=} Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Chất oxi hóa mạnh là clorat natri ($NaClO_2$), bị phân huỷ sinh ra ClO_2. Dioxit clo là khí độc có mùi gắt hơn clo.

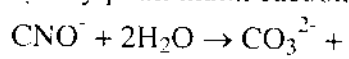


$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl$$



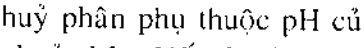
$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 5NaCl + 4ClO_2 + 2H_2O$$

Quá trình oxi hóa xianua thành xianat bởi clo hoạt tính như sau:



$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^-$$

Xianat dễ bị thuỷ phân thành cacbonat



$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+$$

Vận tốc thuỷ phân phụ thuộc pH của môi trường. Với pH = 5,3, trong 1 ngày đêm 80% xianat bị thuỷ phân. Nếu dư clorat, xianat sẽ tiếp tục bị oxi hóa.

$$2CNO^- + 3OCl^- + H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 2OH^- + 3Cl^-$$

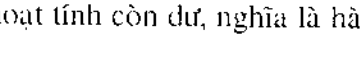
Trong phản ứng, pH được giữ ở khoảng 8-11. Kiểm tra sự oxi hóa hoàn toàn dựa trên nồng độ clo hoạt tính còn dư, nghĩa là hàm lượng clo hoạt tính dư phải không thấp hơn 5-10mg/l.

Clorat canxi thương phẩm chứa dưới 33% clo hoạt tính, còn hipoclorua canxi chứa đến 60%.

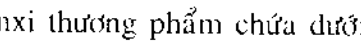
12.2.2. Oxi hóa bằng H_2O_2

H_2O_2 là chất lỏng không màu, được ứng dụng để oxi hóa các nitrit, andehyt, phenol, xianua, chất thải chứa lưu huỳnh, thuốc nhuộm hoạt hóa... H_2O_2 độc, nồng độ giới hạn cho phép trong nước là 0,1mg/l.

Trong môi trường axit và kiềm, H_2O_2 bị phân huỷ.



$$2H^+ + H_2O_2 + 2e \rightarrow 2H_2O$$

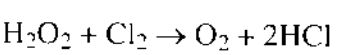


$$2OH^- + H_2O_2 + 2e \rightarrow 2H_2O + 2O^{2-}$$

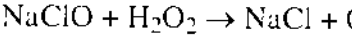
Trong môi trường axit, H_2O_2 chuyển muối sắt II thành muối sắt III, HNO_2 thành HNO_3, S^{2-} thành SO_4^{2-}. CN^- bị oxi hóa thành CNO^- trong môi trường kiềm (pH = 9-12).

Trong dung dịch loãng, quá trình oxi hóa chất hữu cơ diễn ra chậm, vì vậy người ta phải dùng xúc tác là các ion kim loại có hóa trị thay đổi (Fe^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Ag^{2+}) để tăng tốc độ phản ứng. Quá trình oxi hóa bằng H_2O_2 với muối sắt diễn ra rất nhanh khi pH = 3-4,5.

Trong quá trình xử lí nước, người ta còn sử dụng tính khử của oxi già để loại clo dư trong nước.

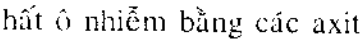


$$H_2O_2 + Cl_2 \rightarrow O_2 + 2HCl$$



$$NaClO + H_2O_2 \rightarrow NaCl + O_2 + H_2O$$

H_2O_2 dư được loại bởi MnO_2.



$$MnO_2 + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O + O_2$$

Oxi hóa chất ô nhiễm bằng các axit H_2SO_5 và $H_2S_5O_8$ có nhiều triển vọng. Ví dụ phenol bị oxi hóa bằng H_2SO_5 khi pH = 10. Bằng phương pháp này, ta có thể giảm nồng độ phenol đến 5×10^{-6}%. Các xianua bị phân huỷ nhanh dưới tác dụng của các axit này. Khi nồng độ xianua trong nước thải là 0,01 - 0,05%, người ta dùng H_2SO_5, còn khi nồng độ cao dùng $H_2S_5O_8$. Điều kiện tối ưu là pH = 9.

Hệ chất Fenton: gồm dung dịch H_2O_2 và xúc tác sắt, được ứng dụng để xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại.

Quá trình oxy hóa bằng phản ứng Fenton diễn ra ở pH khoảng 3-5, với có mặt xúc tác Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}... và H_2O_2. Nếu pH quá cao, sẽ kết tủa hydroxit và nó sẽ phân hủy H_2O_2 thành oxy nguyên tử. Các phản ứng như sau:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + {}^*OH \quad (1)$$

Xúc tác Fe^{2+} tan trong nước, cần thiết để tạo ra gốc hydroxyl có hoạt tính oxy hóa rất mạnh. Fe^{3+} không tạo ra gốc hydroxyl và ít tan hơn ở pH 5-6. Ở điều kiện pH thích hợp, sắt III có thể được tái sinh trở lại thành sắt II với sự tham gia của H_2O_2:

$$H_2O_2 + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + {}^*OOH \quad (2)$$

Phản ứng oxy hóa chất hữu cơ diễn ra như sau:

$$RHX + H_2O_2 \rightarrow H_2O + CO_2 + H^+ + X^- \quad (3)$$

RHX: hợp chất hữu cơ

X: đại diện cho halide (chất gồm halogen và nguyên tố hay gốc khác)

Nếu hợp chất không có halogen thì phản ứng chỉ tạo ra H_2O và CO_2.

Phản ứng của gốc hydroxyl: Gốc hydroxyl là chất oxy hóa mạnh, chỉ sau Fluorine. Phản ứng hóa học của gốc hydroxyl trong nước có 4 dạng:

(1) Dạng cộng thêm: gốc hydroxyl thêm vào một hợp chất chưa bão hòa, aliphatic (béo) hay aromatic (thơm) để tạo nên một sản phẩm có gốc tự do:

$${}^*OH + C_6H_6 \rightarrow {}^*(OH)C_6H_6$$

(2) Dạng loại hydro: phản ứng tạo ra một gốc hữu cơ tự do và nước:

$${}^*OH + CH_3OH \rightarrow {}^*CH_2OH + H_2O$$

(3) Dạng chuyển đổi electron: tạo ra những ion ở trạng thái hóa trị cao hơn (hoặc một nguyên tử, một gốc tự do nếu ion mang điện tích 1^- bị oxy hóa):

$${}^*OH + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + OH^-$$

(4) Dạng tương tác giữa các gốc: 2 gốc hydroxyl phản ứng với nhau hay 1 gốc hydroxyl phản ứng với một gốc khác để tạo nên một sản phẩm bền vững hơn:

$${}^*OH + {}^*OH \rightarrow H_2O_2$$

Khi ứng dụng phản ứng Fenton để xử lý nước thải, những điều kiện môi trường được điều chỉnh để ưu tiên xảy ra phản ứng theo 2 cơ chế đầu.

Các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng Fenton:

- Nồng độ sắt: sự hiện diện của sắt là điều kiện hình thành gốc hydroxyl, khoảng nồng độ tối ưu là 1 Fe: 5-25 H_2O_2.

• Ảnh hưởng của dạng sắt: muối Fe^{2+} và muối Fe^{3+} đều được dùng làm xúc tác nhưng nếu lượng hệ chất Fenton thấp (dưới 10-25 mg/l H_2O_2), các nghiên cứu cho thấy Fe^{2+} có hiệu quả cao hơn.

• Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2: Khi liều lượng H_2O_2 bắt đầu tăng, quá trình khử COD có thể xảy ra chậm cho đến khi đạt một ngưỡng mà trên ngưỡng đó, việc thêm H_2O_2 sẽ làm giảm nhanh chóng độc tính nước thải.

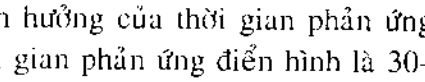
• Ảnh hưởng của nhiệt độ: Tốc độ phản ứng Fenton tăng cùng với sự gia tăng nhiệt độ, nhất là khi nhiệt độ nhỏ hơn 20^0C. Tuy nhiên, khi nhiệt độ lớn trên khoảng $40\text{-}50^0C$, hiệu suất sử dụng của H_2O_2 giảm do sự phân hủy H_2O_2 tăng (tạo thành oxy và nước).

• Ảnh hưởng của pH: pH tối ưu của phản ứng Fenton trong khoảng 3-6. Khi pH>6, hiệu suất phản ứng giảm do có sự biến đổi của sắt từ Fe^{2+} thành dạng keo hydroxit sắt III, xúc tác phân hủy H_2O_2 thành oxy và nước mà không tạo nên gốc hydroxyl. Khi pH nhỏ hơn 3, hiệu suất phản ứng cũng giảm.

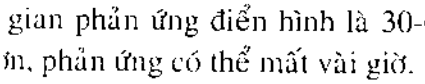
• Ảnh hưởng của thời gian phản ứng: Đối với sự oxy hóa phenol đơn giản (<250 mg/l), thời gian phản ứng điển hình là 30-60 phút. Đối với các dòng thải phức tạp hoặc đậm đặc hơn, phản ứng có thể mất vài giờ.

12.2.3. Oxi hóa bằng oxi của không khí

Người ta sử dụng oxi của không khí để oxi hóa các hợp chất sắt II thành sắt III với sự tạo thành hydroxit sắt kết tủa. Phản ứng oxi hóa như sau:



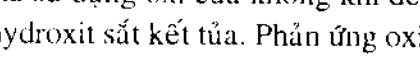
$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{3+} + 4OH^-$$



$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 \downarrow + 3H^+$$

Quá trình oxi hóa diễn ra khi sục khí vào nước thải. Có thể đơn giản hóa việc sục khí bằng cách cho nước rơi trong không khí ở dạng giọt xuống bề mặt vật liệu lọc. Khi các giọt lỏng tiếp xúc với không khí sẽ xảy ra quá trình oxi hóa sắt.

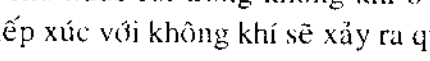
Oxi hóa trong không khí cũng được dùng để oxi hóa nước thải sunfit của các nhà máy xenlulô, chế biến dầu mỏ và hóa dầu. Quá trình oxi hóa các HS^- và S^{2-} diễn ra qua một số giai đoạn với sự thay đổi hóa trị của lưu huỳnh từ -2 ÷ +6.



$$S^{2-} \rightarrow S \rightarrow S_{12}O_6^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

12.2.4. Oxi hóa bằng piroluzit MnO_2

Quá trình được tiến hành bằng cách lọc nước thải qua lớp vật liệu này hoặc phản ứng trong thiết bị khuấy trộn. Piroluzit là vật liệu tự nhiên, chứa chủ yếu là dioxit mangan. Nó được sử dụng rộng rãi để oxi hóa asen III thành hóa trị V.



$$H_3AsO_3 + MnO_2 + H_2SO_4 = H_3AsO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Điều kiện tối ưu cho quá trình oxi hóa là lượng MnO_2 gấp bốn lần so với phương trình lượng hóa học, độ axit của nước 30 - 40 g/l, nhiệt độ nước 70 - 80^0C.

12.2.5. Ozôn hóa

Oxi hóa bằng ozôn cho phép đồng thời khử màu, mùi, vị lạ, tiệt trùng nước. Bằng phương pháp ozôn hóa, ta có thể xử lý phenol, sản phẩm dầu mỏ, sunfuahydric, các hợp chất asen, chất hoạt hóa bề mặt, các xianua, thuốc nhuộm, các hydrocacbon thơm, thuốc sát trùng...

Ozôn là khí màu tím nhạt. Trong tự nhiên, nó tồn tại ở thượng tầng khí quyển. Ở nhiệt độ -111,9^{0}C, ozôn hóa lỏng và có màu xanh đậm.

Ozôn rất độc, nồng độ tối đa cho phép trong khu vực làm việc là 0,0001mg/m^3. Ozôn chuyển tất cả kim loại thành oxit, ngoại trừ vàng.

Mức độ phân li của ozôn phụ thuộc vào môi trường: trong dung dịch axit, nó có độ bền cao; trong không khí, nó phân li rất chậm; trong nước, phân li nhanh và trong dung dịch kiềm yếu, nó phân li rất nhanh.

Ozôn phân huỷ các chất hữu cơ và tiệt trùng, tiêu diệt các vi khuẩn nhanh hơn hàng ngàn lần so với việc sử dụng clo. Độ hòa tan của ozôn trong nước phụ thuộc pH và các chất hòa tan khác. Khi có axit và muối trung tính, độ hòa tan của ozôn tăng. Kiềm làm giảm độ hòa tan của ozôn.

Tác động của ozôn trong quá trình oxi hóa có thể diễn ra trong ba hướng khác nhau:

1. Oxi hóa trực tiếp với sự tham gia của nguyên tử ôxy.

2. Liên kết toàn bộ phân tử ozôn với chất bị ôxi hóa với sự hình thành các ozônua.

3. Tác động xúc tác cho quá trình oxi hóa bằng oxi, có trong không khí chứa ozôn.

Ozôn được điều chế từ oxi của không khí khô hoặc oxi tinh khiết dưới tác dụng của sự phóng điện. Chi phí năng lượng cho việc sản xuất 1 kg ozôn từ không khí gần 18kWh, còn từ oxi sạch gần 9 kWh.

Ozôn được cho vào nước thải ở dạng hỗn hợp không khí - ozôn hoặc oxi - ozôn. Nồng độ ozôn trong hỗn hợp gần 3%. Để thúc đẩy quá trình oxi hóa, hỗn hợp được phân tán trong nước thải dưới dạng các hạt li ti.

Vì ozôn là chất độc mạnh nên trước khi thải cần phải làm sạch khí thải khỏi ozôn còn sót lại. Xử lí ozôn được thực hiện bằng 3 phương pháp:

1. Pha loãng khí.

2. Phân huỷ ozôn bằng hấp phụ, xúc tác hoặc nhiệt phân.

3. Tận dụng ozôn.

Quá trình xử lý nước thải được đơn giản nhiều khi sử dụng chung siêu âm và ozôn, tia cực tím và ozôn. Tia cực tím làm tăng tốc quá trình oxi hóa lên 10^{-3} - 10^{4} lần. Quá trình oxi hoá có thể chia làm hai giai đoạn:

1. Kích thích bằng quang hóa, các phân tử dưới tác dụng của tia cực tím.

2. Oxi hóa bằng ozôn.

Ozôn oxi hóa chất vô cơ và hữu cơ tan trong nước thải. Sau đây là một số ví dụ ozôn hóa các hợp chất kim loại:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O_3 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O + O_2$$

$$MnSO_4 + O_3 + 2H_2O = H_2MnO_3 + O_2 + H_2SO_4$$

$$2H_2MnO_3 + 3O_3 = 2HMnO_4 + 3O_2 + H_2O$$

Ozôn hóa H_2S:

$$H_2S + O_3 = H_2O + SO_2$$

$$3H_2S + 4O_3 = 3H_2SO_4$$

Ozôn hóa ion thioxianat:

$$NCS^- + 2O_3 + 2OH^- \rightarrow CN^- + SO_3^{2-} + 2O_2 + H_2O$$

$$CN^- + SO_3^{2-} + 2O_3 \rightarrow CNO^- + SO_4^{2-} + 2O_2$$

Ozôn hóa amoniac:

$$NH_3 + 4O_3 \rightarrow NO_3^- + 4O_2 + H_2O + H^+$$

Ozôn hóa các xianua:

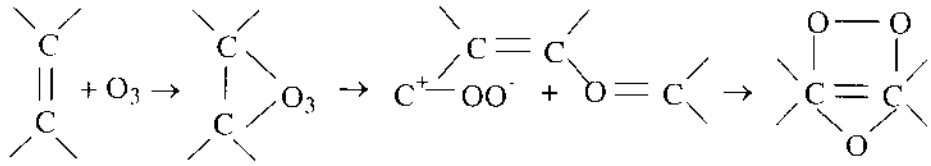
$$CN^- + O_3 \rightarrow OCN^- + O_2 \uparrow$$

$$OCN^- + 2H^+ + 2H_2O \rightarrow CO_2 + H_2O + NH_4 \uparrow$$

$$OCN^- + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + NH_3$$

$$2OCN^- + H_2O + 3O_3 \rightarrow 2HCO_3^- + SO_2 + N_2 \uparrow$$

Ozôn hóa các chất hữu cơ có liên kết:



Đối với phenol, ozôn có hoạt tính cao trong khoảng nồng độ rộng, từ 0-1.000 mg/l.

12.2.6. Xử lý bằng phương pháp khử

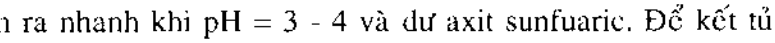
Phương pháp này được ứng dụng rộng rãi để xử lý các hợp chất của Hg, Cr, As.

Trong phương pháp này, thủy ngân trong các hợp chất vô cơ được khử thành kim loại và tách ra khỏi nước nhờ quá trình lắng, lọc hoặc keo tụ. Các hợp chất hữu cơ chứa thuỷ ngân đầu tiên bị quá trình oxi hóa phân huỷ, sau đó các cation thuỷ ngân được khử thành kim loại. Để khử thuỷ ngân và các hợp chất của nó, ta có thể dùng sunfua sắt, hydroxit natri, bột sắt, H_2S, bột nhôm...

Asen trong nước thải dưới dạng các phân tử chứa oxi hoặc ở dạng các anion AsS_2^-, AsS_3^{3-}. Phương pháp phổ biến nhất để loại asen là kết tủa hợp chất chứa As. Khi nồng độ As lớn (đến 110 g/l), người ta khử các axit asenic thành axit asenơ bằng dioxit lưu huỳnh. Axit asenơ có độ hòa tan nhỏ trong môi trường axit, trung tính và lắng dưới dạng trioxit asen.

Để loại các chất chứa Cr (VI), người ta khử nó đến Cr(III) và tạo thành $Cr(OH)_3$ kết tủa trong môi trường kiềm. Chất khử có thể là than hoạt tính, sunphat sắt, bisunphat natri, hydro, dioxit lưu huỳnh, các phế thải hữu cơ.

Người ta thường sử dụng dung dịch bisunphat natri để khử Cr(VI):



$$4H_2CrO_4 + 6NaHSO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 10H_2O$$

Phản ứng diễn ra nhanh khi pH = 3 - 4 và dư axit sunfuaric. Để kết tủa crom (III), người ta sử dụng kiềm $Ca(OH)_2$, NaOH... (giá trị tối ưu là pH = 8 - 9,5):

$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$$

Sử dụng chất khử là sunphat sắt, người ta cũng thu được kết quả tốt.

Trong môi trường axit:

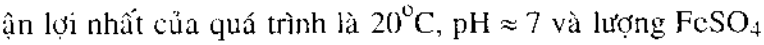
$$2CrO_3 + 6FeSO_4 + 6H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Trong môi trường kiềm:

$$2Cr_2O_3 + 6FeSO_4 + 6Ca(OH)_2 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 6Fe(OH)_3 + 6CaSO_4$$

Điều kiện thuận lợi nhất của quá trình là 20^oC, pH ≈ 7 và lượng $FeSO_4$ cần dùng lớn hơn so với lý thuyết 1,3 lần.

Khử bằng dioxit lưu huỳnh:

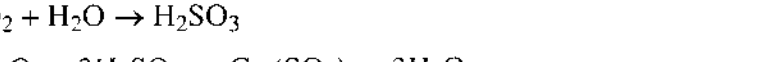


$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$

$$2CrO_3 + 3H_2SO_3 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Thời gian khử hoàn toàn Cr^{6+} phụ thuộc nồng độ của nó trong nước. Ví dụ khi pH=3, để giảm nồng độ Cr^{6+} từ 30 đến 5 mg/l cần 1 phút, còn từ 5 đến 0,1mg/l cần 35 phút.

Khi đó soda trong nước thải, crôm được tách ra hoàn toàn.



$$2Na_2CrO_4 + 3SO_2 + Na_2CO_3 + nH_2O = Cr_2O_3.nH_2O + 3Na_2SO_4 + CO_2$$

Quá trình khử được tiến hành ở 90^oC.

Chất khử còn có thể là hydroxit kẽm hoặc hỗn hợp của nó với $Ca(OH)_2$ và các chất chứa photpho P (I), khí tự nhiên, amoniac, than gỗ, hydro...

Cũng có thể lắng Cr^{6+} bằng axetat bari (Cr^{6+} lắng dưới dạng cromat bari). Ưu điểm của phương pháp này là có thể xử lý đồng thời Cr^{6+} và SO_4^{2-}.

12.3. LOẠI CÁC ION KIM LOẠI NẶNG

Các ion kim loại nặng như Hg, Cr, Cd, Zn, Pb, Cu, Ni, As được loại ra khỏi nước thải bằng phương pháp hóa học. Bản chất của phương pháp này là chuyển các chất tan trong nước thành không tan, và thu ở dạng cặn lắng.

Chất phản ứng được dùng là $Ca(OH)_2$ và Na_2CO_3, Na_2SO_3, các chất thải khác nhau như xỉ sắt - crom, chứa (%): CaO - 51,3; MgO - 9,2; SiO_2 - 27,4; Cr_2O_3 - 4,13; Al_2O_3 - 7,2; FeO - 0,73.

Giá trị pH tương ứng cho quá trình lắng hoàn toàn của các hydroxit kim loại khác nhau được cho trong bảng 12.1.

Bảng 12.3. Giá trị pH trong quá trình lắng các hydroxit kim loại

Dạng cation	Giá trị pH	
	Bắt đầu lắng (nồng độ ion ban đầu 0,01 M)	Lắng hoàn toàn (nồng độ còn lại 10^{-3} M)
Sắt (Fe^{2+})	7,5	9,7
Sắt (Fe^{3+})	2,3	4,1
Kẽm (Zn^{2+})	6,4	8,0
Crôm (Cr^{3+})	4,9	6,8
Niken (Ni^{2+})	7,7	9,5
Nhôm (Al^{3+})	4,0	5,2
Cadmi (Cd^{2+})	8,2	9,7

12.3.1. Xử lý các hợp chất thuỷ ngân

Quá trình sản xuất clo, NaOH trong các quá trình điện phân dùng điện cực thuỷ ngân cũng như các quá trình sản xuất thuỷ ngân, thuốc nhuộm, hydrocacbon hay việc sử dụng thuỷ ngân làm chất xúc tác, mạ điện đã làm cho nước thải bị nhiễm thủy ngân. Thuỷ ngân trong nước có thể tồn tại ở dạng thuỷ ngân kim loại, các hợp chất vô cơ và hữu cơ.

Cụ thể một số hợp chất vô cơ thuỷ ngân chứa trong nước thải gồm: Oxit - HgO, clorua - $HgCl_2$, sunphat - $HgSO_4$, sunfua - HgS, nitrat - $Hg(NO_3)_2$, xianua - $Hg(CN)_2$, thioxianat - $Hg(NCS)_2$, xianat - $Hg(OCN)_2$. Trong các hợp chất vô cơ, chất độc chủ yếu là ion Hg^{2+}. Do đó nguy hiểm nhất là các muối dễ tan và dễ phân li.

Riêng các hợp chất hữu cơ thuỷ ngân trong nước thải là do trong quá trình tổng hợp các chất hữu cơ kim loại, chất độc hóa học, bảo vệ vật liệu nhựa, giấy, hàng dệt, bảo quản gỗ... đã tạo ra. Hợp chất hữu cơ thuỷ ngân rất độc và bền. Trong nguồn nước, thuỷ ngân dưới ảnh hưởng của các hợp chất hữu cơ trong nước tự nhiên, chuyển hóa thành hợp chất có độc tính mạnh. Nồng độ giới hạn cho phép của thuỷ ngân trong nguồn nước là 0,005mg/l.

Thuỷ ngân kim loại được tách ra khỏi nước thải nhờ quá trình lọc và lắng, các hạt không lắng được sẽ bị oxi hóa bằng clo hoặc NaOCl thành $HgCl_2$. Sau đó xử lý nước bằng chất khử ($NaHSO_4$ hoặc Na_2SO_3) để loại chúng và clo dư.

Ngoài ra, thuỷ ngân còn có thể được tách ra khỏi nước bằng phương pháp khử với chất khử là: sunfua sắt, bisunfit natri, bột sắt, khí H_2S, hydrazin.

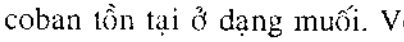
Để xử lý thủy ngân, trước tiên người ta cho vào nước thải sunfua natri, bisunfua natri hoặc sunfua hydro. Sau đó châm thêm clorua natri, kali, magie, canxi hoặc sunfit magiê với hàm lượng 0,1g/l. Khi đó, sunfua thuỷ ngân được lắng ở dạng hạt. Để loại các hạt keo phân tán cao, người ta dùng chất kết tụ $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$, $FeSO_4.7H_2O$...

Không như xử lý thủy ngân vô cơ, để loại các hợp chất hữu cơ thuỷ ngân trong nước thải, đầu tiên phải thực hiện phân huỷ bằng oxi hóa (Cl_2). Sau khi loại clo dư, cation Hg được khử thành Hg kim loại hoặc chuyển sang dạng sunfua khí mới tiến hành loại cặn.

12.3.2. Xử lý các hợp chất kẽm, đồng, niken, chì, cadmium, coban

Trong nước thải của các nhà máy tuyển quặng, luyện kim, chế tạo máy, chế biến kim loại, hóa chất, dược phẩm, chế biến sơn, dệt... bị nhiễm các kim loại kẽm, đồng, niken, chì, cadmium, coban tồn tại ở dạng muối. Với mục tiêu tạo ra kết tủa của các kim loại bằng cách thêm vào các hóa chất khác và tách lấy cặn lắng, tương ứng cho từng kim loại, ta có các quá trình cụ thể như sau:

Xử lý nước thải chứa muối kẽm bằng hydroxit natri:



$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow$$

Khi pH = 5,4, hydroxit kẽm bắt đầu kết tủa. Khi pH bằng 10,5, hydroxit kẽm lưỡng tính tan. Do đó, quá trình xử lý cần tiến hành ở pH = 8-9.

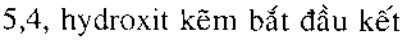
Nếu sử dụng soda:

$$2ZnCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 4NaCl + CO_2 + (ZnOH)_2CO_3\downarrow$$

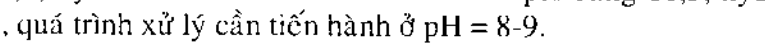
Khi pH = 7-9,5, trong phản ứng hình thành cacbonat có các thành phần $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$. Khi pH ≥ 10, thành phần hydroxit tăng.

Quá trình kết tủa các ion cacbonat bắt đầu ở pH thấp hơn ion hydroxit, nhưng phải tiêu tốn soda nhiều hơn NaOH hoặc $Ca(OH)_2$. Điều đó được giải thích rằng khi kết tủa kim loại nặng bằng soda, quá trình diễn ra qua giai đoạn tạo thành bicacbonat và để kết thúc phản ứng cần lượng dư tác chất.

Xử lý nước thải chứa ion đồng bằng hydroxit:



$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$$



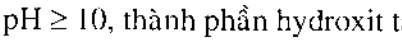
$$2Cu^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-} \rightarrow (CuOH)_2CO_3\downarrow$$

Quá trình diễn ra khi pH = 5,3.

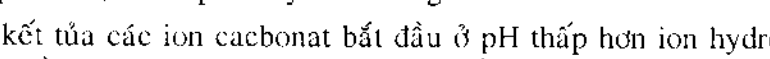
Có thể dùng feroxianua kali để tách đồng và các ion kim loại nặng ra khỏi nước thải.

Để loại đồng và cadmi, người ta cho nước thải tiếp xúc với SO_2 hoặc các sunfit và bột kim loại như kẽm, sắt. Khi đó, kim loại khử sunfit thành sunfua, và phản ứng với các kim loại nặng hình thành sunfua khó tan.

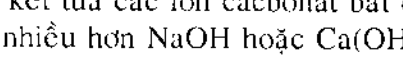
Xử lý nước thải chứa niken bằng hydroxit, cacbonat:



$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2\downarrow$$



$$2Ni^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow (NiOH)_2CO_3 \downarrow$$

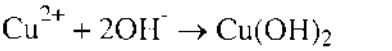


$$Ni^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow NiCO_3\downarrow$$

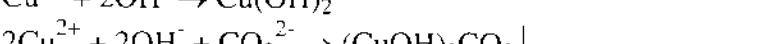
$Ni(OH)_2$ bắt đầu lắng khi pH = 6,7

Xử lý chì trong nước thải:

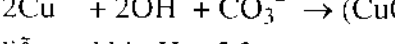
Cation chì trong dung dịch chuyển thành cặn lắng ở một trong ba dạng hợp chất khó tan:



$$b^{2+} + 2OH \rightarrow Pb(OH)_2\downarrow$$



$$2Pb^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-} \rightarrow (PbOH)_2CO_3\downarrow$$



$$Pb^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3\downarrow$$

Hydroxit chì bắt đầu lắng khi pH = 6,0.

Xử lý nước thải chứa Co và Cd bằng sữa vôi cũng đạt được hiệu quả cao.

Nước thải có thể chứa nhiều kim loại khác nhau thường được loại đồng thời bằng hydroxit canxi và hiệu quả lắng cũng cao hơn so với việc lắng từng kim loại. Điều đó được giải thích là do sự hình thành các tinh thể hỗn hợp và quá trình hấp phụ ion kim loại trên bề mặt pha rắn.

Xử lý nước thải bằng tác chất kiềm cho phép giảm nồng độ kim loại nặng đến giá trị cho phép thải vào hệ thống nước thải sinh hoạt. Tuy nhiên, khi có yêu cầu xử lý cao hơn thì phương pháp này không đạt yêu cầu.

Để làm sạch nước, người ta xử lý nó bằng sunfua natri, vì độ hòa tan của các sunfua kim loại thấp hơn của hydroxit và cacbonat rất nhiều. Quá trình lắng các sunfua diễn ra khi pH thấp hơn so với lắng hydroxit và cacbonat. Ví dụ sunfua kẽm kết tủa khi pH = 1,5, sunfua niken và coban kết tủa khi pH = 3,3.

Ngoài ra, để loại ion kim loại nặng, ta còn có thể sử dụng pirit hạt hoặc bột, sunfua các kim loại không độc.

Nhược điểm của phương pháp hóa học là hình thành cặn khó tách nước. Ngoài ra, nước sau khi xử lý chứa lượng lớn muối canxi, khó sử dụng lại trong hệ thống nước tuần hoàn.

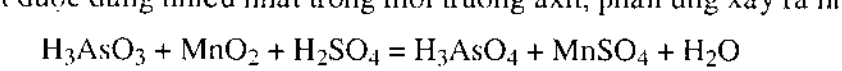
12.3.3. Xử lý hợp chất asen

Nồng độ giới hạn cho phép của asen trong nguồn nước là 0,05mg/l. Để xử lý asen, người ta ứng dụng phương pháp phản ứng, hấp phụ, điện hóa, chiết và các phương pháp khác. Việc lựa chọn phương pháp xử lý phụ thuộc dạng asen hòa tan, thành phần, độ axit và các chỉ số khác của nguồn nước.

Khi nồng độ asen cao, ta có thể dùng phương pháp lắng hóa học dưới dạng các chất khó tan (asenat, asenit các kim loại kiềm thổ và kim loại nặng, sunfua và hydroxit asen). Để xử lý hợp chất chứa oxi của asen, người ta dùng sữa vôi, các asenat và asenit sẽ kết tủa.

Hợp chất asen (V) loại ra khỏi nước dễ hơn asen (III). Ngoài ra, việc bảo quản cặn của asen (V) rẻ hơn do ít độc và ít hòa tan hơn. Vì vậy, hợp chất asen (III) trước hết được oxit hóa thành asen (V). Các chất khử là $CuCl_2$, clo, bùn hypoclorit, H_2O_2, axit nitrit, ozôn, piroluzit...

Piroluzit được dùng nhiều nhất trong môi trường axit, phản ứng xảy ra như sau:



$$H_3AsO_3 + MnO_2 + H_2SO_4 = H_3AsO_4 + MnSO_4 + H_2O$$

Điều kiện tối ưu của phản ứng là lượng MnO_2 gấp 4 lần lý thuyết, độ axit của dung dịch 30-40g/l (H_2SO_4), nhiệt độ 70-80^oC, thời gian oxi hóa 3 giờ.

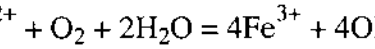
12.3.4. Xử lý muối sắt

Trong nước tự nhiên hàm lượng sắt dao động từ 0,01 ÷ 26mg/l. Ngoài ra, sắt còn hình thành trong nước thải của nhà máy hóa chất, luyện kim, chế tạo máy, chế biến kim loại, hóa dầu, dệt, nhuộm, dược phẩm...

Khi nồng độ sắt lớn hơn 1mg/l, nước có màu nâu. Để khử chúng, tùy theo hàm lượng cũng như thành phần của sắt trong nước, người ta có thể ứng dụng các phương pháp sục khí, hóa học, hấp thụ hoặc thẩm thấu ngược.

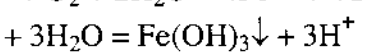
Quá trình diễn ra như sau:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{3+} + 4OH^-$$



$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

Nếu trong nước có các ion bicacbonat:

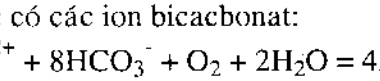


$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2\uparrow$$

Cặn $Fe(OH)_3$ được loại ra khỏi nước bằng lắng hoặc lọc. Cặn này có thể dùng để điều chế bột màu hoặc để xử lý H_2S trong khí thải.

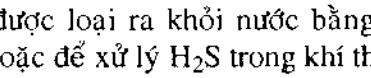
Khi hàm lượng sắt cao, phương pháp sục khí không cho phép loại chúng hoàn toàn, vì vậy phải ứng dụng phương pháp hóa học. Chất phản ứng có thể là clo, clorat canxi, pemaganat kali, ozôn, oxit canxi, soda...

Phản ứng liên kết với clo:



$$2Fe(HCO_3)_2 + Cl_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + CaCl_2 + 6CO_2\uparrow$$

Phản ứng liên kết với pemanganat kali:



$$3Fe(HCO_3)_2 + KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3 + MnO_2 + 5CO_2 + KHCO_3$$

Nếu sắt ở dạng các hợp chất hữu cơ hoặc keo, nên dùng phương pháp ozôn hóa.

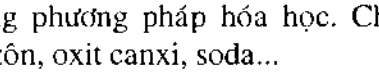
12.3.5. Xử lý các hợp chất mangan

Các hợp chất mangan chứa trong nước thải nhà máy luyện kim, chế tạo máy và hóa chất. Khi nồng độ mangan lớn hơn 0,05mg/l, nước có màu tối.

Hiện nay, để loại mangan ra khỏi nước có thể sử dụng các phương pháp sau:

1. Xử lý bằng pemanganat kali
2. Sục khí cùng với sự vôi hóa
3. Lọc nước qua cát mangan hoặc cation mangan
4. Ozôn hóa, clo hóa hoặc oxi hóa bằng dioxit clo.

Khi xử lý bằng pemanganat kali sẽ hình thành dioxit mangan:



$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$

Trong đó, 1mg $KMnO_4$ oxi hóa được 0,53mg Mn^{2+}. Hiệu quả đạt cao nhất khi dùng 2mg $KMnO_4$ cho 1mg Mn^{2+}. MnO_2 được tách ra bằng cách lọc. Mn (II) bị oxi hóa chậm bởi oxi tạo thành $Mn(OH)_3$ và $Mn(OH)_4$. Khi pH = 9,5, mangan được loại hoàn toàn, còn khi pH < 7,5, nó gần như không bị oxi hóa bởi oxi của không khí. Để thúc đẩy quá trình oxi hóa sau sục khí, người ta cho thêm vào nước $Ca(OH)_2$ hoặc sôđa để tăng pH.

Với phương pháp ozôn, clo hoặc dioxit clo hóa, Mn (II) có thể được loại ra khỏi nước bởi clo, ozôn hoặc dioxit clo.

Lượng clo cần thiết cho việc oxi hóa 1mg mangan là 1,3mg, ClO_2 là 1,35mg và O_3 là 1,45mg. Tuy nhiên, việc ứng dụng các chất khử này yêu cầu xây dựng thiết bị phức tạp nên trên thực tế, chúng không được sử dụng.

Trong các phương pháp nêu trên, hiệu quả nhất là phương pháp xử lý bằng pemanganat kali vì nó không yêu cầu thiết bị phức tạp và dễ kiểm tra.

Chương 13

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ SINH

13.1. TÌNH HÌNH CHUNG

Bên cạnh các phương pháp hóa lý, hóa học, phương pháp hóa sinh được ứng dụng và đạt hiệu quả cao khi xử lý nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp chứa nhiều chất hữu cơ hòa tan và một số chất vô cơ (H_2S, các sunfua, NH_3, các nitrit...). Quá trình xử lý dựa trên khả năng sử dụng các chất hữu cơ làm nguồn thức ăn của vi sinh.

13.1.1. Các chỉ số cơ bản

Nước thải đưa đi xử lý hóa sinh được đặc trưng bởi 2 chỉ số là BOD và COD. BOD là nhu cầu oxi sinh hóa hoặc lượng oxi được sử dụng quá trình oxi hóa sinh học các chất hữu cơ (không bao gồm các quá trình nitrit, nitrát hóa) trong khoảng thời gian xác định (2, 5, 20 ngày đêm), đơn vị là mgO_2/l. Ví dụ: BOD_5 là nhu cầu oxi hóa sinh hóa trong 5 ngày. COD là nhu cầu oxi hóa hóa học, tức là lượng oxi, tương đương với lượng tác chất oxi hóa, cần thiết để oxi hóa tất cả các chất khử trong nước.

Vi sinh phân hủy một phần các chất hữu cơ thành nước (H_2O), khí cacbonic (CO_2), NO_3^- và SO_4^{2-}..., phần khác tạo thành sinh khối. Sự phân hủy chất hữu cơ bằng vi sinh được gọi là oxi hóa sinh học. Một số chất hữu cơ có khả năng được oxi hóa dễ dàng, còn một số chất khác hoàn toàn không bị oxi hóa hoặc oxi hoá rất chậm. Dựa vào đó, người ta có thể chia ra làm 2 loại: chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học và chất hữu cơ khó phân hủy sinh học.

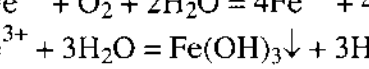
Để xác định khả năng xử lý nước thải công nghiệp bằng các biện pháp sinh học, người ta phải thiết lập các thông số nồng độ tối đa mà tại giá trị này, các chất độc hại không gây ảnh hưởng đến quá trình oxi hóa sinh học và hoạt động của công trình xử lý. Nếu không có các dữ liệu này, khả năng oxi hóa sinh hóa được thiết lập theo tỉ lệ BOD_{tp} (BOD toàn phần) và COD. Nếu tỉ lệ $BOD_{tp}/COD > 0,5$, nước thải có thể xử lý sinh học. Tuy nhiên khi đó, nước thải phải không được chứa các chất độc hại và các tạp chất muối kim loại nặng. Đối với các chất vô cơ, người ta vẫn phải thiết lập ngưỡng giá trị tối đa để không gây độc cho vi sinh.

Có hai phương pháp xử lý nước thải bằng sinh học là hiếu khí và yếm khí. Phương pháp hiếu khí dựa trên việc sử dụng nhóm vi sinh hiếu khí. Hoạt động sống của chúng cần có dòng oxi cố định và nhiệt độ 20-40^oC. Khi thay đổi chế độ oxi và nhiệt độ thì thành phần và số lượng vi sinh thay đổi theo. Trong xử lý hiếu khí, các vi sinh vật được gieo cấy trong bùn hoạt tính hoặc trong màng sinh học. Các phương pháp yếm khí diễn ra không cần oxi, chúng còn được áp dụng chủ yếu để phân hủy cặn.

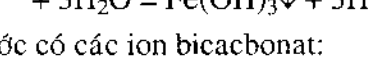
13.1.2. Thành phần bùn hoạt tính và màng sinh học

Bùn hoạt tính bao gồm các cơ thể sống và chất nền rắn. Các cơ thể sống là các vi khuẩn đơn bào và đa bào, động vật nguyên sinh, nấm, men và đôi khi là các ấu trùng sâu

Quá trình diễn ra như sau:

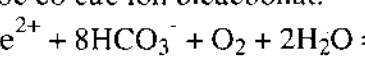


$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4Fe^{3+} + 4OH^-$$



$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+$$

Nếu trong nước có các ion bicacbonat:

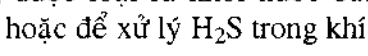


$$4Fe^{2+} + 8HCO_3^- + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow + 8CO_2\uparrow$$

Cặn $Fe(OH)_3$ được loại ra khỏi nước bằng lắng hoặc lọc. Cặn này có thể dùng để điều chế bột màu hoặc để xử lý H_2S trong khí thải.

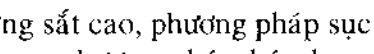
Khi hàm lượng sắt cao, phương pháp sục khí không cho phép loại chúng hoàn toàn, vì vậy phải ứng dụng phương pháp hóa học. Chất phản ứng có thể là clo, clorat canxi, pemaganat kali, ozôn, oxit canxi, soda...

Phản ứng liên kết với clo:



$$2Fe(HCO_3)_2 + Cl_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + CaCl_2 + 6CO_2\uparrow$$

Phản ứng liên kết với pemanganat kali:



$$3Fe(HCO_3)_2 + KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_3 + MnO_2 + 5CO_2 + KHCO_3$$

Nếu sắt ở dạng các hợp chất hữu cơ hoặc keo, nên dùng phương pháp ozôn hóa.

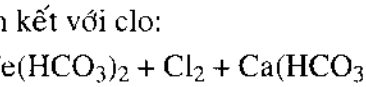
12.3.5. Xử lý các hợp chất mangan

Các hợp chất mangan chứa trong nước thải nhà máy luyện kim, chế tạo máy và hóa chất. Khi nồng độ mangan lớn hơn 0,05mg/l, nước có màu tối.

Hiện nay, để loại mangan ra khỏi nước có thể sử dụng các phương pháp sau:

1. Xử lý bằng pemanganat kali
2. Sục khí cùng với sự vôi hóa
3. Lọc nước qua cát mangan hoặc cation mangan
4. Ozôn hóa, clo hóa hoặc oxi hóa bằng dioxit clo.

Khi xử lý bằng pemanganat kali sẽ hình thành dioxit mangan:



$$3Mn^{2+} + 2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$

Trong đó, 1mg $KMnO_4$ oxi hóa được 0,53mg Mn^{2+}. Hiệu quả đạt cao nhất khi dùng 2mg $KMnO_4$ cho 1mg Mn^{2+}. MnO_2 được tách ra bằng cách lọc. Mn (II) bị oxi hóa chậm bởi oxi tạo thành $Mn(OH)_3$ và $Mn(OH)_4$. Khi pH = 9,5, mangan được loại hoàn toàn, còn khi pH < 7,5, nó gần như không bị oxi hóa bởi oxi của không khí. Để thúc đẩy quá trình oxi hóa sau sục khí, người ta cho thêm vào nước $Ca(OH)_2$ hoặc sôđa để tăng pH.

Với phương pháp ozôn, clo hoặc dioxit clo hóa, Mn (II) có thể được loại ra khỏi nước bởi clo, ozôn hoặc dioxit clo.

Lượng clo cần thiết cho việc oxi hóa 1mg mangan là 1,3mg, ClO_2 là 1,35mg và O_3 là 1,45mg. Tuy nhiên, việc ứng dụng các chất khử này yêu cầu xây dựng thiết bị phức tạp nên trên thực tế, chúng không được sử dụng.

Trong các phương pháp nêu trên, hiệu quả nhất là phương pháp xử lý bằng pemanganat kali vì nó không yêu cầu thiết bị phức tạp và dễ kiểm tra.

bọ, cóc, nhái cũng như rêu tảo... Tất cả các cơ thể sống này sống ở trong bùn hoạt tính, gồm khoảng 12 dạng vi sinh và động vật nguyên sinh.

Bùn hoạt tính là hệ keo vô định hình, khi pH = 4-9, nó có điện tích âm. Mặc dầu tính chất nước thải rất khác nhau nhưng thành phần nguyên tố hóa học của bùn hoạt tính tương đối ổn định. Ví dụ: thành phần hóa học bùn hoạt tính của hệ thống xử lý nước thải nhà máy than cốc có công thức $C_{97}H_{199}O_{53}N_{28}S_2$, của nhà máy phân nitơ- $C_{90}H_{167}O_{52}N_{24}S_8$, của hỗn hợp PCV và BCV - $C_{111}H_{212}O_{82}N_{20}S$ và của nước thải đô thị - $C_{54}H_{212}O_{82}N_8S_7$.

Chất khô của bùn hoạt tính chứa 70-90% hữu cơ và 10-30% vô cơ. Chất nền trong bùn hoạt tính có thể đến 90% là phần rắn của rêu tảo và một số phần rắn khác nhau còn sót lại.

13.2. QUY LUẬT PHÂN RÃ CÁC CHẤT HỮU CƠ

Để cho quá trình oxi hóa sinh học xảy ra, các chất hữu cơ phải xâm nhập được vào trong tế bào vi sinh. Ở bên ngoài tế bào, các chất tiến đến bề mặt tế bào là nhờ sự khuếch tán đối lưu và phân tử. Bên trong tế bào, chất hữu cơ xâm nhập vào tế bào nhờ khuếch tán qua màng bán thấm do sự chênh lệch nồng độ vật chất giữa bên trong và bên ngoài tế bào. Tuy nhiên, phần lớn chất hữu cơ đi vào bên trong tế bào nhờ chất vận chuyển protit đặc biệt. Tổ hợp chất hữu cơ và chất vận chuyển protit được vận chuyển khuếch tán qua màng vào trong tế bào. Ở đó, nó bị phân hủy và protit hóa. Chất vận chuyển lại tiếp tục tham gia vào chu kỳ vận chuyển mới.

Quá trình chuyển hóa diễn ra bên trong tế bào vi sinh đóng vai trò chủ yếu trong quá trình xử lý nước thải. Các quá trình này kết thúc bởi sự oxi hóa vật chất tạo ra năng lượng và tổng hợp chất mới cần tiêu hao năng lượng.

Bên trong tế bào vi sinh diễn ra quá trình chuyển hóa hóa học liên tục và rất phức tạp. Một lượng lớn các phản ứng diễn ra theo một trình tự nhất định với vận tốc cao. Vận tốc phản ứng và trình tự của chúng phụ thuộc dạng, nồng độ men, đóng vai trò xúc tác. Men chỉ thúc đẩy những phản ứng tự xảy ra nhưng với vận tốc rất nhỏ.

Các men (hay enzim) là hợp chất protit phức tạp với khối lượng phân tử đến hàng trăm và hàng triệu đơn vị cacbon. Theo cấu trúc phân tử, men được chia ra làm men đơn (một cấu tử) và men kép (hai cấu tử). Men đơn là các protit đơn giản - protein, còn men kép là các protit phức tạp - các protein mà phân tử của nó gồm hai phần: một phần là protit được gọi là chất mang, phần thứ hai không phải là protit được gọi là coenzim. Coenzim có hoạt tính xúc tác, còn các chất mang làm tăng hoạt tính của nó.

Các phản ứng xúc tác diễn ra trên bề mặt phân tử enzim, ở đó xuất hiện các tâm hoạt động. So với các chất xúc tác hóa học, enzim có khả năng hoạt động trong điều kiện mềm hơn, nghĩa là ở nhiệt độ không cao, áp suất thường và trong môi trường gần trung tính. Một đặc điểm khác của enzim là mỗi enzim chỉ tương tác với các hợp chất hóa học nhất định và xúc tác chỉ cho một trong số biến đổi mà hợp chất hóa học này tham gia. Khi thay đổi thành phần và nồng độ vật chất, thì yêu cầu enzim phải có thành phần khác. Như vậy một enzim chỉ xúc tác cho một phản ứng. Khi đó, sản phẩm của phản ứng này là chất

nền cho phản ứng tiếp theo. Tất cả những điều trên là sự khác biệt rõ rệt của xúc tác enzim so với xúc tác hoá học thông thường.

Vận tốc phản ứng hóa học được xác định bởi hoạt tính của men, phụ thuộc vào nhiệt độ, pH và sự có mặt của các chất khác nhau trong nước thải. Vận tốc các quá trình lên men tăng theo nhiệt độ nhưng chỉ đến một giới hạn nhất định. Mỗi loại men có một nhiệt độ tối ưu, nếu cao hơn nhiệt độ đó, vận tốc phản ứng sẽ giảm. Phân hủy hỗn hợp hữu cơ phức tạp cần phải có 80-100 men khác nhau.

Các chất làm tăng hoạt tính men là các vitamin và các cation Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}. Trong khi đó, các muối kim loại nặng, axit xianic, chất kháng sinh là các chất kìm hãm quá trình. Chúng bao bọc các tâm men tích cực, ngăn cản phản ứng của men với chất lên men, nghĩa là làm giảm mạnh hoạt tính của men. Vận tốc tạo thành và phân rã men phụ thuộc vào điều kiện tăng trưởng vi sinh và phụ thuộc vào tốc độ xâm nhập chất kìm hãm hay hoạt hóa quá trình sinh học trong tế bào.

Tế bào của mỗi dạng vi sinh có tổ hợp men nhất định. Một số không phụ thuộc chất nền, thường xuyên có mặt trong tế bào vi sinh; còn các men khác được tổng hợp trong tế bào do sự thay đổi nào đó của môi trường xung quanh ví dụ như sự thay đổi thành phần hay nồng độ chất ô nhiễm. Các men này xuất hiện trong giai đoạn thích nghi vi sinh với sự thay đổi của môi trường, vì vậy chúng được gọi là men thích nghi. Thời hạn thích nghi thay đổi rộng, có thể kéo dài từ vài giờ cho đến hàng chục, hàng trăm ngày.

Nếu trong nước thải có thành phần phức tạp thì quá trình oxi hoá sẽ phụ thuộc nồng độ và cấu trúc tất cả các chất hữu cơ hòa tan. Đầu tiên là quá trình oxi hóa các chất cần thiết để tạo vật liệu tế bào và thu năng lượng. Các chất khác được tiêu thụ bởi vi sinh phụ thuộc vào tổ hợp men với vận tốc oxi hóa bằng nhau hoặc khác nhau, đồng thời hoặc nối tiếp nhau. Bậc oxi hóa ảnh hưởng đến thời gian xử lý nước thải. Trong quá trình oxi hóa nối tiếp, thời gian xử lý được xác định bởi tổng thời gian oxi hóa mỗi chất riêng lẻ.

Bên trong tế bào, các hợp chất hóa học chịu các sự chuyển hóa khác nhau: đồng hóa và xúc tác. Sự chuyển hóa đồng thể dẫn đến sự tổng hợp các tế bào mới, còn chuyển hóa xúc tác là nguồn năng lượng cần thiết cho tế bào. Phản ứng tổng cộng của sự oxi hóa sinh học trong điều kiện hiếu khí có thể được trình bày ở dạng sau:

$$C_xH_yO_zN + (x + \left(x + \frac{y}{4} + \frac{z}{3} + \frac{s}{4}\right) + O_2 \xrightarrow{\text{Men}} xCO_2 + \frac{y-3}{2} H_2O + NH_3 + \Delta H$$

$$C_xH_yO_zN + NH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{Men}} C_5H_7NO_2 + CO_2 + \Delta H$$

Phản ứng đầu là đặc trưng của sự oxi hóa vật chất để thỏa mãn nhu cầu năng lượng của tế bào, còn phản ứng thứ hai để tổng hợp tế bào. Sự tiêu thụ oxi cho các phản ứng này là BOD toàn phần của nước thải. Nếu quá trình oxi hóa tiếp tục xảy ra, thì sẽ xảy ra quá trình chuyển hóa chất trong tế bào.

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 \xrightarrow{\text{Men}} 5CO_2 + NH_3 + 2H_2O + \Delta H$$

$$NH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{Men}} HNO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Men}} HNO_3$$

Với $C_xH_yO_zN$ - chất hữu cơ của nước thải, $C_5H_7NO_2$ - tỉ lệ trung bình các nguyên tố chính trong chất tế bào vi khuẩn, ΔH - năng lượng.

Tổng lượng oxi tiêu thụ cho cả bốn phản ứng xấp xỉ hai lần lượng oxi tiêu thụ cho hai phản ứng đầu. Từ các phản ứng trên, ta thấy rõ rằng sự biến đổi hóa học là nguồn năng lượng cần thiết đối với các vi sinh.

Một số lượng lớn phản ứng sinh hóa được thực hiện với sự tham gia của coenzim A. Coenzim A (hoặc CoA, CoA-SH, coenzim axyl hóa) là dẫn xuất của axit β-mercaptan-etolamic và $C_{21}H_{36}O_{167}P_3S$, có khối lượng phân tử là 767,56 đvC. CoA tinh khiết là bột vô định hình màu trắng, tan tốt trong nước, là axit mạnh, phản ứng với các kim loại nặng tạo thành mercaptic không tan. Các mercaptic này dễ bị oxi hóa (bởi I_2, H_2O_2, $KMnO_4$ cũng như bởi oxi không khí) tạo thành các disunfua. CoA kích hoạt axit cacbonic, tạo thành hợp chất trung gian là CoA dẫn xuất axyl hóa. Vi sinh có khả năng oxi hóa nhiều hợp chất hữu cơ, nhưng yêu cầu thời gian thích ứng khác nhau.

Các chất bị oxi hoá sinh học với các vận tốc khác nhau. Axit benzoic, etylic, amilic, glycol, clohydric, axeton, glyxerin, anilin, các este phức tạp là những chất dễ bị oxi hóa. Còn một, hai và ba nguyên tử cũng như cồn bậc hai dễ bị oxi hóa, cồn bậc ba bị oxi hóa với vận tốc không lớn. Các hợp chất hữu cơ dẫn xuất của clo có vận tốc oxi hóa khác nhau còn các hợp chất chứa nitơ khó bị oxi hóa. Sự có mặt của các nhóm sau đây làm tăng khả năng phân hủy của các hợp chất theo thứ tự như sau: $-CH_3$, $-OOCCH_3$, -CHO, $-CH_2OH$, -CHOH, -COOH, -CN, $-NH_2$, -OHCOOH, $-SO_3H$. Sự có mặt của nối đôi trong phân tử tạo điều kiện dễ dàng cho sự phân hủy sinh học. Khối lượng phân tử tăng thì vận tốc oxi hóa sinh học giảm. Các chất hoạt động bề mặt bị oxi hóa với vận tốc khác nhau. Các chất trong nước thải ở trạng thái keo hay phân tán bị oxi hóa với vận tốc nhỏ hơn các chất hòa tan trong nước.

13.2.1. Cơ chế chuyển hóa một số chất

Sự oxi hóa các chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O diễn ra qua một số giai đoạn.

13.2.1.1. Oxi hóa cacbonhydrat

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Enzim}} C_3H_4O_3 \xrightarrow{\text{Enzim}} CH_3\text{-}CO\text{-}S\text{-}CoA \rightarrow CKA \rightarrow CO_2 + H_2O.$$

CKA - Chu kì axit (chu kì Crebs, chu kì axit chanh, chu kì axit cacbonic) bao gồm chuỗi phản ứng nối tiếp, được xúc tác bởi mười enzim khác nhau.

13.2.1.2. Oxi hóa metan và etanol

Metan bị oxi hóa theo sơ đồ:

$$CH_4 \rightarrow CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2$$

Vi sinh biến đổi rượu etilic thành giấm, rồi sau phản ứng với axetyl CoA được kết hợp vào CKA.

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COH \rightarrow CH_3COOH \rightarrow \text{Axetyl-CoA} \rightarrow CKA$$

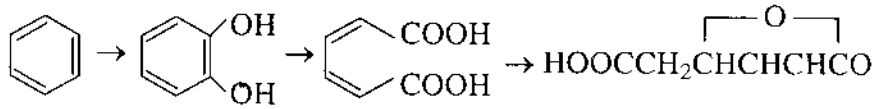
1. Oxi hóa hydrocacbon

$CH_3(CH_2)_4CH_3O_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_4CH_2OH \rightarrow CH_3(CH_2)_4CHO \rightarrow CH_3(CH_2)_4COOH \rightarrow$ β-oxi hóa → Axetyl CoA → CKA.

Con đường chuyển hóa các hợp chất vòng thơm rất đa dạng. Sự phân rã các hợp chất này liên quan đến sự phá vỡ vòng. Chia ra làm ba dạng phá hủy vòng thơm.

Theo dạng thứ nhất vòng bị phá vỡ giữa hai nguyên tử cacbon kế cận có gắn gốc hydroxit (-OH). Phenol, axit benzoic, naphtalin, phenantren, antraxen... bị phân hủy bằng cách này.

2. Oxi hóa phenol



$\rightarrow COOHCH_2COCH_2CH_2COOH \rightarrow$ axetyl-CoA → CKA → $CO_2 + H_2O$Dạng phá hủy vòng thơm thứ hai là sự phá vỡ liên kết giữa nguyên tử C gắn nhóm -OH và không có nhóm -OH.

Cách phá vỡ thứ ba diễn ra giữa nguyên tử C có mang nhóm -OH và nguyên tử cacbon liên kết với cacboxin.

3. Nitrat hóa và khử nitrat: Dưới tác dụng của các vi khuẩn nitrit, trong nước thải diễn ra các quá trình nitrat hóa và khử nitrat. Vi khuẩn nitrit oxi hóa amôn thành nitrit và cuối cùng chuyển thành nitrat. Đây là giai đoạn khoáng hóa của các chất hữu cơ có chứa nitơ.

$$NH_4^+ + O_2 \xrightarrow{\text{Men}} HNO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{Men}} HNO_3.$$

Khử nitrat là quá trình nhiều giai đoạn và có thể xảy ra với sự tạo thành amoniac, nitơ phân tử hoặc oxit nitơ. Trong xử lý nước thải, sự khử nitrit tạo thành chủ yếu nitơ (NH_3 hiếm khi được tạo thành).

$$NO_3^- \rightarrow NO_2 \rightarrow NO \begin{cases} \rightarrow NH_2OH \rightarrow NH_3 \\ \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \end{cases}$$

Các hợp chất chứa nitơ phân hủy tạo thành NH_3. Ví dụ cacbamit phân hủy theo phương trình:

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \rightarrow (NH_3)_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O$$

4. Oxi hóa các chất chứa lưu huỳnh: Các vi khuẩn lưu huỳnh oxi hóa lưu huỳnh H_2S, thiosunphat, polythinat và các hợp chất chứa lưu huỳnh khác thành axit sunfuaric và các sunphat. Nitơ, photpho, kali và một lượng nhỏ sắt, magiê, đồng, kẽm, bo, mangan,... trong một số trường hợp thúc đẩy mạnh sự phát triển của vi khuẩn lưu huỳnh và thionic.

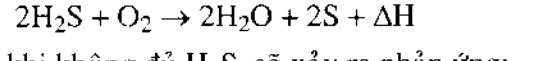
Quá trình oxi hóa diễn ra theo sơ đồ sau:

$$HS^- \rightarrow S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

hoặc: $$HS^- \rightarrow S_2O_2^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_5^{2-} \rightarrow S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$$

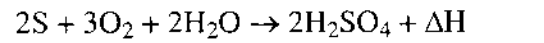
Oxi hóa H_2S: diễn ra theo 2 giai đoạn:

+ Đầu tiên tạo thành S, tích lũy trong tế bào ở dạng dự trữ:



$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2S + \Delta H$$

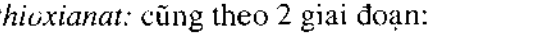
+ Sau đó, khi không đủ H_2S, sẽ xảy ra phản ứng:



$$2S + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + \Delta H$$

Oxi hoá thioxianat: cũng theo 2 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1: tạo thành xianat và sunfua:



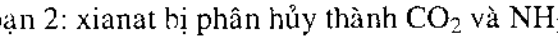
$$CHNS + H_2O \rightarrow HONC + H_2S$$

+ Giai đoạn 2: xianat bị phân hủy thành CO_2 và NH_3

$$HONC + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$$

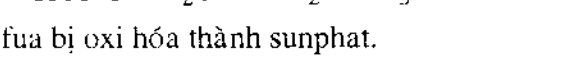
Còn sunfua bị oxi hóa thành sunphat.

5. Oxi hóa sắt và mangan: Vi khuẩn sắt lấy năng lượng từ phản ứng oxi hóa các muối Fe (II) thành Fe (III)



$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4CO_2 + \Delta H$$

Mn(II) bị oxi hóa thành Mn (IV):



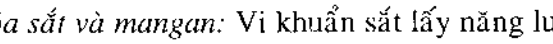
$$Mn^{2+} + 1/2O_2 + 2HO^- \rightarrow MnO_2 + H_2O$$

Các muối kim loại nặng có tính độc đối với vi khuẩn, song cũng có những loài có thể thích nghi và ổn định.

13.2.2. Phương trình động học của phản ứng lên men

Đó là phương trình đề xuất bởi Mikhaelis và Menten, xác định vận tốc phản ứng bên trong tế bào vi sinh.

Xem xét phản ứng:



$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} P + E$$

Với k_1, k_2, k_3 - hằng số vận tốc phản ứng. Trong đường đi của phản ứng này, cơ chất S tương tác với men E, tạo thành tổ hợp ES. Sau đó, tổ hợp này chuyển thành sản phẩm cuối cùng P với sự phục hồi men E. Phản ứng thứ hai cũng thuận nghịch, nghĩa là có thể tạo thành tổ hợp ES từ P và E. Nhưng trong điều kiện ổn định, nồng độ ES không đổi, nghĩa là quá trình giữ vai trò quyết định động học phản ứng là quá trình chuyển hóa ES thành sản phẩm.

Trong điều kiện ổn định, vận tốc tạo thành tổ hợp ES bằng vận tốc phân rã nó, nghĩa là trên cơ sở của định luật tương tác vật chất, hằng số cân bằng phản ứng bậc một bằng:

$$k_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[ES]}{[E][S]} \qquad (13.1)$$

Nếu nồng độ ban đầu của men (chính xác hơn, các tâm hoạt động của men) bằng E_o, thì phương trình cân bằng vật chất sẽ là:

$$[E_o] = [E] + [ES] \quad (13.2)$$

Như vậy: $$k_1([E_o] - [ES])[S] = k_2[ES] + k_3[ES] \quad (13.3)$$

hay: $$k_1[E_o][S] = [ES]\,(k_2 + k_3 + k_1[S]) \quad (13.4)$$

Do đó nồng độ tổ hợp [ES] sẽ bằng:

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} \quad (13.5)$$

Chia tử và mẫu cho k_1 và đặt $\frac{k_1+k_3}{k_1} = k_m$, ta thu được:

$$[ES] = \frac{[E_0][S]}{k_m[S]} \quad (13.6)$$

Vận tốc tạo thành sản phẩm P có thể sẽ là:

$$\frac{dP}{d\tau} = k_3[ES] \quad (13.7)$$

Từ hai phương trình cuối suy ra:

$$\frac{dP}{d\tau} = k_3[ES] = \frac{k_3[E_0][S]}{k_m + [S]} \quad (13.8)$$

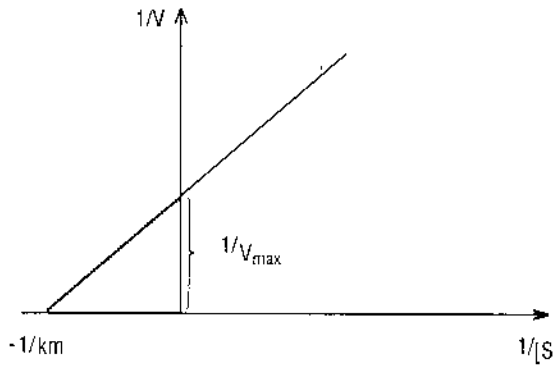
Từ phương trình này, rõ ràng là khi nồng độ cơ chất [S] nhỏ, vận tốc phản ứng lên men thay đổi gần tuyến tính với sự gia tăng của nồng độ chất lên men. Vận tốc tối đa bằng $k_3[E_o]$. Trong trường hợp này, cân bằng phản ứng dịch chuyển về bên phải và thực tế toàn bộ men đều nằm ở dạng tổ hợp ES. Điều đó được quan sát khi lượng chất lên men đáng kể. Do đó, vận tốc phản ứng không phụ thuộc nồng độ chất lên men.

Biểu diễn $\frac{dP}{d\tau} = V$, còn $k_3[E_o] = V_{max}$, ta thu được phương trình Michaelis-Menten:

$$V = V_{max}\frac{[S]}{k_m + [S]} \quad (13.9)$$

Hằng số k_m gọi là hằng số Michaelis-Menten. Nó đặc trưng cho sự phụ thuộc của vận tốc phản ứng lên men vào nồng độ chất lên men ở trạng thái ổn định. Hằng số này có đơn vị đo là mol/l.

Nếu $V = 0{,}5V_{max}$ thì $k_m = [S]$. Từ đây suy ra rằng hằng số k_m bằng nồng độ chất lên men, khi vận tốc lên men bằng một nửa vận tốc cực đại. Để xác định giá trị k_m người ta khảo sát sự phụ

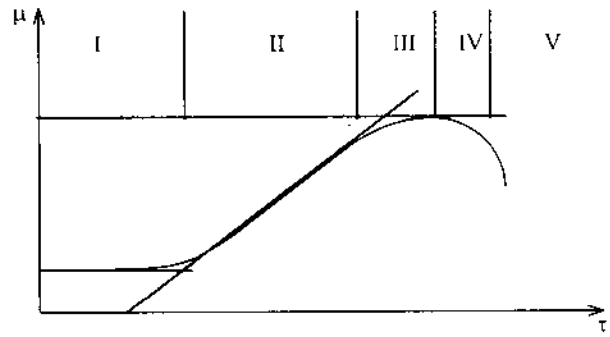


Hình 13.1. Xác định hằng số k_m

thuộc của vận tốc phản ứng vào nồng độ chất lên men trong khoảng rộng [S]. Sự phụ thuộc này là đường thẳng cắt trục tung 1/V tại $1/V_{max}$ và trục hoành 1/[S] tại $-1/k_m$.

13.2.3. Sự tăng trưởng của khối sinh học

Trong quá trình xử lý nước thải sẽ diễn ra quá trình tăng trưởng sinh khối, phụ thuộc vào bản chất hóa học của chất ô nhiễm, dạng và sự tuần hoàn vi sinh vật, BOD và COD, nồng độ photpho và nitơ trong nước thải, vào nhiệt độ của nó. Sự tăng trưởng khối sinh học còn phụ thuộc vào vận tốc nhân đôi vi sinh vật và có dạng phụ thuộc phức tạp vào thời gian. Đối với quá trình gián đoạn ở dạng tổng quát quá trình tăng trưởng vi sinh theo thời gian được biểu diễn bằng đường cong trên hình 13.2.



Hình13.2. Vận tốc tăng trưởng vi sinh

Sự tăng trưởng vi sinh, được thể hiện thông qua vận tốc, chia làm 5 pha. Pha I - tế bào tăng theo kích thước nhưng số lượng không tăng. Pha II - tế bào được nhân lên với vận tốc tối đa. Pha III - sự tăng trưởng chậm, chất dinh dưỡng bị cạn. Pha IV - pha tăng trưởng ổn định, số lượng vi sinh không thay đổi. Pha V - pha chết.

Hệ số góc của đường cong chỉ ra vận tốc tăng trưởng tức thời, thay đổi trong các khoảng thời gian khác nhau. Pha II là giai đoạn phát triển vi sinh nhanh nhất. Nếu đủ chất dinh dưỡng thì vận tốc tăng trưởng không bị giới hạn bởi sản phẩm phân rã. Sự tăng trưởng sinh khối diễn ra với vận tốc không đổi theo đường thẳng. Hệ số góc của đường thẳng này là μ_{max} được gọi là vận tốc tăng trưởng riêng phần.

Vận tốc tăng trưởng riêng phần đặc trưng cho mỗi loại vi sinh và môi trường. Sự phụ thuộc của nó vào nồng độ chất lên men được xác định bởi phương trình Monod

$$\mu = \frac{\mu_{max}[S]}{k_m + [S]} \qquad (13.10)$$

k_m luôn lớn hơn 0, vì vậy $[S]/k_m + [S]$ luôn nhỏ hơn 1, do đó không thể đạt μ_{max}.

Đối với các tính toán gần đúng, vận tốc tăng trưởng sinh khối có thể xác định theo công thức:

$$P = K.\,(COD - BOD_{tp}) \qquad (13.11)$$

Hệ số K đặc trưng cho chất lượng bùn hoạt tính được xác định bằng thực nghiệm và thay đổi trong khoảng 0,1 - 0,9.

Trong điều kiện xử lý liên tục, thường xuyên nhập vi sinh và lấy sản phẩm phân hủy, có thể giữ vận tốc nhân đôi vi khuẩn cao bằng cách điều chỉnh nồng độ chất dinh dưỡng và sản phẩm phân rã ở mức cố định.

13.3. SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA CÁC YẾU TỐ KHÁC NHAU LÊN VẬN TỐC OXI HÓA SINH HỌC

Vận tốc oxi hóa phụ thuộc vào nồng độ chất hữu cơ, tính phân phối dòng vào của hệ thống xử lý và nồng độ tạp chất trong nước. Các yếu tố chủ yếu ảnh hưởng đến vận tốc phản ứng sinh học là chế độ dòng chảy, nồng độ chất hữu cơ, hàm lượng oxi, nhiệt độ, pH của môi trường, hàm lượng dinh dưỡng, cũng như các kim loại nặng và muối khoáng.

- Chế độ chảy rối trong các công trình xử lý làm phân tán các bông bùn hoạt tính, làm tăng vận tốc cung cấp chất dinh dưỡng và oxi cho vi sinh vật nên sẽ làm tăng vận tốc xử lý. Cường độ khuấy trộn phụ thuộc lượng không khí cần cấp vào. Chế độ chảy rối của dòng đạt được là nhờ sự khuấy trộn mãnh liệt, lúc đó bùn hoạt tính ở trạng thái lơ lửng nên bảo đảm sự phân bố đồng đều thức ăn và vi sinh trong nước thải.

- Liều lượng của bùn hoạt tính phụ thuộc chỉ số bùn. Chỉ số bùn càng nhỏ, liều lượng bùn cần cho vào công trình xử lý càng lớn. Nên giữ các tỉ lệ sau:

Chỉ số bùn, mg/l	50	80	120	150	200	250	300
Liều lượng bùn, g/l	6	4,3	3	2,5	3	1,5	1

Để xử lý, cần sử dụng bùn hoạt tính mới, dễ lắng và bền đối với sự dao động của nhiệt độ và pH của môi trường.

Người ta đã xác định được rằng vận tốc phản ứng sinh hóa tăng theo sự gia tăng nhiệt độ của nước thải. Tuy nhiên, thực tế, nhiệt độ được giữ ở khoảng giới hạn $20 \div 80^{o}C$. Nhiệt độ cao có thể làm chết vi sinh vật. Ở nhiệt độ thấp hơn, vận tốc xử lý sẽ giảm, quá trình thích nghi của vi sinh với chất ô nhiễm mới sẽ chậm, ảnh hưởng đến các quá trình nitrit hóa, keo tụ và lắng bùn hoạt tính. Sự gia tăng nhiệt độ trong giới hạn tối ưu làm tăng quá trình phân huỷ các chất hữu cơ 2-3 lần. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng, sự hòa tan oxi bị giảm. Vì vậy, để giữ nồng độ oxi cần thiết trong nước, phải tiến hành sục khí mạnh hơn.

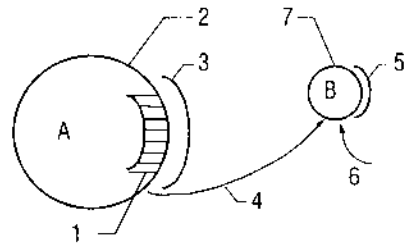
Bùn hoạt tính có khả năng hấp thu các muối kim loại nặng. Khi đó, hoạt tính sinh học của bùn giảm và xảy ra hiện tượng trương bùn do sự phát triển mãnh liệt của các vi khuẩn dạng sợi. Theo mức độ độc hại, các kim loại nặng có thể được sắp xếp theo trình tự sau:

$$Sb > Ag > Cu > Hg > Co \geq Ni \geq Pb > Cr^{3+} > V \geq Cd > Zn > Fe.$$

Muối của các kim loại này làm giảm vận tốc xử lý. Nồng độ cho phép của các chất độc hại, không ảnh hưởng đến sự oxi hóa sinh học, phụ thuộc bản chất của chúng. Trường hợp nước thải chứa nhiều loại chất độc hại thì việc tính toán hệ thống xử lý phải tính theo chất hoạt động mạnh nhất. Sự gia tăng nồng độ khoáng chất (cao hơn nồng độ tối đa cho phép) cũng có thể ảnh hưởng xấu đến vận tốc xử lý.

Các vi sinh vật cần có oxi để oxi hóa các chất hữu cơ, nhưng chúng chỉ có thể sử dụng oxi ở dạng hòa tan trong nước. Để bão hòa oxi trong nước thải, người ta tiến hành quá trình sục khí bằng cách phân phối khí thành các bọt nhỏ và phân bố đều trong nước thải. Oxi từ các bọt không khí sẽ hoà tan trong nước và được vi sinh sử dụng.

Sự vận chuyển oxi từ pha khí đến các tế bào của vi sinh diễn ra theo hai giai đoạn. Ở giai đoạn đầu, diễn ra sự vận chuyển oxi từ bọt khí vào khối chất lỏng, ở giai đoạn thứ hai, vận chuyển oxi đã được hấp thu từ chất lỏng đến các tế bào vi sinh, chủ yếu bởi tác động của các xung chảy rối. Cả hai giai đoạn này đều liên quan đến trở lực khuếch tán từ phía chất lỏng trong bọt không khí và trong tế bào các bông vi sinh.



Hình 13.3. *Sơ đồ quá trình vận chuyển oxy từ không khí đến tế bào vi sinh*

Sơ đồ của quá trình này được trình bày trên hình 13.3. Bởi vì oxi khó hòa tan trong nước nên trở lực khuếch tán của pha khí có thể bỏ qua, vận tốc hấp thụ sẽ được quyết định bởi trở lực của pha lỏng. Chiều dày lớp phim σ chảy quanh vật thể kích thước l phụ thuộc hệ số khuếch tán D, độ nhớt μ_B, khối lượng riêng ρ_B, vận tốc dòng chảy v_B.

$$\sigma = D^{1/3}\left(\frac{\mu_B}{\rho_B}\right)^{1/6}\sqrt{\frac{l}{v_B}} \qquad (13.12)$$

Bởi vì các vi sinh có kích thước không đáng kể và chuyển động cùng với vận tốc nước thải, nên chiều dày lớp phim lỏng ở thành tế bào nhỏ hơn rất nhiều so với lớp phim xung quanh bọt khí, không ảnh hưởng đáng kể đến trở lực trong sự vận chuyển oxi. Cần phải tính thêm rằng bề mặt riêng phần của các vi sinh vật rất lớn so với bề mặt riêng phần của bọt khí, nên có thể kết luận sự vận chuyển oxi từ bọt khí đến vi sinh được xác định chủ yếu bởi trở lực khuếch tán của chất lỏng xung quanh bọt khí.

Đối với các khí khó hòa tan, hệ số truyền khối tổng quát bằng hệ số truyền khối trong pha lỏng. Bề mặt tiếp xúc pha giữa không khí và nước thải trong công trình xử lý thường không được biết nên trong tính toán, người ta sử dụng hệ số truyền khối thể tích β_V. Lượng oxi được hấp thụ có thể tính theo phương trình truyền khối:

$$M = \beta_v V(C_p - C) \qquad (13.13)$$

Ở đây M- lượng oxi được hấp thụ, kg/s;

β_v- hệ số truyền khối thể tích, s^{-1};

V- thể tích nước thải trong thiết bị xử lý, m^3;

C_p, C- nồng độ cân bằng và nồng độ oxi trong chất lỏng, kg/m^3.

Từ phương trình này, lượng oxi hấp thụ có thể được gia tăng bằng cách tăng hệ số truyền khối hoặc động lực. Sự thay đổi động lực có thể đạt được nhờ tăng nồng độ oxi trong không khí, giảm nồng độ chất hữu cơ hoặc tăng áp suất của quá trình hấp thụ. Tuy nhiên các phương thức này, hoặc về mặt kinh tế không có lợi hoặc không thúc đẩy đáng kể về quá trình.

Phương thức ổn định nhất để tăng lượng oxi xâm nhập vào nước thải là tăng hệ số truyền khối thể tích (β_v). Hệ số này là tích hệ số truyền khối thực (β_l) với bề mặt tiếp xúc

pha riêng phần (a). Nếu tăng cường độ phá vỡ dòng khí, nghĩa là giảm kích thước bọt khí (d_B) và tăng hàm lượng khí của dòng nước thải (φ) thì có thể tăng đáng kể bề mặt tiếp xúc pha riêng phần. Nhờ đó tăng sự xâm nhập oxi vào nước thải. Bề mặt tiếp xúc pha riêng phần bằng:

$$a = \frac{6\varphi}{d_B} \tag{13.14}$$

Các tính chất vật lí của nước thải ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hấp thụ oxi. Độ nhớt và sức căng bề mặt ảnh hưởng đến kích thước bọt khí, nên cũng làm thay đổi bề mặt trao đổi chất, do đó, cũng cần được tính đến trong khi thiết kế.

Oxi hòa tan trong nước sẽ được vi sinh tiêu thụ. Vận tốc của quá trình này không thể lớn hơn vận tốc hấp thụ, nếu không sẽ làm giảm sự trao đổi chất và giảm vận tốc oxi hóa chất ô nhiễm. Nồng độ oxi trong nước thải phụ thuộc vào tỉ lệ vận tốc hấp thu và tiêu thụ oxi. Vận tốc tiêu thụ oxi phụ thuộc vào nhiều yếu tố như hàm lượng sinh khối; vận tốc tăng trưởng, hoạt tính của vi sinh; dạng và nồng độ chất dinh dưỡng; mức độ tích lũy các chất độc hại; hàm lượng các chất dinh dưỡng và oxi hòa tan. Vận tốc tiêu thụ oxi tăng theo sự gia tăng nồng độ oxi trong nước thải. Tuy nhiên, điều đó chỉ xảy ra đến một giới hạn xác định. Nồng độ oxi tới hạn (C_{kp}) là nồng độ oxi mà ở đó vận tốc tiêu thụ không đổi và không phụ thuộc vào sự gia tăng nồng độ. Nồng độ tới hạn nhỏ hơn nồng độ bão hòa (C_p) và phụ thuộc vào bản chất vi sinh cũng như nhiệt độ.

Vận tốc gia tăng nồng độ oxi tan trong nước sẽ bằng hiệu vận tốc hấp thụ và vận tốc tiêu thụ

$$\frac{dC}{d\tau} = \beta_v V\left(C_p - C\right) - v_B \tag{13.15}$$

$$v_B = CQ_{O2} \tag{13.16}$$

Ở đây C_1 - nồng độ oxi trong tế bào

Qo_2 - lưu lượng oxi

Nếu vận tốc tiêu thụ v_B nhỏ hơn vận tốc hấp thụ thì nồng độ oxi trong nước thải tăng và do đó, làm giảm vận tốc tiêu thụ. Kết quả nồng độ oxi trong nước thải được xác lập tương ứng với điều kiện ổn định C_c. C_c sẽ không đổi vì vận tốc hấp thụ bằng vận tốc tiêu thụ.

$$v_B = \beta_v V(C_p - C_c) \tag{13.17}$$

Dấu hiệu của sự thông khí nước thải đạt yêu cầu là (C_c - C_{kp}) dương. Hiệu số này cần được giữ tối thiểu bởi vì C_c càng thấp thì động lực hấp thụ càng cao. Để phản ứng oxi hóa sinh học diễn ra một cách hiệu quả, trong nước thải cần có các hợp chất dinh dưỡng: N, S, P, K, Mg, Ca, Na, Ce, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Zn, Cu,... Trong số đó, chủ yếu vẫn là nguyên tố N, P và K là những dinh dưỡng đa lượng và phải có nồng độ đủ lớn để đảm bảo các quá trình sinh học diễn ra bình thường. Nồng độ các nguyên tố còn lại không được chuẩn hóa bởi vì đa phần trong nước thải đã có đủ.

Sự thiếu hụt nitơ sẽ kìm hãm sự oxi hóa chất hữu cơ và tạo thành bùn khó lắng. Sự thiếu hụt photpho sẽ giúp phát triển của vi khuẩn dạng sợi và đó là nguyên nhân làm trương bùn, làm bùn khó lắng, lôi cuốn bùn ra khỏi thiết bị xử lý, làm chậm sự tăng trưởng của bùn và giảm cường độ oxi hóa. Các nguyên tố dinh dưỡng được sử dụng tốt nhất ở dạng hợp chất, và nằm trong các tế bào vi sinh: nitơ - ở dạng nhóm ion amôn NH_4^+, còn photpho - ở dạng muối của axit photphoric.

Nồng độ các nguyên tố dinh dưỡng phụ thuộc thành phần nước thải và được xác định bằng thực nghiệm. Để tính toán định hướng có thể sử dụng tỉ lệ sau BOD_{tp}: N: P = 100: 5: 1. Tỉ lệ này chỉ được áp dụng trong thời gian lưu ba ngày. Khi thời gian xử lý lâu, để tránh sự giảm suất lượng của bùn hoạt tính, ta cần phải giảm hàm lượng nitơ và photpho. Nếu thời gian xử lý là 20 ngày thì tỉ lệ BOD_{tp}: N: P phải giữ ở mức 200: 5: 1. Trong trường hợp không đủ nitơ, photpho và kali, người ta thêm vào nước thải các loại phân khác nhau để đảm bảo đủ các tỉ lệ như trên. Các hợp chất của nitơ, photpho và kali có chứa nhiều trong nước thải sinh hoạt nên có thể tận dụng để kết hợp xử lý chung với nước thải công nghiệp, khi đó, không cần bổ sung thêm dinh dưỡng.

13.4. XỬ LÝ NƯỚC THẢI TRONG ĐIỀU KIỆN TỰ NHIÊN

Các quá trình xử lý sinh học có thể diễn ra trong điều kiện tự nhiên hay trong các công trình nhân tạo. Trong điều kiện tự nhiên, quá trình xử lý xảy ra trên các cánh đồng tưới, cánh đồng lọc và các ao sinh học. Các công trình nhân tạo là các bể sục khí (aerotank) và các thiết bị lọc sinh học. Kiểu công trình xử lý được chọn phụ thuộc vị trí nhà máy, điều kiện khí hậu, nguồn cấp nước, lưu lượng nước thải, thành phần và nồng độ ô nhiễm. Trong các công trình nhân tạo, các quá trình xử lý xảy ra với tốc độ lớn hơn trong điều kiện tự nhiên.

13.4.1. Cánh đồng tưới

Đó là khu đất được chuẩn bị riêng biệt để sử dụng đồng thời cho hai mục đích: xử lý nước thải và gieo trồng. Xử lý nước thải trong điều kiện tự nhiên diễn ra dưới tác dụng của hệ vi thực vật trong đất, thực vật, ánh sáng mặt trời, và không khí.

Hệ sinh vật trong đất gồm có vi khuẩn, men, nấm, rêu tảo, động vật nguyên sinh và động vật không xương sống. Nước thải cũng chứa nhiều vi khuẩn. Trong lớp đất tích cực xuất hiện sự tương tác phức tạp của các vi sinh vật có bậc cạnh tranh.

Số lượng vi sinh vật trong đất của cánh đồng tưới phụ thuộc vào thời tiết trong năm. Vào mùa đông, số lượng vi sinh vật nhỏ hơn rất nhiều so với mùa hè. Nếu chỉ được dùng để xử lý sinh học nước thải và không gieo trồng cây nông nghiệp thì chúng được gọi là các cánh đồng lọc nước. Các cánh đồng tưới sau xử lý sinh học nước thải, làm ẩm và bón phân được sử dụng để gieo trồng cây có hạt và cây ăn tươi, cỏ, rau cũng như để trồng cây lớn và cây nhỏ (cây dạng bụi, khóm).

Các cánh đồng tưới có các ưu điểm sau so với các aerotank:

1. Giảm chi phí đầu tư và vận hành.

2. Không thải nước ra ngoài phạm vi diện tích tưới.

3. Bảo đảm được mùa cây nông nghiệp lớn và bền.

4. Phục hồi đất bạc màu.

Trong quá trình xử lý sinh học, nước thải đi qua lớp đất lọc, trong đó các hạt lơ lửng và keo được giữ lại, tạo thành màng trong lỗ xốp của đất. Sau đó, các màng này tiếp tục hấp phụ các hạt keo và các chất tan trong nước thải. Oxi từ không khí xâm nhập vào lỗ xốp, oxi hóa các chất hữu cơ, chuyển chúng thành các hợp chất vô cơ. Oxi khó xâm nhập vào lớp đất dưới sâu, vì vậy sự ôxy hóa mãnh liệt nhất diễn ra trong lớp đất phía trên (0,2÷0,4m). Nếu không đủ oxi, trong đất sẽ bắt đầu xảy ra các quá trình yếm khí. Các cánh đồng tưới tốt nhất nên bố trí trên cát, đất sét thịt và đất đen. Nước ngầm không được cao hơn 1,25m tính từ mặt đất, nếu không thì phải lắp hệ thống thoát nước.

Một phần đất sẽ được dùng làm cánh đồng lọc dự trữ, bởi vì có giai đoạn nào đó trong năm, không cho phép đưa nước thải ra cánh đồng tưới. Khi đó tổng diện tích cánh đồng tưới sẽ là:

$$F_{\Sigma} = K(F_t + F_l) = K\left(\frac{Q}{q_t} + \frac{Q}{q_l}\right) \qquad (13.18)$$

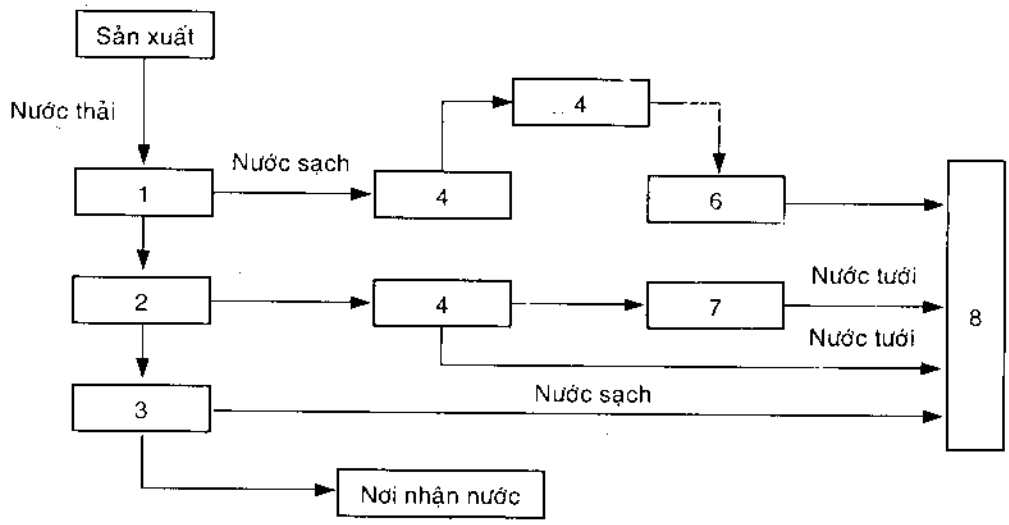
Ở đây K- hệ số dự trữ (trong khoảng 1,2 - 1,3)

F_t, F_l- diện tích các cánh đồng tưới và lọc, ha

Q- lưu lượng nước thải, m^3/ngày đêm

q_t, q_l- tải trọng nước thải trên cánh đồng lọc và tưới, m^3/ha.ngày đêm, (được nhận bằng 5 - 20m^3/ha.ngày đêm)

Xử lý nước thải cùng với sự tái sử dụng nước để tưới và bón phân có thể được tiến hành theo các phương án khác nhau (hình 13.4).



Hình 13.4. *Các phương án xử lý sinh học nước thải trong điều kiện tự nhiên*

1- công trình xử lý cơ học; 2- công trình xử lý hóa lí; 3- công trình xử lý sinh học; 4- ao nén bùn hoặc ao sinh học; 5- rãnh thoát; 6- ao bay hơi; 7- cánh đồng lọc; 8- cánh đồng tưới.

- *Phương án 1.* Nước thải sau khi xử lý cơ học đi vào ao chứa, rồi sau đó theo rãnh vào ao bay hơi và cánh đồng tưới.

- *Phương án 2.* Nước thải sau xử lý hóa lý được đưa đến ao sinh học, sau đó ra cánh đồng tưới hoặc đầu tiên ra cánh đồng lọc, rồi sau đó đến cánh đồng tưới.

- *Phương án 3.* Nước thải sau xử lý cơ học, hóa lý và sinh học được đưa đến cánh đồng tưới, còn trong giai đoạn không tưới được, thải trực tiếp vào nguồn tiếp nhận.

Trong thời gian gần đây, việc tưới đất thổ nhưỡng bằng nước thải được phổ biến rộng rãi. Nước được phân bố qua hệ thống phân phối bằng ống xi măng hoặc ống PE. Quá trình này cho phép sử dụng hoàn toàn dinh dưỡng của nước thải, tự động hóa quá trình tưới và bảo đảm các yêu cầu về vệ sinh môi trường.

13.4.2. Ao sinh học

Ao sinh học là dãy ao gồm 3-5 bậc, qua đó nước thải được chảy với vận tốc nhỏ, được lắng trong và xử lý sinh học. Các ao được ứng dụng để xử lý sinh học và xử lý bổ sung trong tổ hợp với các công trình xử lý khác. Ao được chia ra làm ao thông khí tự nhiên và nhân tạo. Ao thông khí tự nhiên không sâu (0,5-1m), hấp thu nhiệt từ ánh sáng mặt trời và có chứa các hệ vi sinh vật. Vi khuẩn sử dụng oxi sinh ra trong quá trình quang hợp từ rêu tảo cũng như oxi từ không khí để oxi hóa các chất ô nhiễm. Rêu tảo đến lượt mình tiêu thụ CO_2, photphat và nitrat amon, sinh ra từ sự phân hủy sinh học các chất hữu cơ. Để hoạt động bình thường, ao sinh học cần phải đạt giá trị pH và nhiệt độ tối ưu. Nhiệt độ trong nước không được thấp hơn 6^oC. Trong tính toán, ta cần bảo đảm thời gian lưu cần thiết và vận tốc oxi hóa (được đánh giá theo BOD của chất phân huỷ chậm nhất).

Thời gian lưu của nước thải trong ao sinh học với thông khí tự nhiên được xác định theo công thức:

$$\tau = \frac{1}{K_1}\lg\left(\frac{L_a - L_g}{L_B - L_g}\right) \qquad (13.19)$$

Ở đây K_1- hằng số vận tốc tiêu thụ oxi, 1/ngđ.

L_a- BOD toàn phần của nước thải, mgO_2/l

L_B- BOD toàn phần của nước thải ra khỏi ao, mgO_2/l

L_g- BOD toàn phần phụ thuộc các quá trình trong nước, mgO_2/l

+ Đối với mùa nóng: $L_B = 6mg/l$, $L_g = 3mg/l$

+ Đối với mùa lạnh: $L_B = 4\text{-}5mg/l$, $L_g = 1\text{-}2mg/l$

Hằng số K_1 phụ thuộc thanh phần và nhiệt độ nước thải.

Tiết diện hữu ích của ao sinh học xác định theo công thức:

$$F_a = \frac{aQ(L_a - L_\tau)}{(a-b)r_1} \qquad (13.20)$$

Ở đây Q- lưu lượng nước thải, m^3/ngđ

L_a, L_τ - BOD toàn phần của nước vào và ra, mgO_2/l

a, b- độ hòa tan oxi trong nước ở giai đoạn đầu của quá trình và theo thời gian, mg/l.

r_1- sự thông khí lại của khí quyển, g/m^2.ngđ

Diện tích bề mặt thực tế của ao bằng:

$$F = \frac{F_a}{\alpha'} \tag{13.21}$$

+ Đối với ao có bờ chia cắt mạnh $\alpha' = 0,5 \div 0,6$

+ Đối với ao có bờ đôn đều $\alpha' = 0,8 \div 0,9$

Để tăng vận tốc hòa tan oxi, nghĩa là tăng vận tốc oxi hóa, người ta xây dựng tổ hợp nhiều ao thông khí. Sự thông khí được tiến hành bằng cơ khí hoặc khí động. Thông khí cho phép tăng tải lượng chất ô nhiễm đến 3 - 3,5 lần và tăng chiều sâu đến 3,5 m.

Để xác định sự giảm BOD của nước thải trong ao thông khí, ta có thể sử dụng công thức sau:

$$L_B = L_a\left[\frac{1-\exp(-\alpha)}{\alpha}\right]^n + L_g \exp(-\alpha)\frac{1-\left\{\frac{1-\exp(-\alpha)}{\alpha}\right\}^n}{1-\left\{\frac{1-\exp(-\alpha)}{\alpha}\right\}} \tag{13.22}$$

Ở đây $$\alpha = 1 + 2,3\, k_1 \frac{V}{Q} \tag{13.23}$$

V- thể tích một ngăn, m^3

n- số ngăn của ao.

Để nạp không khí trong thông khí bằng khí động, người ta sử dụng máy nén áp suất thấp. Khi đó, ngoài sự bão hòa oxi, trong nước còn diễn ra sự khuấy trộn.

Hệ thực vật trong nước (rêu, tảo) cũng ảnh hưởng không nhỏ đến hiệu quả của quá trình xử lý và nó cũng tiêu thụ một phần các chất dinh dưỡng hòa tan trong nước. Nước thải được xử lý bổ sung trong các ao sinh học cần được khử trùng bằng clo trước khi dùng vào mục đích cấp nước.

Trong các ao ổn định, các quá trình đông tụ sinh học, lắng tụ, tổng hợp quang học và ổn định bùn hoạt tính xảy ra đồng thời. Các ao sinh học được sử dụng hợp lí để bổ sung nước thải.

Thể tích ao có thể được tính theo công thức thực nghiệm:

$$V = N_q L_a \tau_0 e^{C(T_0 - T)} \tag{13.24}$$

Ở đây N_q- nồng độ bùn hoạt tính, mg/l

L_a- BOD của nước thải, mg/l

τ_0- thời gian lưu tối ưu của nước thải, h

C- hằng số nhiệt độ

$(T_0 - T)$- hiệu nhiệt độ tối ưu và nhiệt độ làm việc

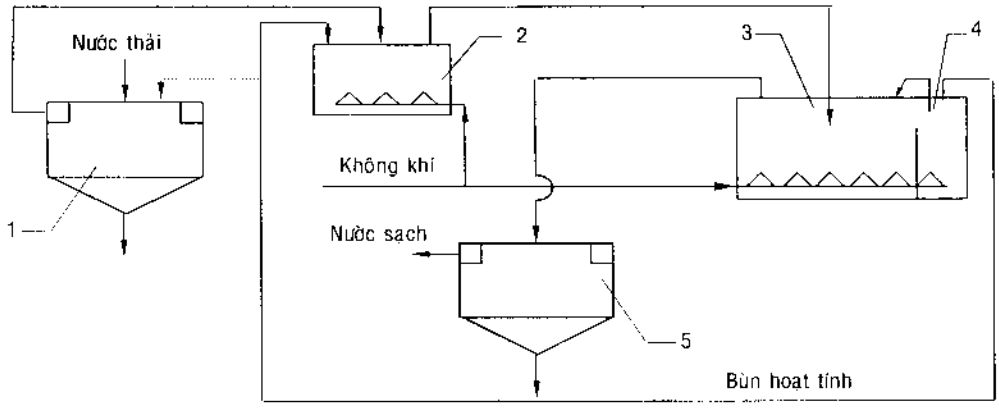
13.5. XỬ LÝ NƯỚC THẢI TRONG CÁC CÔNG TRÌNH NHÂN TẠO

Việc xử lý nước thải trong điều kiện nhân tạo được tiến hành trong điều kiện hiếu khí hoặc kỵ khí.

13.5.1. Phương pháp hiếu khí

13.5.1.1. Aerotank

Aerotank là tên gọi của bể chứa nước, thông thường bằng bê tông cốt thép, quá trình xử lý trong aerotank diễn ra khi nước thải được sục khí và hoà trộn với bùn hoạt tính (hình 13.5).



Hình 13.5. *Sơ đồ hệ thống xử lý sinh học*

1- bể lắng đợt 1; 2- bể sục khí sơ bộ; 3- aerotank; 4- bể phục hồi; 5- bể lắng đợt 2.

Nước thải được cho vào bể lắng (1) nhằm loại bớt một phần cặn lơ lửng. Để tăng cường quá trình lắng, ta có thể thêm vào một phần bùn hoạt tính. Sau đó, nước trong đi vào bể ổn định (2). Ở đây, nước thải được sục khí sơ bộ trong khoảng 15-20 phút. Bể này cũng được bổ sung bùn hoạt tính từ bể lắng đợt hai (5). Trong trường hợp cần thiết, người ta có thể châm thêm các chất dinh dưỡng. Từ bể ổn định, nước thải chảy vào bể aerotank, trong bể này bùn hoạt tính cũng được tuần hoàn về ngăn (4).

Các quá trình sinh học xảy ra trong aerotank chia làm 2 giai đoạn:

Hấp thụ các chất hữu cơ lên trên bề mặt bùn hoạt tính và khoáng hóa các chất dễ bị oxi hóa với sự tiêu thụ oxi mãnh liệt.

Oxi hóa bổ sung các chất hữu cơ khó phân hủy, tái sinh bùn hoạt tính. Ở giai đoạn này, oxi được tiêu thụ chậm.

Aerotank được chia ra làm hai phần: phần tái sinh (25% thể tích chung) và phần thông khí là nơi diễn ra quá trình xử lý chính. Sự hiện diện của phần tái sinh cho phép xử lý nước thải đậm đặc hơn và tăng năng suất của hệ thống.

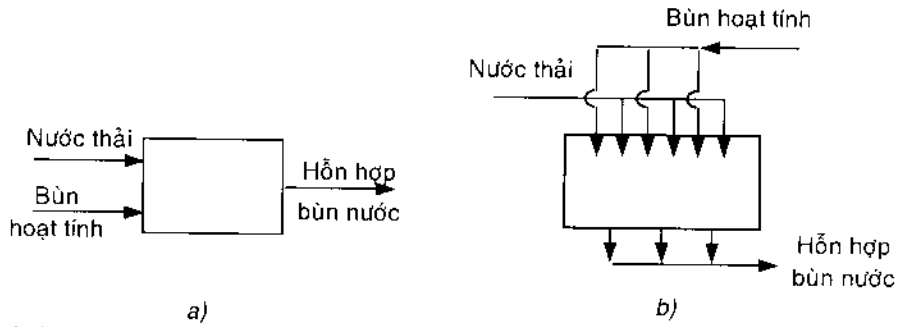
Trước khi vào bể aerotank, nước thải không được chứa hơn 150 mg/l SS và 25mg/l dầu mỡ. Nhiệt độ nước thải dao động trong khoảng 6 - 30°C, pH 6,5 - 9.

Sau khi tiếp xúc và tiến hành quá trình xử lý, nước thải có chứa bùn được đưa vào bể lắng đợt 2 (5) nhằm tách riêng bùn và nước. Phần lớn bùn hoạt tính tuần hoàn được quay trở lại aerotank và lượng bùn dư đưa về bể thông khí sơ bộ (2).

Aerotank có thể là các hồ nước lộ thiên, được trang bị cơ cấu sục khí cưỡng bức. Chúng có thể ở dạng 2, 3 và 4 hành lang. Chiều sâu của aerotank là 2-5 m. Aerotank được phân loại như sau: theo chế độ thủy động: aerotank đẩy, aerotank khuấy và aerotank kiểu trung gian; theo phương thức tái sinh bùn hoạt tính: aerotank với phần tái sinh riêng biệt và aerotank không có phần tái sinh riêng; theo tải trọng bùn hoạt tính: cao tải (xử lý không hoàn toàn), trung bình và thấp tải; theo số bậc: 1, 2 hay nhiều bậc; theo chế độ nạp nước thải: chảy, bán chảy, với mức hoạt động thay đổi và tiếp xúc; theo dấu hiệu cấu trúc.

Phổ biến nhất là aerotank hành lang, hoạt động như mô hình đẩy, khuấy và với chế độ kết hợp.

Các sơ đồ aerotank với các cấu trúc dòng nước thải và bùn tuần hoàn khác nhau được trình bày trên hình 13.6.



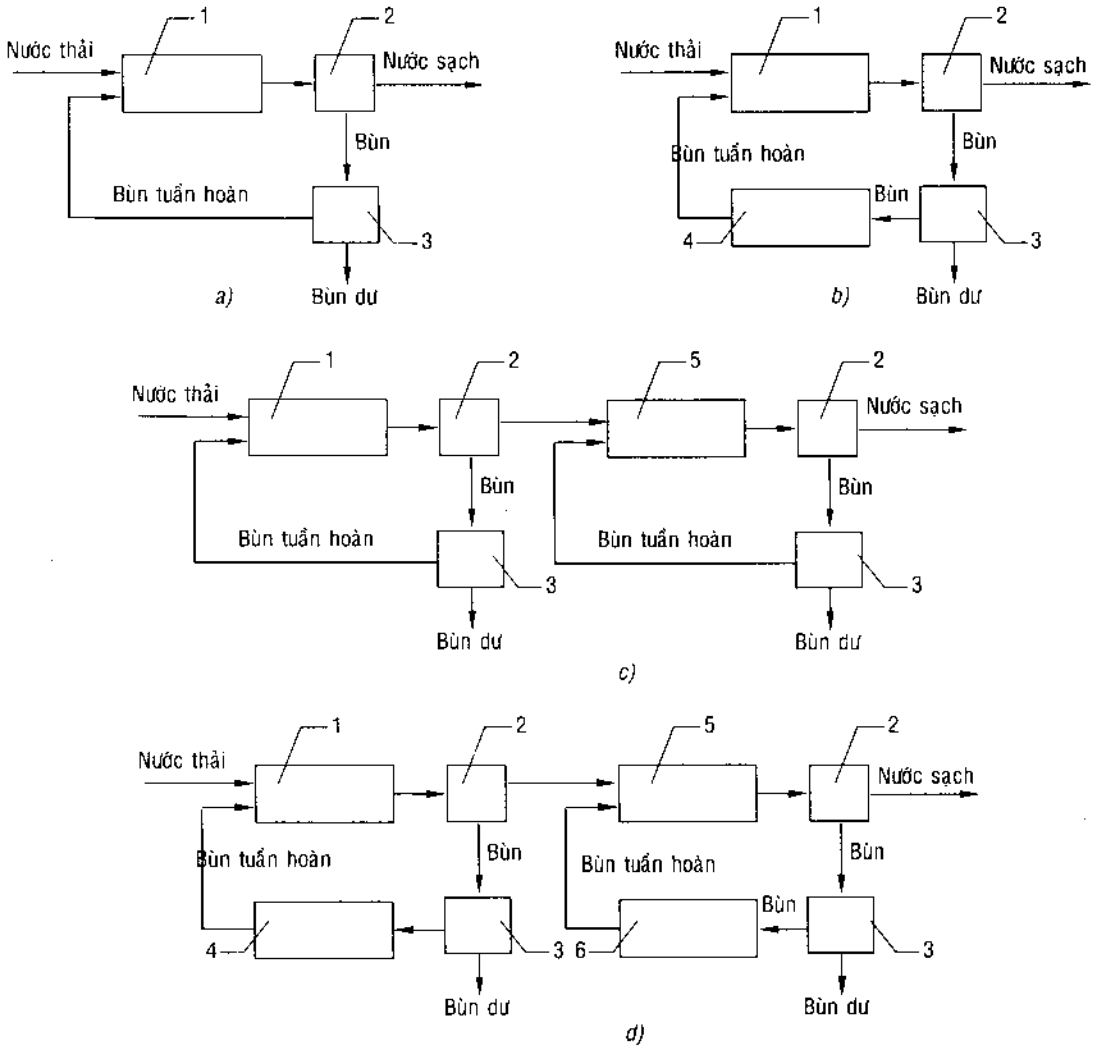
Hình 13.6. *Aerotank với các cấu trúc dòng nước thải và bùn hoạt tính tuần hoàn khác nhau*
a) aerotank - đẩy; b) aerotank - khuấy trộn

Trong aerotank - đẩy, nước và bùn được cho vào một đầu thiết bị, còn hỗn hợp được lấy ra từ đầu kia. Aerotank có 1-4 hành lang. Chế độ chảy lí thuyết của dòng là đẩy lí tưởng, không có khuấy trộn dọc. Tuy nhiên, trong thực tế sự khuấy trộn dọc này là đáng kể. Sự thay đổi thành phần nước thải dọc theo chiều dài aerotank gây khó khăn cho quá trình thích nghi và làm giảm hoạt tính của bùn. Các aerotank loại này được ứng dụng để xử lý nước thải sản xuất loãng (BOD_{tp} ⬆ 300 mg/l).

Trong aerotank - khuấy trộn, nước và bùn được phân phối đều dọc theo hành lang aerotank. Sự khuấy trộn hoàn toàn nước thải và bùn trong aerotank bảo đảm tính đồng nhất nồng độ bùn, do đó, đảm bảo vận tốc oxi hóa sinh học. Các aerotank này thường được dùng để xử lý nước thải sản xuất đậm đặc (BOD_{tp} đến 100 mg/l).

Các sơ đồ công nghệ chủ yếu xử lý nước thải trong aerotank được trình bày trên hình 13.7.

Sơ đồ 1 bậc không tái sinh bùn được ứng dụng khi BOD_{tp} của nước thải không lớn hơn 150 mg/l, có tái sinh bùn dùng khi BOD_{tp} lớn hơn 150 mg/l hoặc trong nước có các chất độc. Sơ đồ 2 bậc được ứng dụng khi xử lý nước thải đậm đặc.



Hình 13.7. *Các sơ đồ hệ thống xử lý nước thải trong aerotank*
a- aerotank 1 bậc không tái sinh bùn; b- aerotank 1 bậc có tái sinh bùn;
c- aerotank 2 bậc không tái sinh bùn; d- aerotank 2 bậc có tái sinh bùn.
1- aerotank; 2- bể lắng; 3- trạm bơm bùn; 4- bể tái sinh bậc 1;
5- aerotank bậc 2; 6- bể tái sinh bậc 2.

Sự thông khí : Độ hòa tan của oxi trong nước thấp (phụ thuộc nhiệt độ và áp suất), vì vậy, để bão hòa oxi trong nước cần sử dụng một lượng lớn không khí. Độ hòa tan của oxi trong nước ở áp suất 0,1 MPa (áp suất khí quyển) có giá trị được cho trong bảng sau:

t^o, C	5	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28
Độ hòa tan, mg/l	12,8	11,3	10,8	10,3	9,8	9,4	9,0	8,7	8,3	8,0	7,7

Sự thông khí cần bảo đảm bề mặt tiếp xúc lớn giữa không khí, nước thải và bùn, đó là điều kiện để xử lý đạt hiệu quả cao. Trong thực tế, người ta sử dụng các biện pháp thông khí khí động, cơ học và khí - cơ. Việc lựa chọn biện pháp thông khí phụ thuộc kiểu aerotank và cường độ thông khí cần thiết.

Trong thông khí khí động, không khí nén nhờ quạt thổi qua các tấm hoặc ống sứ xốp. Trong thông khí cơ học, có sự khuấy trộn nước bằng các cơ cấu khác nhau để bảo đảm phân nhỏ dòng không khí.

Thông khí khí -cơ được áp dụng trong trường hợp yêu cầu khuấy trộn mãnh liệt và công suất oxi hóa cao. Trong trường hợp này, không khí nén đi qua vành sục khí có lỗ lớn và bị phá vỡ thành các bọt nhỏ. Điều này cho phép tăng hiệu quả sử dụng oxi và giảm chi phí năng lượng cho việc hình thành bọt khí so với thông khí khí động.

Thời gian thông khí trong các bể aerotank bằng:

$$\tau = \frac{BOD_a - BOD_\tau}{a(1 - S_l)K} \qquad (13.25)$$

Ở đây BOD_a, $BOD\tau$- BOD_{tp} của nước cần xử lý và nước sạch, mg/l

a- liều lượng bùn g/l

S_l- độ tro của bùn, phần đơn vị

K- vận tốc oxi hóa trung bình, mg/g.h. K tùy thuộc vào loại nước thải, được xác định theo bảng 13.1.

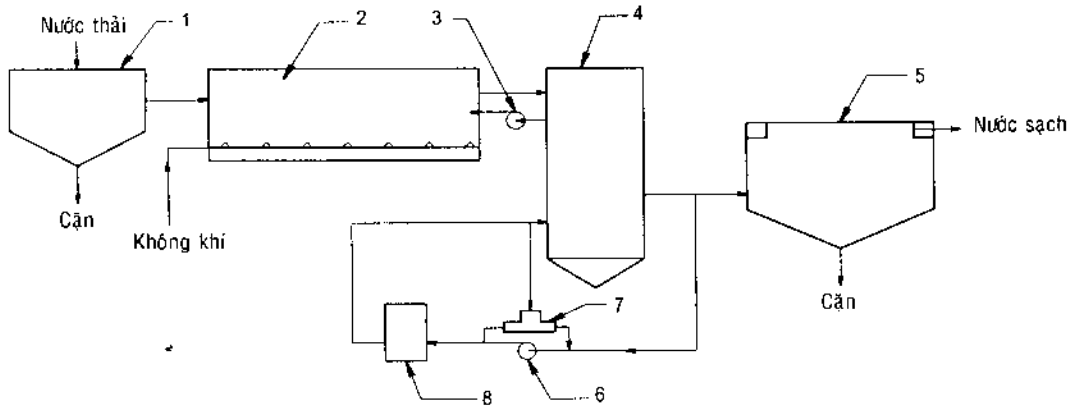
Bảng 13.1. Bảng xác định vận tốc oxi hóa trung bình

Loại nước thải	K, mg/g.h	Loại nước thải	K, mg/g.h
Nước thải thành phố	12 - 15	Nhà máy metylstyren	13
Nhà máy trích colofan	12	Nhà máy clopren	16
Nhà máy divinylstirol	7	Nhà máy isopren	12
Nước thải chứa phenol:		Nước thải chứa dầu:	
- Khi chế biến đá phiến	12	- Trạm chưng khử muối	6,6
- Khi chế biến than nâu	16	- Nhà máy hóa dầu	10
Nhà máy giấy xenlulo:		Nước thải sản xuất glyxerin:	
- Sunfit	3,3	- Tiokol	7
- Sunphat	9,4	- Axetat	30
Nhà máy canxi sunphat	1	Nước thải sản xuất axit béo:	
Nước thải sản xuất sợi tổng hợp	36	- Benzen:	7
Nước thải của chế biến khí than	15	- Benzoic:	15
Nước thải sinh hoạt	20-25		

Để tăng cường quá trình xử lý sinh học, trước aerotank, nước thải cần được xử lý bằng các chất oxi hóa (ví dụ, ozôn) với mục đích giảm COD. Để đạt mục đích này, người ta đã nghiên cứu quá trình xử lý nước thải trong các hầm sâu (aerotank giếng sâu). Trong đó, người ta lắp các ống đứng với chiều sâu đến tận đáy hầm. Nước thải và không khí được cho đồng thời vào ống. Dưới tác dụng của áp suất thủy tĩnh lớn, oxi trong không khí hòa tan hầu như hoàn toàn vào nước thải. Khi đó, mức độ sử dụng oxi của vi sinh gia tăng. Hỗn hợp nước, bùn theo ống nâng đi lên trên. Sau khi khử khí (CO_2, O_2), nước thải

đi vào bể lắng. Hệ thống xử lý kiểu này chiếm diện tích nhỏ, trong thời gian hoạt động không tạo ra mùi và hiệu quả xử lý cao.

Quá trình xử lý sinh hóa và tách bùn trong các thiết bị tuyển nổi cũng đã được nghiên cứu (hình 13.8).



Hình 13.8. *Thiết bị xử lý sinh học với nén bùn bằng tuyển nổi*

1. bể lắng; 2. aerotank; 3,6. máy bơm; 4. thiết bị tuyển nổi; 5. bể tiếp xúc; 7. ejector; 8. bồn cao áp

Nước thải được đưa qua bể lắng để tách cặn, rồi đi vào bể aerotank. Sau đó, hỗn hợp nước, bùn được đưa lên thiết bị tuyển nổi, trong đó, bùn hoạt tính nhờ các bong bóng khí nâng lên và tập trung trên bề mặt nước. Một phần bùn hoạt tính quay trở lại aerotank, phần còn lại cùng phần nước sau xử lý được đưa vào bể chứa tiếp xúc. Ở đây bùn sẽ được tách ra.

Việc sử dụng thiết bị tuyển nổi cho phép tăng nồng độ bùn hoạt tính trong aerotank đến 10-12g/l và tăng năng suất từ 2-3 lần. Quá trình này được áp dụng để xử lý nước thải có nồng độ chất ô nhiễm đậm đặc.

13.5.1.2. Thiết bị lọc sinh học

Thiết bị lọc sinh học là thiết bị được bố trí đệm và cơ cấu phân phối nước cũng như không khí. Trong thiết bị lọc sinh học, nước thải được lọc qua lớp vật liệu bao phủ bởi màng vi sinh vật. Vi sinh trong màng sinh học sẽ oxi hóa các chất hữu cơ, sử dụng chúng làm nguồn dinh dưỡng và năng lượng. Như vậy, chất hữu cơ được tách ra khỏi nước, còn khối lượng của màng sinh học tăng lên. Màng vi sinh chết được cuốn trôi theo nước và đưa ra khỏi thiết bị lọc sinh học.

Vật liệu đệm là vật liệu có độ xốp cao, khối lượng riêng nhỏ và bề mặt riêng phần lớn như sỏi, đá, ống nhựa, sợi nhựa, sơ dừa.....

Màng sinh học đóng vai trò tương tự như bùn hoạt tính. Nó hấp thụ và phân hủy các chất hữu cơ trong nước thải. Cường độ oxi hóa trong thiết bị lọc sinh học thấp hơn trong aerotank. Phần lớn các vi sinh vật có khả năng xâm chiếm bề mặt vật rắn nhờ polimer ngoại bào, tạo thành một lớp màng nhầy. Việc phân hủy chất hữu cơ diễn ra ngay trên bề

mặt và ở trong lớp màng nhầy này. Quá trình diễn ra rất phức tạp. Ban đầu, oxy và thức ăn được vận chuyển tới bề mặt lớp màng. Khi này, bề dày lớp màng còn tương đối nhỏ, oxy có khả năng xuyên thấu vào trong tế bào. Theo thời gian, bề dày lớp màng này tăng lên, dẫn tới việc bên trong màng hình thành một lớp kỵ khí nằm dưới lớp hiếu khí. Khi chất hữu cơ không còn, các tế bào bị phân hủy, tróc thành từng mảng, cuốn theo dòng nước.

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý trong thiết bị lọc sinh học là: bản chất của chất hữu cơ ô nhiễm, vận tốc oxi hóa, cường độ thông khí, tiết diện màng sinh học, thành phần vi sinh, diện tích và chiều cao thiết bị, đặc tính vật liệu đệm (kích thước, độ xốp và bề mặt riêng phân), tính chất vật lí của nước thải, nhiệt độ của quá trình, tải trọng thủy lực, cường độ tuần hoàn, sự phân phối nước thải...

Thiết bị lọc sinh học nhỏ giọt có năng suất thấp nhưng bảo đảm xử lí tuần hoàn. Tải trọng thủy lực là 0,5 ÷ 3$m^3/(m^2.ngđ)$. Chúng có thể áp dụng để xử lý nước với năng suất 100m^3/ngđ nếu BOD ≤ 200 mg/l.

Thiết bị lọc sinh học cao tải hoạt động với tải trọng thủy lực 10-30m3/(m2.ngđ), lớn hơn thiết bị lọc sinh học nhỏ giọt 10-15 lần, nhưng nó không bảo đảm xử lý sinh học hoàn toàn.

Để hòa tan oxi tốt hơn, người ta tiến hành thông khí. Thể tích không khí không vượt quá 16m^3/1m^3 nước thải.

Khi BOD_{20} > 300 mg/l, nhất định phải tuần hoàn nước thải.

Tháp lọc sinh học được sử dụng để xử lý nước thải có năng suất lên đến 5.000m^3/ngày đêm.

Dưới đây sẽ trình bày một số công trình lọc sinh học hiếu khí cơ bản.

(1) Bể lọc sinh học nhỏ giọt: Bể lọc sinh học nhỏ giọt dùng để xử lý nước thải triệt để, thường có hình trụ hoặc chữ nhật. Đặc điểm riêng của bể là kích thước hạt vật liệu lọc nhỏ hơn 25-30mm, tải trọng thủy lực 0.5-1 m^3/m^3 vật liệu lọc.ngày. Hiệu suất xử lý rất cao, có thể lên đến 90%(theo BOD).

Công suất oxy hoá, là lượng oxy tính theo BOD trong ngày trên 1 m^3 vật liệu lọc, được xác định dựa trên nhiệt độ nước thải, mức độ nhiễm bẩn, vật liệu lọc và phương pháp thông khí.

Nhiệt độ trung bình năm t_{kk} (^oC)	Công suất oxy hoá (g/m^3.ngày)
6-10	250
10	300
>10	300*(t_{kk}/10)

Thể tích vật liệu lọc trên 1m^3 nước thải trong ngày:

$$W_1 = \frac{S_O - S}{CO} \qquad (13.26)$$

Trong đó:

S_O - hàm lượng BOD đầu vào, mg/l

S - hàm lượng BOD đầu ra, mg/l

CO - công suất oxy hoá, g/m^{3}VLL.ngày

Tải trọng thủy lực cho phép (q) là lượng nước thải xử lý trong ngày tính theo 1m^3 vật liệu lọc.

$$q = \frac{CO}{S_O - S}, \ m^3/m^3VLL.ngày \qquad (13.27)$$

q phụ thuộc vào hàm lượng BOD.

Nhiệt độ trung bình của không khí (^{0}C)	Công suất oxy hoá (g/m^{3}VLL.ngày)	q_o (m^3/m^{3}VLL.ngày)	
		BOD_{20} = 200 mg/l	BOD_{20} = 300 mg/l
6 - 10	250	1.25	0.83
≥10	300	1.50	1.00

Thể tích lớp vật liệu lọc W.

$$W = W_1 \times Q = \frac{Q}{q_0}, \ m^3 \qquad (13.28)$$

Với Q - lưu lượng nước thải, m^3/ngày

(2) Bể lọc sinh học cao tải: Bể lọc sinh học cao tải có chiều cao công tác và tải trọng thủy lực cao hơn so với bể lọc sinh học nhỏ giọt, có thể lên đến 10-30m^3/m^{3}VLL.ngày. Bể này có tốc độ lọc và sự trao đổi không khí lớn nên quá trình oxy hoá chất hữu cơ diễn ra rất nhanh, có thể dùng để xử lý từng phần hay hoàn toàn với công suất 50.000 m^3/ngày.

Bể lọc sinh học với vật liệu lọc là đá, than cục, có kích thước vật liệu lọc 60-100mm, chiều cao lớp vật liệu lọc 0,9-2,5m.

Hiệu quả khử BOD trong bể có tuần hoàn là:

$$E = \frac{100}{1 + 0.4433\sqrt{\frac{W}{VF}}}, \ \% \qquad (13.29)$$

Trong đó:

W - tải trọng BOD trong ngày, kg/ngày

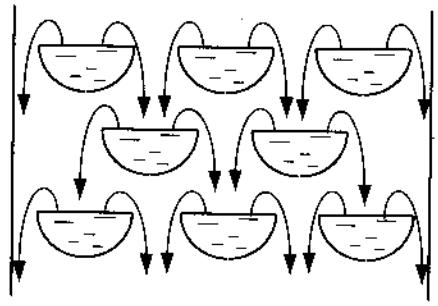
V - thể tích vật liệu lọc, m^3

F - thông số tuần hoàn nước

$$F = \frac{1+n}{(1+n/10)^2} \qquad (13.30)$$

Với $n = Q_{tuần\ hoàn}/Q_{đầu\ vào}$

Trên hình 13.9 trình bày thiết bị thông khí - lọc sinh học. Thiết bị này có các nửa ống trụ đường kính 80mm được bố trí nằm ngang xen kẽ nhau. Nước thải đi vào từ trên, đổ đầy các ống nửa trụ và chảy tràn xuống dưới. Ở mặt ngoài của ống hình thành các màng sinh học, còn bên trong ống là khối sinh vật giống như bùn hoạt tính. Nước được bão hòa oxi khi chảy từ trên xuống. Thiết bị này có năng suất và hiệu quả xử lý cao.



Hình 13.9. *Thiết bị thông khí - lọc sinh học*

Để loại tạp chất hữu cơ và tiến hành quá trình nitrit hóa, khử nitrit, người ta sáng chế thiết bị "Hei Flon". Phần cơ bản của nó là tháp với lớp vật liệu hạt giả lỏng (cát). Trên bề mặt lớp vật liệu này, các vi sinh vật sẽ được gieo cấy và hình thành. Nước thải sau khi bão hòa oxi sơ bộ được cho chảy vào tháp theo chiều từ dưới lên trên với vận tốc 25 ÷ 60m/h. Trong tháp sẽ hình thành lớp giả lỏng với bề mặt tải riêng phần khoảng $3.200m^2/m^3$, lớn hơn aerotank 20 lần và lớn hơn thiết bị lọc sinh học thông thường khoảng 40 lần. Quá trình xử lý diễn ra với vận tốc rất lớn: BOD giảm 85 ÷ 90% chỉ trong vòng 15 phút, trong khi ở aerotank, thời gian đó là 6-8h.

(3) Bể lọc sinh học với lớp vật liệu lọc ngập trong nước: Nước sau khi qua bể lắng đợt 1 được bơm lên máng phân phối, theo ống dẫn phân bố đều trên diện tích đáy bể. Nước được trộn đều với không khí cấp từ ngoài vào qua dàn phân phối. Hỗn hợp khí- nước thải đi cùng chiều từ dưới lên, qua lớp vật liệu lọc. Tại đây xảy ra quá trình khử BOD và chuyển hoá NH_4^+ thành NO_3^-. Lớp vật liệu lọc cũng có khả năng khử cặn lơ lửng trong nước thải.

Khi bể lọc đạt đến tổn thất áp lực yêu cầu, ta tiến hành rửa bể lọc. Đóng van cấp nước và khí, đóng, mở van xả rửa liên tục nhiều lần. Có 2 cách tiến hành xả rửa: cùng chiều và đi từ dưới lên; ngược chiều: nước thải đi từ trên xuống, gió đi từ dưới lên. Quy trình cùng chiều cho hiệu quả cao và tổn thất áp lực nhỏ.

13.5.1.3. Ứng dụng oxi kỹ thuật để thông khí nước thải

Hiện nay đã bắt đầu sử dụng oxi kỹ thuật để thông khí nước thải thay cho oxi thông thường. Quá trình này được gọi là lắng sinh học. Nó được tiến hành trong thiết bị kín và được gọi là oxiten.

Việc áp dụng oxi thay cho không khí để thông khí nước thải có nhiều ưu điểm:

1. Hiệu suất sử dụng oxi tăng từ 8-9 đến 20-25%.

2. Cường độ oxi hóa tăng 5-6 lần

3. Để bảo đảm cùng nồng độ oxi trong nước thải yêu cầu vận tốc khuấy trộn thấp hơn, do đó bùn tạo thành ở dạng bông to và chặt nên dễ lắng và lọc, cho phép tăng nồng độ bùn đến 10g/l mà không cần tăng kích thước bể lắng đợt II.

4. Khi nồng độ oxi cao, các vi khuẩn chỉ không phát triển.

5. Trong nước đã xử lí, nồng độ oxi còn dư lớn nên có thể thúc đẩy các quá trình xử lý tiếp theo.

6. Quá trình xử lý không tạo ra mùi do tiến hành trong thiết bị kín.

7. Chi phí đầu tư nhỏ.

Tuy nhiên, phương pháp này đắt do tốn kém cho việc sản xuất oxi, vì vậy nó được ứng dụng trong trường hợp xí nghiệp có sẵn oxi. Trong oxiten do nồng độ CO_2 cao hơn trong aerotank nên pH giảm đáng kể. Thời gian xử lý giảm gây cản trở quá trình nitrit hóa. Đồng thời hệ số tăng trưởng của bùn cũng giảm từ 0,6-1,2 đối với aerotank còn 0,4-0,6 đối với oxiten.

Phụ thuộc vào thành phần nước thải, nồng độ oxi tối ưu trong nước thải của oxiten là 10-12mg/l, còn liều lượng bùn 7-10g/l.

13.5.2. Phương pháp yếm khí

Phương pháp này được ứng dụng để lên men cặn tạo thành trong xử lý hóa sinh nước thải sản xuất, cũng như để xử lí bậc một nước thải sản xuất rất đậm đặc ($BOD_{tp} \approx$ 4000-5000 mg/l), chứa các chất hữu cơ có thể phân hủy bởi các vi sinh yếm khí. Quá trình phân hủy kỵ khí diễn ra qua nhiều giai đoạn: thủy phân các hợp chất phức tạp thành các chất đơn giản hơn như amino axít, đường hoà tan, axít béo mạch dài, glycerin; lên men axít, hình thành các hợp chất hữu cơ đơn giản hơn như axít béo bay hơi, alcohol, axít lactic, CO_2, H_2S...; lên men acetat, các sản phẩm hình thành từ giai đoạn axít hoá được chuyển thành acetat, H_2, CO_2; hình thành CH_4. Một số công trình xử lý kỵ khí sẽ trình bày dưới đây.

13.5.2.1. UASB

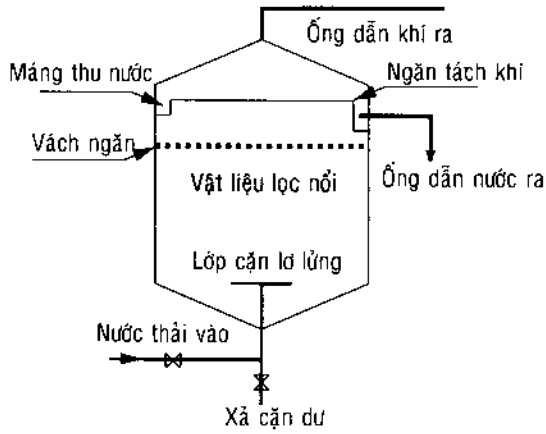
Là bể kỵ khí lớp bùn chảy ngược dòng. Trong bể UASB, nước thải được đưa vào từ đáy bể thông qua hệ thống phân phối dòng vào. Nước thải chuyển động theo chiều từ dưới lên trên với vận tốc 0,6 - 0,9 m/h, đi qua lớp bùn vi sinh kỵ khí lơ lửng. Trong điều kiện kỵ khí, các chất hữu cơ có trong nước thải sẽ bị phân hủy thành các hợp chất có khối lượng phân tử nhỏ hơn, hình thành các khí như CH_4, CO_2, tạo nên sự xáo trộn bên trong bể. Khí được tạo ra có khuynh hướng bám vào các hạt bùn, nổi lên trên bề mặt của bể, va chạm các tấm hướng dòng. Các tấm này có nhiệm vụ tách khí, bùn và nước. Các hạt bùn đã được tách khí sẽ rơi xuống lại tầng bùn lơ lửng. Khí sinh học sẽ được thu bằng hệ thống thu khí.

Nồng độ bùn trong bể có thể lên đến 10 - 40 g/l. Bùn trong bể hình thành 2 vùng: vùng đáy có chiều cao ¼ tính từ đáy chứa các cặn keo tụ với nồng độ 5-7%, phần trên là lớp bùn lơ lửng có nồng độ dao động từ 1 - 3 g/l. Sự hình thành bùn hạt làm tăng khả năng xử lý. Quá trình hình thành bùn hạt phụ thuộc nhiều vào bản chất nước thải, pH, dinh dưỡng, vận tốc dòng dâng, tải trọng thủy lực, nhiệt độ, điều kiện vận hành.

13.5.2.2. Bể lọc sinh học kỵ khí

Bể lọc kỵ khí được áp dụng cho nước thải có nồng độ cao và thường là bước xử lý trước xử lý hiếu khí. Thời gian lưu nước trong bể là trên 20 ngày, thông thường là 50 ngày. Tải trọng BOD_5 trung bình 0.1 kg/m^3.ngày, hiệu suất thay đổi từ 50 - 80%.

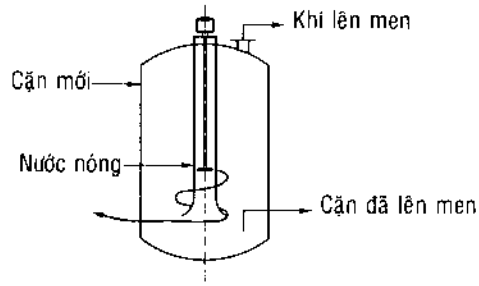
Nước thải được đưa vào phân phối đều theo diện tích đáy bể, đi lên tiếp xúc với khối bùn lơ lửng dưới lớp vật liệu lọc, một phần chất thải bị phân hủy ở đây. Dòng nước tiếp tục tiếp xúc với lớp vật liệu lọc tạo màng vi sinh dính bám. Chất hữu cơ trong nước thải được hấp thụ và phân hủy kỵ khí. Sau một thời gian, tổn thất thủy lực sẽ tăng lên. Nước qua lớp lọc sẽ được tách khí, cho chảy vào máng thu và đưa đi xử lý hiếu khí.



Hình 13.10. *Sơ đồ cấu tạo bể lọc kỵ khí*

13.5.2.3. Bể lên men cặn

Quá trình lên men được tiến hành trong bể metan - là bể chứa xây kín với trang bị cơ cấu nhập và tháo cặn - thường dùng để xử lý cặn. Sơ đồ bể metan được trình bày trên hình 13.11. Trước khi nhập vào bể metan, cặn cần được khử nước tối đa.



Hình 13.11. *Sơ đồ bể lên men mêtan*

Quá trình lên men cặn nước thải công nghiệp trong bể metan cần phải tiến hành với tải trọng giảm từ 25 ÷ 50% vì nồng độ ẩm, các muối kim loại và các chất khử bẩn cao.

Khả năng lên men tối đa chất không tro của cặn xác định theo công thức:

$$a = (0{,}92z + 0{,}62y + 0{,}36x)*100 \qquad (13.27)$$

z, y, x nồng độ mỡ, hydrocacbon và protit g/g chất không.tro của cặn.

Phương pháp yếm khí có thể sử dụng để xử lý nước thải đậm đặc của các công nghiệp thực phẩm, dược phẩm, chế biến len, axit béo tổng hợp. Chỉ nên cho lên men phần nước thải đậm đặc nhất.

Dung tích bể metan có thể xác định theo công thức sau:

$$W = Q\tau = Q\,\frac{L_a - L_\tau}{A} \qquad (13.28)$$

Ở đây τ- thời gian lưu của nước thải trong bể metan, ngày đêm

Q- Lưu lượng nước thải, m^3/ngày đêm

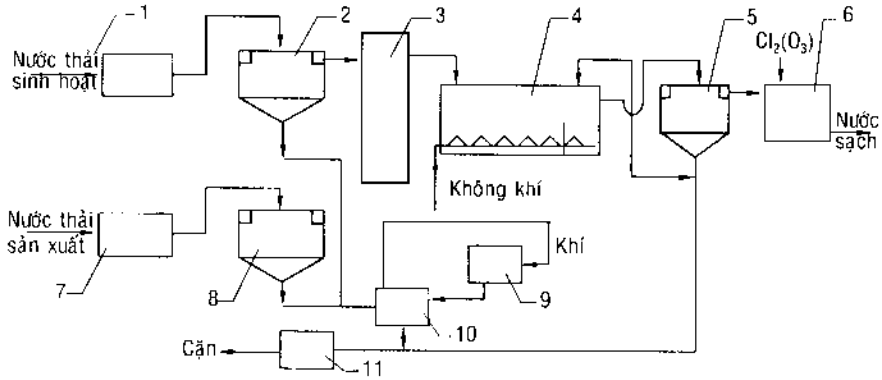
A- Tải trọng chất ô nhiễm trong 1 m^3 dung tích bể trong ngày đêm kg/m^3 ngày đêm.

Trong điều kiện lên men ấm	$\tau = 7 \div 15$ ngày đêm
Trong điều kiện lên men thông thủy	$\tau = 15 \div 30$ ngày đêm
Đối với thiết bị có khuấy trộn	$A = 1,6 \div 3,2$ kg/m^3 ngày đêm
Đối với metanten thông thường	$A = 0,28 \div 0,04$ kg/m^3 ngày đêm

Sau khi lên men BOD_{tp} trong nước thải là 1,5÷2g/l sẽ được xử lý tiếp tục trong aerotank. Lượng khí lên men rất lớn, đến 0,5 ÷ 0,7 m^3/Kg BOD_{tp}.

13.5.3. Xử lý kết hợp nước thải sinh hoạt và sản xuất

Quá trình xử lý sẽ ổn định và hoàn toàn khi xử lý kết hợp nước thải sinh hoạt và sản xuất, bởi vì trong thành phần nước thải sinh hoạt có các chất dinh dưỡng bổ sung cho nước thải công nghiệp. Đồng thời, nước thải sinh hoạt cũng góp phần pha loãng nước thải sản xuất (hình 13.12).



Hình 13.12. *Sơ đồ xử lý kết hợp nước thải sản xuất và sinh hoạt*
1, 7- bể ổn định; 2, 8- bể lắng đợt I; 3- bể trộn; 4- aerotank;
5- bể lắng đợt II; 6- bể khử trùng; 9- lò; 10- metanten; 11- máy ép cặn.

Mức độ pha loãng cần thiết là:

$$m = \frac{L_a - L_{hh}}{L_{hh} - L_{sh}} \qquad (13.26)$$

L_a- BOD_{tp} của nước thải sản xuất, mg/l

L_{hh}- BOD_{tp} của hỗn hợp, mg/l

L_{sh}- BOD_{tp} của nước thải sinh hoạt, mg/l

Nước thải sinh hoạt sau khi ra bể ổn định được đưa vào bể lắng. Ở đó, phần nước trong chảy vào bể trộn để hoà trộn với nước thải sản xuất cũng đã qua các công đoạn tương tự. Tiếp theo, hỗn hợp nước thải sinh hoạt và sản xuất được đưa vào aerotank. Sau khi tách bùn trong bể lắng đợt II, nước thải được khử trùng rồi xả ra nguồn tiếp nhận hoặc được sử dụng lại trong sản xuất.

Cặn từ các bể lắng đưa đi lên men trong bể mêtan. Khí sinh ra do lên men được đưa vào lò đốt, quay trở lại cấp nhiệt cho quá trình lên men. Còn cặn lên men sau khi khử nước sẽ được chế biến thành phân bón.

Chương 14

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT

Các phương pháp nhiệt bao gồm:

1. Cô đặc nước thải kết hợp tách chất tan.
2. Oxi hóa chất hữu cơ khi có xúc tác ở áp suất thường và áp suất cao.
3. Oxi hóa pha lỏng các chất hữu cơ.
4. Khử độc bằng lửa.

14.1. CÔ ĐẶC NƯỚC THẢI

Phương pháp này được dùng để khử các chất vô cơ trong nước thải và thu được nước sạch thích hợp cho cấp nước tuần hoàn.

Quá trình xử lí có thể chia làm hai giai đoạn: giai đoạn cô đặc và giai đoạn loại chất khô. Chất khô có thể thu hồi trong thiết bị sấy. Trong nhiều trường hợp, giai đoạn 2 được thay thế bằng cách chôn dung dịch đậm đặc.

Cô đặc nước thải có thể tiến hành trong thiết bị bay hơi, đóng băng và kết tinh các tinh thể ngậm nước.

14.1.1. Thiết bị bay hơi

Bay hơi là quá trình tiêu tốn nhiều năng lượng. Năng lượng chi phí cho bay hơi gồm: năng lượng đun nước thải từ nhiệt độ ban đầu đến nhiệt độ sôi; năng lượng chuyển pha và vận chuyển các tâm tạo hơi; công tách dung môi và vận chuyển ra khỏi dung dịch; năng lượng hình thành bề mặt bong bóng hơi khi bay hơi.

Trong thực tế, người ta thường sử dụng thiết bị cô đặc với ống tuần hoàn trong hoặc tuần hoàn ngoài, tự nhiên hoặc cưỡng bức. Hao phí năng lượng khoảng 600 kJ/kg hơi.

Nước thải công nghiệp có nhiều thành phần tạo cặn và có nồng độ khác nhau. Yêu cầu khử khoáng chất bắt buộc phải bay hơi nước thải đến nồng độ cao. Trong trường hợp này, ngoài cặn cacbonat và sunphat, trên bề mặt trao đổi nhiệt có thể lắng các cặn silicat, sắt... Vì vậy, phải kết hợp các phương pháp chống tạo cặn khác nhau.

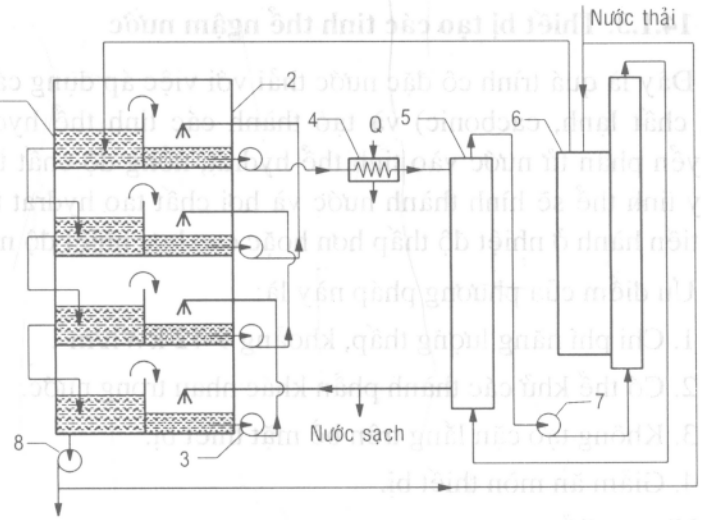
Ngoài ra, ta còn có thể gặp những khó khăn khác như sự có mặt của các sản phẩm dầu mỏ và dầu bôi trơn trong nước thải dẫn đến việc tạo bọt, do đó, phải tăng chiều cao buồng bốc của thiết bị cô đặc; sự lắng đọng muối trên bề mặt trao đổi nhiệt làm tăng chi phí nhiệt, giảm năng suất và phức tạp hóa hoạt động của thiết bị. Đó là một số hạn chế của việc sử dụng các thiết bị bay hơi để cô đặc nước thải.

Để bay hơi nước thải của một số ngành sản xuất như keo tổng hợp, sơn, bột màu... người ta sử dụng thiết bị bay hơi tiếp xúc, trong đó diễn ra sự tiếp xúc trực tiếp giữa chất tải nhiệt và nước thải. Để đun nóng nước, có thể dùng chất tải nhiệt rắn, lỏng và khí.

Thiết bị bay hơi với chất tải nhiệt kị nước

Trong thiết bị dạng này, đun nóng và bay hơi nước thải diễn ra do tiếp xúc với chất tải nhiệt lỏng kị nước. Nhờ vậy có thể làm bay hơi nước thải đến nồng độ cao, tránh lắng đọng muối trên bề mặt trao đổi nhiệt, giảm ăn mòn thiết bị. Chất tải nhiệt có thể là parafin, mỡ vô cơ, nhựa silicon... Chất tải nhiệt kị nước phải không hình thành nhũ tương, không hấp thụ các muối tan trong nước, dễ tách ra khỏi nước, bền nhiệt và có nhiệt dung cao.

Tiêu tốn năng lượng là 550-600 kJ/kg nước bay hơi. Điểm yếu của phương pháp này là việc tách chất tải nhiệt ra khỏi nước phức tạp và không hiệu quả, do đó làm giảm chất lượng nước tuần hoàn. Sơ đồ thiết bị bay hơi với chất tải nhiệt kị nước được trình bày trên hình 14.1.



Hình 14.1. *Sơ đồ thiết bị bay hơi với chất tải nhiệt kỵ nước*
1. bậc bay hơi đẳng áp;
2. thiết bị ngưng tụ;
3, 7, 8. bơm; 4. thiết bị gia nhiệt; 5, 6. thiết bị truyền nhiệt

Nước thải cùng với dung dịch tuần hoàn đi vào thiết bị truyền nhiệt tiếp xúc. Ở đây, nó được đun nóng bởi chất tải nhiệt kị nước. Sau đó, nước đi vào thiết bị bay hơi đẳng áp. Dung dịch đậm đặc được đưa ra ngoài và một phần tuần hoàn trở lại, trộn với nước thải ban đầu. Hơi tạo thành được đưa vào thiết bị ngưng tụ. Ở đó, khi tiếp xúc với các tia nước ngưng, hơi sẽ ngưng tụ và được bơm từ bậc này sang bậc khác, rồi đi vào thiết bị gia nhiệt bổ sung. Sau đó, nước ngưng đi vào thiết bị truyền nhiệt để cấp nhiệt cho chất tải nhiệt kị nước. Một phần nước ngưng được tách ra ngoài, còn phần khác tuần hoàn về bậc cuối cùng của thiết bị bay hơi.

Người ta còn nghiên cứu thiết bị với chất tải nhiệt rắn vô cơ hoặc kim loại. Trong thiết bị dạng này, cường độ trao đổi nhiệt tăng nhờ vận tốc tương đối của hạt so với nước lớn, hiệu tỉ trọng môi trường lớn, cũng như độ dẫn nhiệt của hạt cao.

14.1.2. Thiết bị đóng băng

Quá trình đóng băng diễn ra như sau: khi nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ đóng băng, nước sạch sẽ hình thành các tinh thể nước đá, còn nước với chất hòa tan trong nó chiếm vị trí giữa các tinh thể đó. Nhiệt độ đông đặc nước muối luôn thấp hơn nhiệt độ đông đặc của nước sạch và phụ thuộc nồng độ muối tan.

Nhiệt độ đóng băng của một số dung dịch như sau: CaO: -15°C; Na_2SO_4: -0,7°C; $CaCO_3$: -1,91°C; $MgSO_4$: -6°C; NaCl: -21.9°C; $VaCl_2$: -55°C.

Nếu trong dung dịch có vài loại muối thì nhiệt độ đóng băng của dung dịch sẽ hạ thấp hơn. Quá trình đóng băng có thể thực hiện bằng áp suất chân không hoặc sử dụng tác chất lạnh. Đóng băng dưới áp suất chân không có nhược điểm là kích thước thiết bị lớn và cần phải làm việc ở điều kiện chân không sâu. Chi phí năng lượng là 10-12 kWh/m^3. Các tác chất lạnh phổ biến là amoniac, cacbonic, butan, propan, isobutan, các freon (CCl_2F, CCl_3F, $CClF_3$) và các oxit của chúng. Tác chất lạnh phải thỏa mãn yêu cầu sau: không trộn lẫn với nước và không độc hại; có nhiệt hóa hơi lớn; có thể tích không lớn ở nhiệt độ và áp suất bay hơi; có độ nhớt nhỏ; ít ăn mòn thiết bị; bền hóa học; dễ kiếm và rẻ.

14.1.3. Thiết bị tạo các tinh thể ngậm nước

Đây là quá trình cô đặc nước thải với việc áp dụng các tác chất tạo hydrat M (propan, clo; chất lạnh, cacbonic) và tạo thành các tinh thể hydrat có công thức $M.nH_2O$. Khi chuyển phân tử nước vào tinh thể hydrat, nồng độ chất tan trong nước tăng lên. Khi làm chảy tinh thể sẽ hình thành nước và hơi chất tạo hydrat thoát ra. Quá trình tạo hydrat có thể tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn hoặc cao hơn nhiệt độ môi trường.

Ưu điểm của phương pháp này là:

1. Chi phí năng lượng thấp, khoảng 9-12 kWh/m^3.
2. Có thể khử các thành phần khác nhau trong nước.
3. Không tạo cặn lắng trên bề mặt thiết bị.
4. Giảm ăn mòn thiết bị.

Nhược điểm:

1. Cần thiết sử dụng chất tải nhiệt đắt và hệ thống thiết bị phức tạp.
2. Mức độ cô đặc không lớn do khó phân riêng tinh thể nước đá và nhũ tương nhớt.
3. Chi phí năng lượng tăng khi độ cô đặc tăng.

Các phương pháp này chưa được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.

14.2. TÁCH CHẤT RA KHỎI DUNG DỊCH ĐẬM ĐẶC

Để tách chất ra khỏi dung dịch đậm đặc, người ta có thể ứng dụng phương pháp kết tinh và sấy.

14.2.1. Kết tinh

Các chất có độ hoà tan dương tính (độ hòa tan của nó tăng theo độ tăng nhiệt độ) sẽ kết tinh khi làm lạnh dung dịch bão hòa và ngược lại, đối với chất có độ hoà tan âm tính, quá trình kết tinh có thể thực hiện khi đun nóng dung dịch. Các chất kết tinh đẳng nhiệt (có độ hòa tan ít thay đổi theo nhiệt độ) được kết tinh bằng cách bốc hơi nước ở nhiệt độ không đổi. Ví dụ, các dung dịch có độ hòa tan dương tính là $MgCl_2$, $MgSO_4$, NaCl; âm tính là dung dịch $CaSO_4$, $CaSiO_3$...

Kết tinh muối có thể được thực hiện bằng cách cho vào dung dịch cô đặc các chất làm giảm độ hòa tan của dung dịch. Đó là các chất chứa ion giống ion muối cần kết tinh hoặc ion liên kết với nước.

Quá trình kết tinh còn có thể được thực hiện nhờ tác chất. Ví dụ các tạp chất ion kim loại lắng dưới dạng các hydroxit khi cho thêm kiềm vào dung dịch.

Phương pháp kết tinh có sử dụng đèn xì chìm sử dụng thích hợp cho việc bay hơi và cô đặc các dung dịch có tính ăn mòn mạnh, các dung dịch muối có độ hòa tan âm tính. Đèn xì chìm là sự đốt cháy nhiêu liệu khí trong đèn xì đặc biệt dưới bề mặt nước. Nhiệt lượng sẽ được truyền trực tiếp từ khí nóng (sản phẩm của quá trình cháy) đến chất lỏng. Hiệu quả sử dụng nhiệt cao, gần 90%. Khí nóng được phân nhỏ thành một lượng lớn các bọt khí, nhờ đó, bề mặt truyền nhiệt được gia tăng tối đa. Khí sau đó được làm nguội đến gần nhiệt độ nước.

Việc hình thành các tinh thể chỉ xảy ra từ dung dịch quá bão hòa. Động lực của quá trình kết tinh là hiệu nồng độ quá bão hòa và nồng độ bão hòa. Sự tạo thành tinh thể bao gồm 2 giai đoạn nối tiếp nhau:

1. Sự xuất hiện trong dung dịch quá bão hòa các trung tâm kết tinh mầm tinh thể.

2. Sự phát triển của tinh thể trên mầm.

Kích thước của các tinh thể phụ thuộc tỉ lệ giữa vận tốc tạo mầm và vận tốc phát triển tinh thể. Nếu vận tốc tạo mầm lớn thì nhiều tinh thể nhuyễn được hình thành. Việc giảm vận tốc tạo mầm sẽ làm tăng phần tinh thể thô. Các tinh thể thô dễ lọc, lắng, rửa, chứa ít ẩm và dễ sấy.

14.2.2. Sấy

Để tách chất khô ra khỏi nước thải có thể sử dụng thiết bị sấy phun. Trong các thiết bị này, huyền phù hoặc dung dịch keo được phun thành các giọt có kính thước 10-50μm. Các giọt này rơi trong thiết bị sấy trong dòng không khí nóng hoặc khói lò. Vận tốc của dòng khí phải nhỏ hơn vận tốc lắng của hạt vật liệu sấy khô và bằng 0,2-0,5m/s. Diện tích bề mặt tiếp xúc của giọt lỏng với khí là khoảng 300.000 m^2/m^3 vật liệu. Trong điều kiện này, vận tốc sấy rất nhỏ (vài phần trăm giây). Để tách vật liệu sấy khô, người ta sử dụng xiclon, thiết bị lọc tay áo và lọc điện.

Sấy phun là tập hợp quá trình: phân tán vật liệu, chuyển động của vật liệu phân tán, trao đổi nhiệt và truyền khối giữa chúng.

Nhiệt độ khí ban đầu phụ thuộc tính chất vật liệu, dao động trong khoảng 70-1.000^{o}C. Nhiệt độ khí ở đầu ra khoảng 50-120°C.

Cường độ bay hơi giọt dung dịch thấp hơn hạt nước sạch. Nồng độ dung dịch càng lớn, cường độ bay hơi càng nhỏ. Để thúc đẩy quá trình sấy, người ta sử dụng thiết bị sấy phun chân không.

14.3. KHỬ ĐỘC BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA NHIỆT

Trong phương pháp này, tất cả các chất hữu cơ gây ô nhiễm nước đều bị oxi hóa hoàn toàn bởi oxi trong không khí ở nhiệt độ cao, tạo thành các hợp chất không độc.

Phương pháp oxi hóa nhiệt bao gồm: phương pháp oxi hóa pha lỏng, phương pháp oxi hóa xúc tác pha hơi và phương pháp đốt cháy.

14.3.1. Phương pháp oxi hóa pha lỏng

Phương pháp này dựa trên sự oxi hóa hợp chất hữu cơ bằng oxi ở nhiệt độ 100-350^{0}C và áp suất 20-280at. Ở áp suất cao, độ hòa tan của oxi trong nước tăng và do đó thúc đẩy quá trình oxi hóa hữu cơ.

Nước thải trộn lẫn không khí được bơm qua thiết bị truyền nhiệt. Ở đó, hỗn hợp được đun nóng bằng nước và gia nhiệt ở lò nung để đạt đến nhiệt độ cần thiết, chuẩn bị đưa vào thiết bị phản ứng. Trong thiết bị phản ứng sẽ diễn ra quá trình oxi hóa với sự toả nhiệt. Nước và các sản phẩm oxi hóa (hơi, khí, tro) được đưa vào thiết bị phân riêng để tách pha.

Hiệu quả quá trình oxi hóa tăng theo nhiệt độ. Các chất bay hơi ở điều kiện phản ứng sẽ bị oxi hóa trong pha hơi, còn chất bay hơi - trong pha lỏng.

Ưu điểm của phương pháp này là:

1. Có thể làm sạch một lượng lớn nước mà không cần cô đặc sơ bộ.
2. Trong sản phẩm oxi hóa không có chất độc hữu cơ.
3. Dễ kết hợp với các phản ứng khác.
4. An toàn.

Nhược điểm:

1. Không oxi hóa hoàn toàn một số chất hóa học.
2. Giá thành thiết bị xử lí cao.
3. Sự ăn mòn thiết bị cao trong môi trường axit.

Phương pháp này đã bắt đầu được sử dụng để xử lí nước thải của công nghiệp nitơ, chế biến dầu khí, sản xuất giấy xenlulô, dược phẩm và một số ngành khác.

14.3.2. Phương pháp oxi hóa xúc tác pha hơi

Quá trình oxi hóa các chất hữu cơ bay hơi của nước thải công nghiệp trong không khí ở nhiệt độ cao xảy ra mạnh mẽ khi có xúc tác dị thể như Cu-Cr, Zn-Cr, Cu-Mn...

Nước thải từ bồn chứa được bơm vào thiết bị bay hơi. Cặn bùn được tách bằng thiết bị li tâm và được cho vào lò đốt, phần lỏng sẽ quay lại bể chứa. Hơi nước cùng chất hữu cơ được gia nhiệt đến nhiệt độ cần thiết bằng nhiệt lượng của hỗn hợp khí từ thiết bị. Hơi sau thiết bị gia nhiệt được trộn lẫn với không khí và đi vào thiết bị phản ứng. Ở thiết bị phản ứng sẽ diễn ra quá trình oxi hóa chất hữu cơ với sự có mặt của xúc tác. Khói lò được tận dụng nhiệt để tạo hơi và cấp cho thiết bị bay hơi.

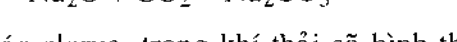
Phương pháp xử lí đạt năng suất và hiệu quả cao, gần 99,8%. Tuy nhiên các hợp chất của photpho, flo, lưu huỳnh có trong nước thải có thể làm nhiễm độc xúc tác. Vì vậy, trước quá trình oxy hoá, ta cần phải loại các chất này ra khỏi nước thải.

14.3.3. Phương pháp đốt cháy

Trong các phương pháp nhiệt, phương pháp đốt cháy là hiệu quả và phổ biến nhất. Bản chất của phương pháp này là phun hơi chất thải trực tiếp vào khí lò 900-1.000°C để bay hơi nước và đốt cháy các tạp chất hữu cơ. Các chất vô cơ trong nước thải sẽ tạo thành các hạt rắn hoặc hạt nóng chảy, được thu hồi trong các xiclon hoặc thiết bị lọc.

Phương pháp này được ứng dụng để khử chất hữu cơ độc tính cao mà các phương pháp khác không thể thực hiện hoặc thực hiện không hiệu quả. Phương pháp này cũng hợp lí nếu trong nước thải có chất dễ cháy, được dùng như nhiên liệu. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ được áp dụng đối với nước thải với lưu lượng nhỏ. Phương pháp đốt cháy không thích hợp cho việc khử độc nước chỉ chứa tạp chất vô cơ.

Quá trình khử độc nước thải có thể hình thành các oxit kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ (như CaO, MgO, BaO, K_2O, Na_2O...). Chúng có thể tương tác với các cấu tử khói lò.



$$Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$$

Khi phân hủy các clorua, trong khí thải sẽ hình thành clo và clorua hydro. Các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh, photpho, halogen có thể tạo ra SO_2, SO_3, P_2O_5, HCl, Cl_2... Sự có mặt của các chất này có thể làm ăn mòn thiết bị. Nước thải có chứa các hợp chất nitơ sẽ sinh ra các oxit nitơ NO, NO_2, N_2O_3, N_2O_5... Ngoài ra, quá trình đốt cháy còn có thể hình thành một số chất độc khác. Do đó, cần phải có biện pháp xử lí thích hợp trước khi thải khí vào khí quyển.

Để đốt nước thải có thể sử dụng các hệ thống như sau:

1. Không thu hồi nhiệt và không xử lí khí.
2. Không thu hồi nhiệt và xử lí khí.
3. Thu hồi nhiệt và không xử lí khí.
4. Thu hồi nhiệt và xử lí khí.

Chương 15
MỘT SỐ CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI

15.1. XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHĂN NUÔI HEO

Nước thải phát sinh từ trại chăn nuôi heo chủ yếu là từ khâu vệ sinh heo và chuồng trại chứa phân, nước tiểu, thức ăn thừa... Đặc trưng của nước thải chăn nuôi heo là ô nhiễm hữu cơ, N, P cao và chứa nhiều vi sinh gây bệnh.

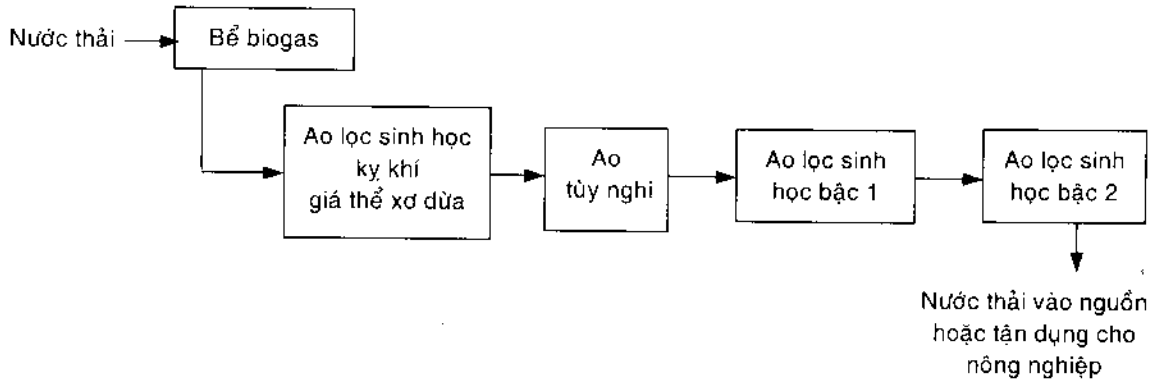
Thành phần và tính chất nước thải chăn nuôi heo được cho trong bảng sau:

Bảng 15.1. Thành phần và tính chất nước thải chăn nuôi heo

Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
pH		7.23 - 8.07
COD	mg/l	2561 - 5028
BOD_5	mg/l	1664 - 3268
SS	mg/l	1700 - 3218
$N\text{-}NH_3$	mg/l	304 - 471
N tổng	mg/l	512 - 594
P tổng	mg/l	13.8 - 62

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách Khoa TPHCM]

Trong nước thải, các hợp chất hữu cơ chiếm 70-80% gồm protit, axit amin, chất béo, hydrat cacbon... dễ phân hủy sinh học và có hàm lượng dinh dưỡng cao do đó xử lý bằng phương pháp sinh học là phù hợp nhất. Tuy nhiên, nếu áp dụng các phương pháp sinh học nhân tạo thì chi phí đầu tư và vận hành cao nên sẽ làm tăng giá thành heo, ảnh hưởng đến hiệu quả kinh tế của nuôi heo, vì vậy, cần chọn giải pháp có chi phí thấp. Quy trình đề nghị như sau:



Hình 15.1. *Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý nước thải chăn nuôi heo*

Nước thải trước tiên được thu gom về bể biogas. Vì đa phần các hợp chất hữu cơ trong nước thải là dễ phân hủy nên khi qua bể biogas, khoảng 50-60% COD và 70-80% cặn lơ lửng bị loại bỏ. Từ bể biogas, nước thải được dẫn vào ao lọc sinh học kỵ khí có giá thể xơ dừa làm lớp đệm sinh học. Trong quá trình màng, vi sinh vật cố định dính bám và phát triển trên bề mặt vật liệu đệm rắn và tạo thành các lớp màng sinh học. Ở đây, xảy ra quá trình phân hủy chất hữu cơ của vi sinh kỵ khí, chuyển hoá những hợp chất hữu cơ phức tạp thành những chất đơn giản, dễ phân hủy hơn, hoặc tạo thành các sản phẩm cuối cùng như CO_2, CH_4, H_2S, NH_3... Xơ dừa ngoài ưu điểm có khả năng chứa nhiều vi sinh trong một đơn vị thể tích còn đóng vai trò giữ cặn vì vậy cho phép tăng hiệu quả xử lý BOD và COD.

Sau khi ra khỏi ao lọc sinh học kỵ khí, nước thải được đưa vào ao tùy nghi với thời gian lưu khoảng 10 ngày. Quá trình khử chất ô nhiễm trong hồ được tiến hành bởi hoạt động của vi sinh hiếu khí, kỵ khí và tuỳ nghi. Sự phân bố quần thể các vi sinh này diễn ra theo chiều sâu của hồ.

Từ ao tuỳ nghi, nước thải chảy thủy tĩnh vào ao lọc sinh học bậc 1 và bậc 2. Nhìn chung, pH sau quá trình này thường đạt giá trị trung tính (pH=7). Tại ao lọc sinh học bậc 1, hiệu quả khử COD đạt 50-68%. Ao lọc sinh học bậc 2 cho hiệu quả khử COD đạt 15-50%. Như vậy, áp dụng ao sinh học hiếu khí (bậc 1 và bậc 2) cho phép khử 80-90% COD, 50-78% COD, 80-86% nitơ.

Nước sau xử lý nên sử dụng cho mục đích tưới tiêu (hạn chế xả thải) vì các trại chăn nuôi thường được bố trí cạnh các cánh đồng nông nghiệp hoặc dùng để tưới cây.

15.2. XỬ LÝ NƯỚC THẢI TINH BỘT MÌ

Nước thải tinh bột mì gồm 2 loại chính:

- *Nước rửa củ:* Là nước thải từ công đoạn rửa, loại bỏ phần rễ, lớp vỏ gỗ và đất cát bám trước khi đưa vào nghiền. Theo ước tính, lượng nước thải rửa củ chiếm đến 42% tổng lượng nước thải của nhà máy. Nước này chỉ ô nhiễm bởi cát đất tách ra từ củ, ít ô nhiễm các chất hữu cơ hòa tan, do đó, nên tách riêng nhằm giảm lượng nước thải và sau khi xử lý đơn giản có thể tận dụng cho khâu rửa củ.

- *Nước thải chế biến:* Chứa hàm lượng cặn lơ lửng và chất hữu cơ rất cao thải từ công đoạn nghiền, tách bã và lọc tinh. Thành phần nước thải chế biến gồm: tinh bột, đường, protein, xenlulo, các khoáng chất và độc tố CN^-.

Kết quả phân tích chất lượng nước thải tinh bột mì tại nhiều cơ sở khác nhau được trình bày trong bảng 15.2.

Nước thải sản xuất tinh bột mì có hàm lượng chất hữu cơ rất cao, COD dao động từ 2.500-17.000 mg/l, N tổng trong khoảng 250-450 mg/l, P tổng 4-70 mg/l. Về mặt cảm quan, nước thải có màu trắng ngà, đục, bốc mùi chua nồng. Hàm lượng cặn lơ lửng cũng khá cao, SS có thể lên đến vài ngàn mg/l (phụ thuộc vào công nghệ sản xuất) do xác mì mịn, khó lắng bị cuốn theo khi xả nước thải từ bể ngâm. Hàm lượng CN^- trong nước thải khoai mì dao động khoảng 5 - 75 mg/l, đây là yếu tố cản trở hoạt động của vi sinh trong các công trình xử lý sinh học.

Bảng 15.2. Thành phần tính chất nước thải tinh bột mì

Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
pH		4,2-5,1	$N - NO_3$	mg/l	0,5 - 0,8
COD	mg/l	2.500 - 17.000	N tổng	mg/l	250 - 450
BOD_5	mg/l	2.120 - 14.750	P tổng	mg/l	4 - 70
SS	mg/l	120 - 3.000	CN^-	mg/l	2 - 75
$N-NH_3$	mg/l	136 - 300	SO_4^{2-}	mg/l	52 - 65
$N-NO_2$	mg/l	0 - 0,2			

[Nguồn: Giải pháp xử lý nước thải tinh bột mì cho làng nghề Hoài Hảo, Bình Định - Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM].

Do nước thải có các thành phần nêu trên nên công nghệ xử lý phải đảm bảo khử được CN^- và chất hữu cơ.

- *Khử CN:* CN^- là nguyên nhân chính gây ức chế hoạt động của vi sinh vật ở các công trình sinh học, do vậy cần thiết phải khử CN^-. Theo kết quả thực nghiệm, CN^- được xử lý hiệu quả bằng phương pháp lên men axít dưới tác dụng của vi sinh vật trong bùn tự hoại.

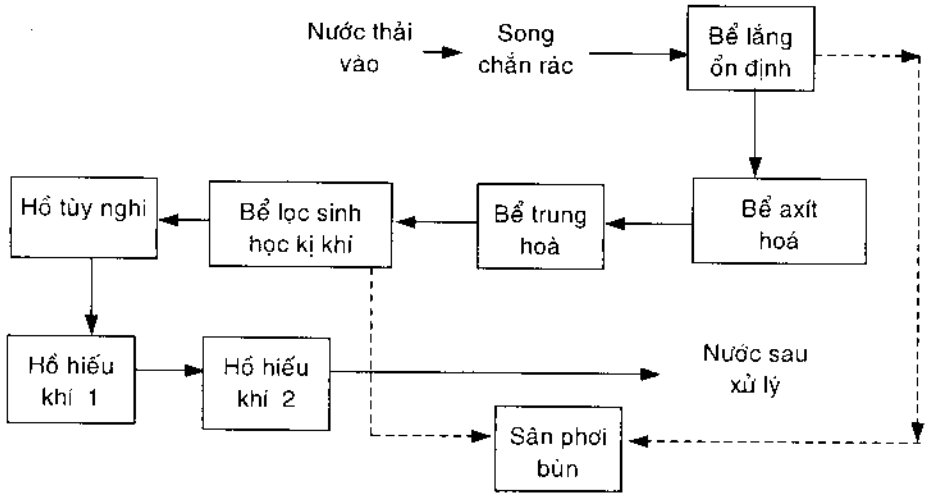
- *Khử COD*: nước thải tinh bột có hàm lượng COD cao, tỉ lệ BOD_5/COD lên đến trên 70%, nên việc định hướng xử lý bằng phương pháp sinh học là thích hợp.

Ở nước ta đã có một số công nghệ xử lý nước thải tinh bột mì theo phương pháp sinh học kị khí UASB, keo tụ kết hợp bùn hoạt tính hoặc xử lý bằng hệ thống các hồ sinh học kỵ khí kết hợp hiếu khí. Tuy nhiên, cho đến nay vẫn chưa có công trình nào thành công, nguyên nhân chính có thể là do chưa quan tâm đến việc khử CN^-.

Ngoài ra, công nghệ xử lý còn yêu cầu chi phí đầu tư và vận hành thấp nhất do hiệu quả kinh tế của loại hình sản xuất này không cao.

Kết quả nghiên cứu [22] đề xuất phương án xử lý nước thải chế biến tinh bột mì như sau:

Phương án 1:

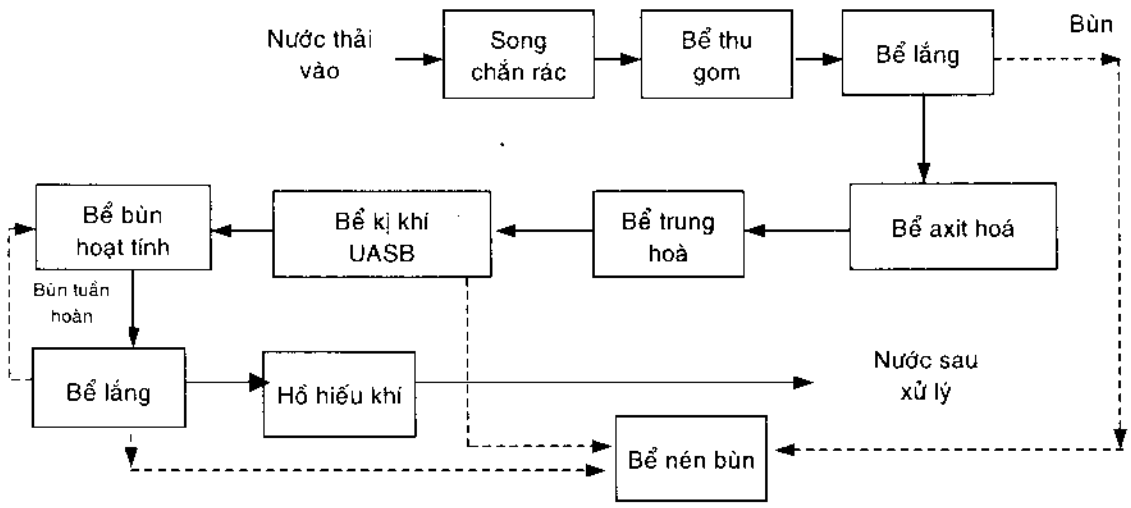


Hình 15.2. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải chế biến trong sản xuất tinh bột mì (phương án 1)*

Công nghệ này dành cho nước thải chế biến, nước thải sinh hoạt, nước thải vệ sinh máy móc thiết bị. Quy trình như sau:

Trước tiên nước thải được dẫn vào bể ổn định, sau khi qua song chắn rác để loại bỏ tạp chất có thể gây tắc nghẽn hệ thống xử lý. Tại bể ổn định, nước thải được lắng cặn, lượng cặn tinh bột mịn sẽ được thu hồi làm thức ăn gia súc. Nước thải sau lắng được bơm đến bể axít hoá với thời gian lưu nước 2 ngày với mục đích chính là khử CN^- và chuyển hoá các chất khó phân hủy thành các hợp chất đơn giản dễ xử lý sinh học. Vi sinh vật hoạt động tại bể axít hoá được bổ sung từ bùn tự hoại và phân bò tươi (trong phân bò tươi, vi khuẩn axít hóa chiếm ưu thế). Kế tiếp, nước thải tự chảy vào bể trung hoà (lưu nước 10 giờ), vật liệu trung hoà là đá vôi. Nước thải sau trung hoà có pH vào khoảng 6-6,5 thuận lợi cho quá trình xử lý sinh học tiếp theo. Từ đây, nước thải tự chảy đến bể lọc sinh học kị khí với thời gian lưu nước 2 ngày. Vật liệu lọc là sơ dừa dạng sợi tơi, có diện tích tiếp xúc bề mặt lớn, tạo điều kiện thuận lợi cho vi sinh kị khí bám dính, phát triển tốt. Mầm vi sinh vật đưa vào ban đầu vẫn là bùn tự hoại. Cuối cùng nước thải được xử lý qua hệ thống hồ sinh học nhằm khử triệt để chất hữu cơ và đặc biệt là khử nitơ. Hệ thống hồ sinh học bao gồm hồ tùy nghi (lưu nước 20 ngày), hồ hiếu khí 1 (lưu nước 10 ngày) và hồ hiếu khí 2 (lưu nước 5 ngày). Bùn sau lắng và bùn sinh ra từ quá trình lọc kị khí được xả định kỳ vào bể phơi bùn và tận dụng làm phân bón. Phương án này có ưu điểm chi phí đầu tư và vận hành thấp, đơn giản nhưng cần diện tích đất rộng. Phương án này đã được áp dụng thành công với quy mô nhỏ 12-20m^3/ngày tại làng nghề tinh bột mì Hoài Hảo.

Phương án 2



Hình 15.3. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất tinh bột mì (phương án 2)*

Nhằm giảm diện tích đất cho công trình xử lý và thỏa mãn yêu cầu xử lý cao hơn có thể áp dụng phương án 2: UASB kết hợp bùn hoạt tính hiếu khí. Tương tự phương án 1, nước thải chế biến, nước thải sinh hoạt, nước thải vệ sinh được tập trung về hố thu qua song chắn rác và bơm đến bể điều hòa/lắng cặn. Bể axit có thời gian lưu nước 2 ngày,

làm nhiệm vụ chuyển hoá các hợp chất phức tạp khó phân hủy thành axit và các hợp chất hữu cơ đơn giản. Sau giai đoạn axit hoá, nước thải có pH thấp nên được trung hoà bằng vôi ở bể trung hoà (lưu nước 1,0 giờ), nâng pH lên 6,5-7,5.

Nước sau trung hoà được bơm vào bể UASB. Tại đây, với thời gian lưu nước 1 ngày, vi sinh kị khí sẽ phân hủy các chất hữu cơ, chuyển hóa thành CH_4, CO_2, H_2S. Hiệu quả khử COD của bể UASB là 60-95%.

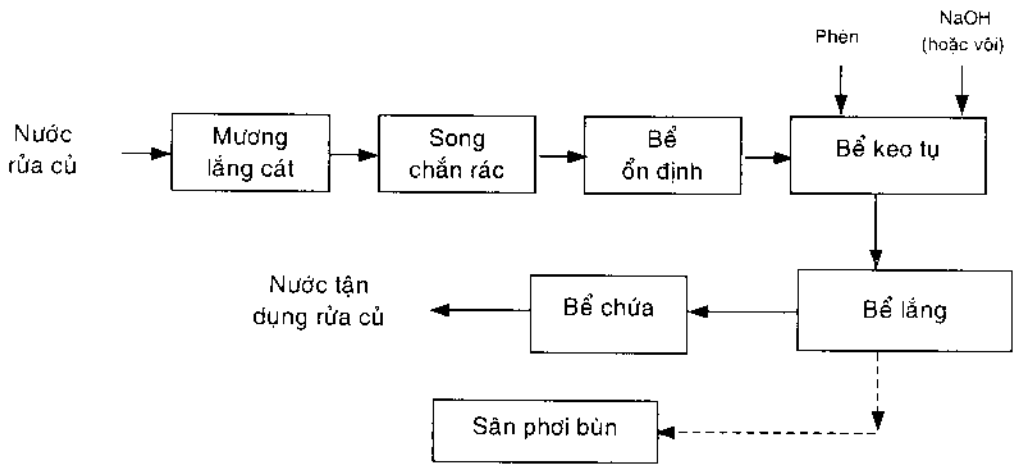
Sau đó, nước thải được xử lý tiếp bằng quá trình bùn hoạt tính và đưa qua bể lắng 2. Một phần bùn được tuần hoàn về aerotank, phần dư được đưa qua bể nén bùn để xử lý.

Nước sau lắng tiếp tục được xử lý bằng hồ sinh học hiếu khí (lưu nước 10 ngày). Sau khi qua hồ sinh học, nước thải đạt tiêu chuẩn xả thải, có thể được tận dụng cho tưới tiêu nông nghiệp. Bùn từ bể lắng sơ bộ, bể kị khí UASB và bể lắng 2 được bơm vào bể nén bùn sau đó đưa ra sân phơi bùn.

Phương án này yêu cầu chi phí đầu tư, vận hành cao và cán bộ vận hành có chuyên môn cao, vì vậy, ít khi được áp dụng.

Phương án xử lý nước rửa củ

Nước rửa củ ít bị ô nhiễm nên được xử lý sơ bộ và tận dụng lại nhằm giảm lượng nước thải cần xử lý.



Hình 15.4. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải rửa củ*

Thành phần nước rửa củ chứa chủ yếu đất, cát, mảnh vỏ... nên dễ dàng được xử lý bằng phương pháp đông tụ, keo tụ. Công nghệ xử lý đề xuất như sau:

Nước rửa củ được dẫn vào mương lắng cát để loại bỏ cát và các tạp chất dễ lắng và đưa qua song chắn rác vào bể ổn định. Bể ổn định có nhiệm vụ tiếp nhận, điều hoà lưu lượng và thành phần nước thải. Sau đó, nước thải được keo tụ (phèn bùn, NaOH được tiến hành hòa trộn trên đường ống) để loại cặn, tạp chất và đưa vào bể lắng với thời gian lưu nước khoảng 2 giờ. Nước sau lắng lưu ở bể chứa, được tận dụng lại cho rửa củ hoặc tưới tiêu nông nghiệp. Bùn thải được dẫn đến sân phơi bùn, sau đó sẽ được vận chuyển đi san lấp chỗ trũng.

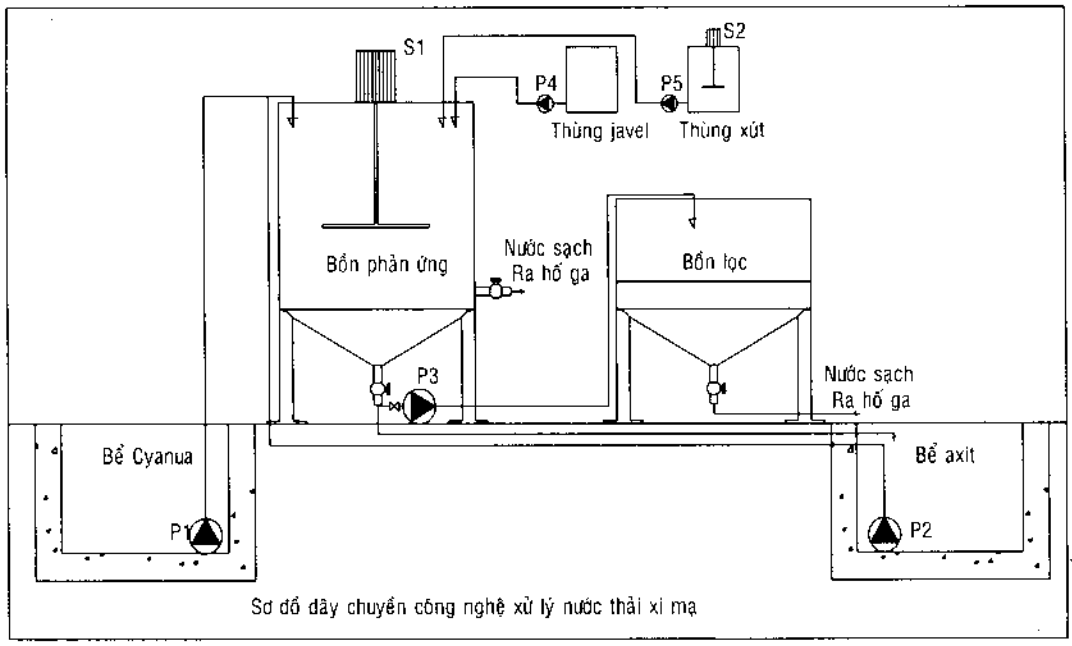
15.3. XỬ LÝ NƯỚC THẢI XI MẠ

Nước thải xi mạ thường có 2 dòng khác nhau:

- Dòng 1: Nước thải chứa xyanua (CN^-) phát thải từ công đoạn mạ xyanua.

- Dòng 2: Nước thải mang tính axít, thải ra từ các công đoạn mạ dùng axit H_2SO_4.

Các loại nước thải cần được tách riêng và chứa trong các bể khác nhau. Nước thải chứa xyanua được xử lý bằng phương pháp oxy hóa với tác chất là Javel để khử xyanua, sau đó, được xử lý chung với nước thải axít được xử lý bằng cách trung hòa - kết tủa kim loại nặng. Do lượng nước thải thông thường không nhiều và được xả thải gián đoạn nên công nghệ xử lý được đề nghị gián đoạn. Hệ thống xử lý bao gồm một bồn khuấy trộn phản ứng và một bồn lọc kết hợp để xử lý đồng thời cả nước thải cyanua và nước thải axít.



Hình 15.5. *Sơ đồ công nghệ hệ thống xử lý nước thải xi mạ*

Quá trình oxy hóa cyanua bằng clo hoạt tính có trong Javel diễn ra như sau:

Bậc 1:

Cyanua CN^- bị oxy hóa bằng clo hoạt tính thành cyanat CNO^- ở pH 9-10, theo phương trình phản ứng sau:

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^- \quad (1)$$

Bậc 2:

Cyanat CNO^- tiếp tục bị oxy hóa thành CO_2 và N_2 bằng clo hoạt tính ở pH khoảng 8-11, theo phương trình sau:

$$2CNO^- + 3OCl^- + H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 2OH^- + 3Cl^- \quad (2)$$

Nước thải cyanua từ hồ 1 được bơm lên bồn phản ứng, châm javel, NaOH vào bồn phản ứng để nâng pH nước thải lên 9-10. Tiến hành phản ứng trong thời gian 1 - 1,5 giờ. Sau đó, bơm nước thải axít từ bể chứa axít lên bồn phản ứng để xử lý kết hợp với nước thải cyanua đã qua xử lý bậc 1, chỉnh pH = 8, khuấy đều. Để hỗn hợp lắng trong một giờ, tiếp tục nâng pH lên 9-10 nhằm kết tủa kim loại. Cuối cùng chỉnh pH = 6-9 bằng dung dịch axít. Cặn lắng được cho qua thiết bị lọc để thu bùn dạng bánh, dễ quản lý và tiếp tục xử lý bằng cách chôn lấp.

15.4. XỬ LÝ NƯỚC RỈ RÁC

15.4.1. Nước rác mới

Nước rác mới được hình thành từ các bãi chôn lấp mới hoạt động, có thành phần điển hình được trình bày trong bảng 15.3.

Bảng 15.3. Thành phần nước rác điển hình

Thành phần	Bãi mới		Bãi lâu năm (> 10 năm)
	Khoảng giá trị	Trung bình	
Nhu cầu oxy hóa sinh hóa (BOD_5), mg/l	2.000 - 20.000	10.000	100 - 200
Tổng cacbon hữu cơ (TOC), mg/l	1.500 - 20.000	6.000	80 - 160
Nhu cầu oxy hóa hóa học (COD), mg/l	3.000 - 60.000	18.000	100 - 500
Tổng chất rắn lơ lửng (TSS), mg/l	200 - 2.000	500	100 - 400
Nitơ hữu cơ, mg/l	10 - 800	200	80 - 120
Amoniac, mg/l	10 - 800	200	20 - 40
Nitrat, mg/l	5 - 40	25	5 - 10
Tổng Photpho, mg/l	5 - 100	30	5 - 10
Othophotpho, mg/l	4 - 80	20	4 - 8
Độ kiềm, mg $CaCO_3$/l	1.000 - 10.000	3.000	200 - 1.000
Độ pH	4,5 - 7,5	6	6,6 - 7,5
Canxi, mg/l	50 - 1.500	250	50 - 200
Clorua, mg/l	200 - 3.000	500	100 - 400
Tổng lượng sắt, mg/l	50 - 1.200	60	20 - 200
Sulfat, mg/l	50 - 1.000	300	20 - 50

[Nguồn: Intergrated Solid Waste Management]

Thành phần nước rác chứa hàm lượng chất hữu cơ cao, COD dao động từ 2.000 đến 20.000mg/l, tổng nitơ dao động khoảng 200-2.000mg/l, trong đó Amoniac rất cao (trung bình 200 mg/l). Ngoài ra, nước rác còn chứa nhiều chất hòa tan, kim loại nặng như Ca^{2+} (2000-2500mg/l), Zn^{2+} (0,84mg/l), Ni^{2+} (0,5mg/l), Cr^{3+} (0,12mg/l), Cu^{2+} (0,46 mg/l), Pb^{2+} (<0,13 mg/l), Hg^{2+} (0,09 mg/l) và một số chất hữu cơ độc hại (thuốc bảo vệ thực vật, PCBs,...).

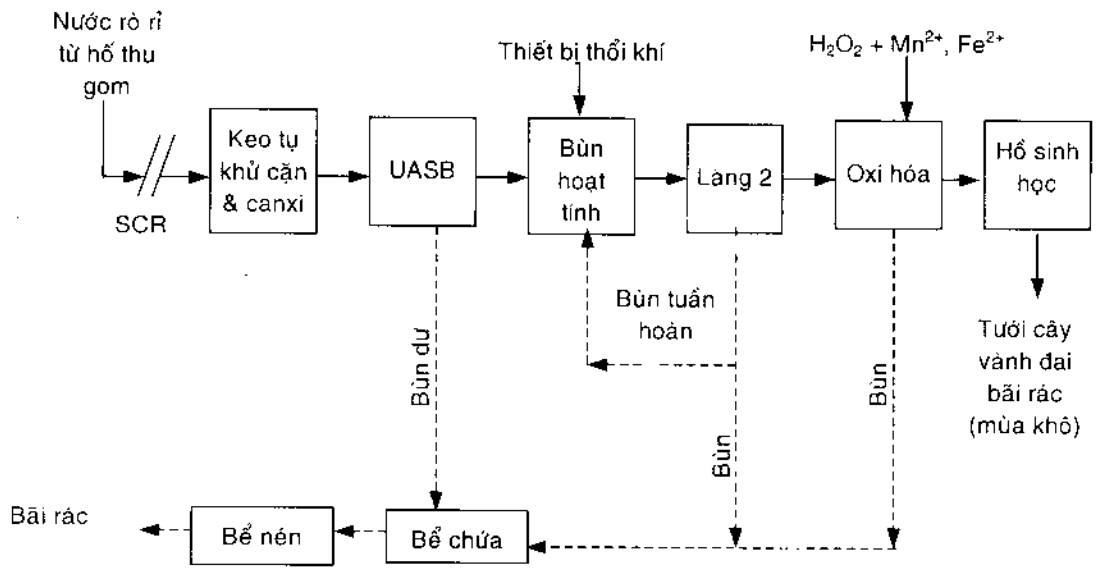
Thực tế kiểm tra các chỉ tiêu ô nhiễm của nước thải bãi chôn lấp Gò Cát trình bày trong bảng 15.4.

Bảng 15.4. Thành phần nước rác Gò Cát

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
1	pH		4.8-6.2
2	Độ kiềm	mg/l	1200-4500
3	TOC	mg/l	18700-31900
4	COD	mg/l	39614-59750
5	BOD	mg/l	30000-48000
6	VFA	mg/l	21878-25182
7	- Axit Axetic	mg/l	2569-5995
	- Axit Propionic	mg/l	1309-2663
	- Axit butyric	mg/l	4122-4842
	- Axit Valeric	mg/l	1789-2838
8	TSS	mg/l	1760-4311
9	VSS	mg/l	1120-3190
10	N tổng	mg/l	336-2500
11	N - NH_3	mg/l	297-2350
12	N - NO_3^-	mg/l	5-8.5
13	P tổng	mg/l	55.8-89.6
14	Độ cứng	mg/l	5833-9667
15	Ca^{2+}	mg/l	1670-2739
16	Mg^{2+}	mg/l	404-678
17	Cl^-	mg/l	4100-4890
18	SO_4^{2-}	mg/l	1590-2340
19	Fe	mg/l	204-208

[Nguồn: Nghiên cứu công nghệ xử lý nước rác mới, Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM &ĐH Văn Lang]

Kết quả trên cho thấy tỷ lệ BOD/COD cao, do đó có thể áp dụng biện pháp sinh học để xử lý. Hàm lượng BOD cao thích hợp cho việc sử dụng kết hợp kỵ khí và hiếu khí nhằm loại bỏ phần lớn chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học. Tuy nhiên, trong nước thải có chứa lượng canxi khá lớn, tạo tủa, gây ảnh hưởng bùn sinh học, nên trước tiên phải khử canxi. Sau xử lý sinh học, hầu hết các tiêu chuẩn đều đạt, trừ COD do nước rác chứa các chất khó phân hủy sinh học như humic, humat... Vì vậy, phải áp dụng các biện pháp oxy hoá bậc cao nhằm xử lý đạt tiêu chuẩn. Theo kết quả nghiên cứu [24], quy trình công nghệ đề xuất như sau:



Hình 15.6. *Sơ đồ hệ thống xử lý nước rò rỉ từ bãi chôn lấp mới*

Nước rác sau khi được thu gom bằng hệ thống ống dẫn, tập trung vào hố thu gom, qua song chắn rác để loại bỏ cặn, tạp chất có thể gây tắc nghẽn hệ thống xử lý. Nước rác mới có nồng độ hữu cơ cao nên thường được lưu trong hồ chứa với thời gian dài (khoảng vài chục ngày) để các chất hữu cơ tự phân hủy hoặc được sục khí để tăng tốc độ phân hủy và đồng thời hạn chế mùi hôi. Tiếp theo, nước thải được đưa vào bể keo tụ tạo bông nhằm loại bỏ canxi và SS. Sau khi khử canxi và cặn, nước thải được đưa qua bể UASB để tiếp tục phân hủy các chất hữu cơ và chuyển hoá các chất khó phân hủy, phức tạp thành những chất đơn giản dễ phân hủy hơn. Hiệu quả khử COD trong UASB đối với nước rác khá cao, có thể lên đến 95% (thông thường > 90%, tải trọng 20 kg COD/(m^3/ngày)). Sau UASB, nước thải chảy qua hệ thống bùn hoạt tính để tiếp tục phân hủy các chất hữu cơ còn lại nhờ vi sinh hiếu khí. Hiệu quả khử COD của bể bùn hoạt tính khoảng 70% (tải trọng 0,6 kg COD/(m^3/ngày)). Tuy nhiên, mặc dầu hệ thống sinh học hoạt động rất hiệu quả (BOD sau xử lý còn lại rất thấp < 10 mg/l) nhưng COD còn đến 400 - 1000 mg/l (trung bình 600 mg/l) vì là các chất không phân hủy sinh học. Chính vì vậy, nước thải phải được xử lý tiếp tục bằng phương pháp oxy hoá với phản ứng Fenton (H_2O_2, xúc tác là sắt và mangan). Nước sau bể bùn hoạt tính được axit hóa đến pH = 3,5, bổ sung xúc tác và oxi già. Phản ứng xảy ra mãnh liệt trong khoảng 1 giờ. Sau đó, nước thải được trung hòa đến pH trung tính, kết tủa phần sắt dư. Nước sau xử lý đạt tiêu chuẩn loại B mất mùi, mất màu, trong suốt, sau đó tiếp tục xử lý trong hồ sinh học để đạt tiêu chuẩn loại A. Bùn từ các bể oxy hoá, UASB, lắng 2 được tập trung về bể chứa bùn, nén và được chôn lấp ngay trên bãi rác.

15.4.2. Nước rác cũ

Nước rò rỉ tại bãi chôn lấp lâu năm đa phần chứa các hợp chất hữu cơ phức tạp và khó phân hủy sinh học. Đáng lưu ý là hàm lượng N cao, trong đó 90% tồn tại dưới dạng NH_3, khi thải ra môi trường sẽ gây độc cho thủy sinh và hiện tượng phú dưỡng hoá.

Thành phần và tính chất nước rác của bãi chôn lấp Đông Thạnh được cho trong bảng 15.5.

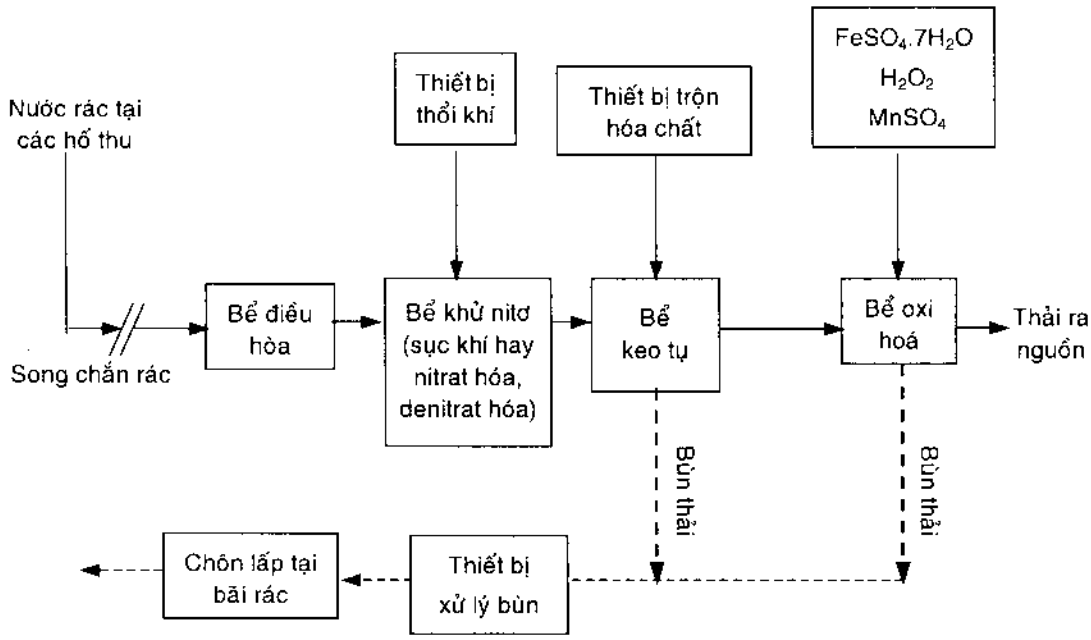
Bảng 15.5. Thành phần và tính chất nước rác của bãi chôn lấp

STT	Thành phần	Đơn vị	Nước rác Đông Thạnh
1	pH		7.8 - 8.4
2	Độ kiềm	mg $CaCO_3$/l	2.000 - 8.000
3	COD	mg O_2/l	1.080 - 4.000
4	BOD	mg O_2/l	384 -1.100
5	TSS	mg/l	125 - 640
6	$N_{tổng}$	mg/l	450 - 1.450
7	$N\text{-}NH_3$	mg/l	400 - 1.360
8	$N\text{-}NO_3$	mg/l	1-3,2
9	$P_{tổng}$	mg/l	10 - 31
10	Ca^{2+}	mg/l	980 - 2000
11	Cl^-	mg/l	4.200 - 4.500
12	SO_4^{2-}	mg/l	1.100 - 2.640
13	$Fe_{tổng}$	mg/l	160 - 300
14	Coliform	MPN/100ml	5.10^6 - 40.10^6

[Nguồn: Nghiên cứu công nghệ xử lý nước rỉ rác bãi rác Đông Thạnh, Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Kết quả nghiên cứu [23] cho thấy nước rác cũ chứa lượng vi sinh vật rất lớn, có thể áp dụng phương pháp sinh học để xử lý một phần chất hữu cơ và chủ yếu là nitơ trong điều kiện hiếu khí. Phương pháp sục khí đã được nghiên cứu và áp dụng vào giai đoạn đầu của quá trình xử lý nhằm khử phần nào các tạp chất hữu cơ hoà tan có thể phân hủy sinh học. Kết quả là COD giảm 20-25%, N tổng giảm từ 400-700 mg/l còn 60-90 mg/l, pH tăng từ 8,0 lên 9,9 với điều kiện duy trì DO trong khoảng 5-6 mg/l, thời gian sục khí từ 4-9 ngày (tuỳ thuộc vào hàm lượng chất hữu cơ và nitơ tổng trong thành phần nước thải). Tuy nhiên, kết quả khảo sát chất lượng nước rác của bãi rác Đông Thạnh cũng cho thấy rằng tỉ lệ BOD/COD rất thấp (0,15-0,25) thể hiện khả năng phân hủy sinh học kém, kèm theo độ cứng khá cao gây khó khăn cho quá trình xử lý sinh học. Do đó, việc áp dụng các biện pháp hoá lý và hoá học trong quá trình xử lý tiếp theo là điều cần thiết. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả xử lý COD bằng chất oxy hoá mạnh là khá cao trong một thời gian tương đối ngắn. Tuy nhiên, nếu chỉ áp dụng phương pháp oxy hoá thì nước sau xử lý cũng không đạt yêu cầu và chi phí hoá chất cũng rất cao. Chính vì vậy, trước khi áp dụng biện pháp oxy hoá, nước thải cần được xử lý bằng các biện pháp sơ bộ như sục khí và keo tụ. Một số nghiên cứu đã được thực hiện và kết quả là hiệu quả khử COD 60-75% khi keo tụ bằng phèn bùn, và phản ứng oxy hoá với tác chất H_2O_2, xúc tác $FeSO_4$ cho phép giảm COD đến tiêu chuẩn loại B. Liều lượng H_2O_2 là 2-3 l/m^3, $FeSO_4$ 3-5 kg/m^3.

Quy trình công nghệ hệ thống xử lý nước rác cũ theo [23] như sau:



Hình 15.7. *Sơ đồ quy trình công nghệ hệ thống xử lý nước rác cũ*

Nước rác được gom từ các hố thu, sau khi qua song chắn rác để loại tạp chất có thể ảnh hưởng đến các công trình xử lý tiếp theo, đi vào bể điều hoà nhằm điều hoà lưu lượng và chất lượng nước. Từ bể điều hoà, nước thải được đưa vào bể sục khí nhằm giảm lượng COD dễ phân hủy, nhưng chủ yếu là để khử nitơ. Sau đó, nước thải đưa qua bể keo tụ và tiến hành keo tụ với tác chất là phèn bùn ở pH 5 và hàm lượng phèn là 2000-2500mg/l. Tiếp theo, COD trong nước thải sẽ bị oxy hoá bằng H_2O_2 với xúc tác là mangan và sắt (II). Liều lượng H_2O_2 và $FeSO_4$ tương ứng là 2-3l/m^3 và 3-5 kg/m^3. Nước sau xử lý có thể đạt tiêu chuẩn loại B. Bùn từ bể keo tụ và bể oxy hoá sẽ được thu gom, xử lý, chôn lấp ngay tại bãi rác.

15.5. XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành có truyền thống lâu đời ở TPHCM. Đây là ngành mang lại nhiều lợi ích kinh tế nhưng cũng gây ô nhiễm môi trường nặng nề do trong thành phần nước thải có chứa nhiều loại hoá chất độc hại như phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất tạo môi trường, hồ, men, chất oxy hoá...

Nước thải nhuộm bao gồm các loại chính:

- Nước thải phẩm nhuộm hoạt tính.
- Nước thải phẩm nhuộm sunfua.
- Nước thải tẩy.

Kết quả phân tích khảo sát mức độ ô nhiễm các loại nước thải trên được trình bày trong bảng sau.

Bảng 15.6. Thành phần tính chất nước thải nhuộm

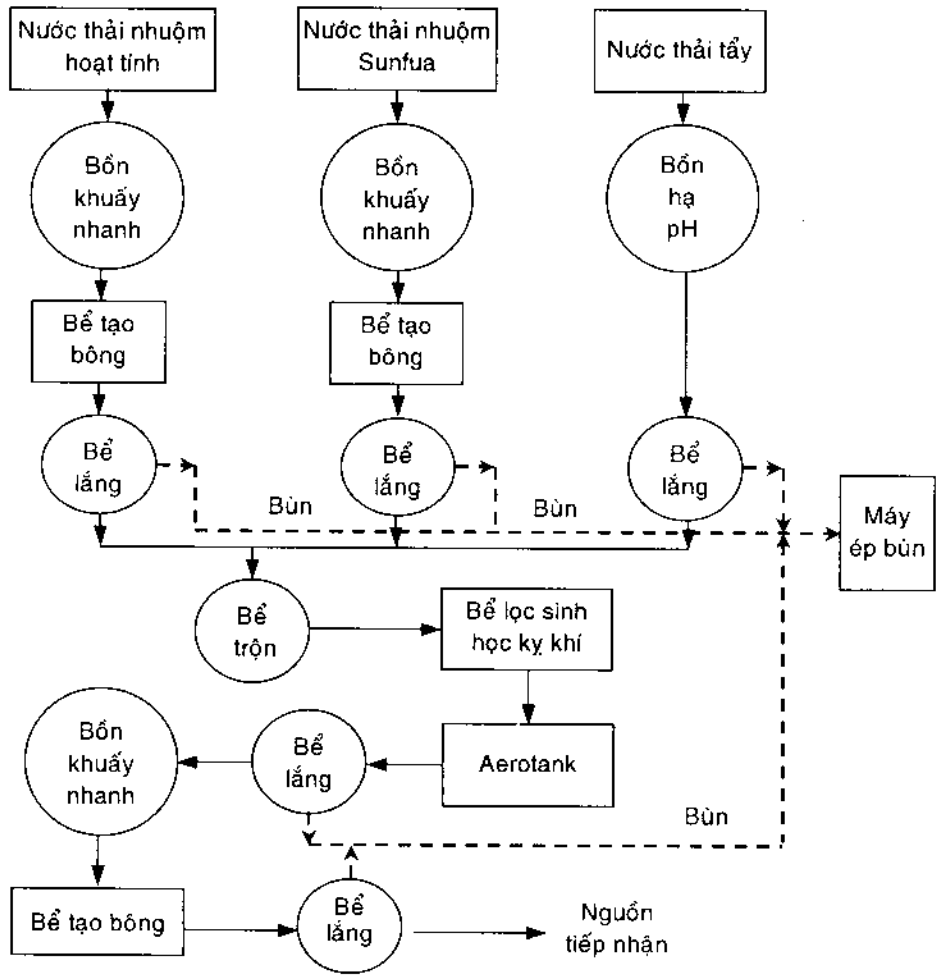
Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả		
		Nước thải hoạt tính	Nước thải sunfua	Nước thải tẩy
pH		10-11	>11	>12
COD	mg/l	450-1.500	10.000-40.000	9.000-30.000
BOD_5	mg/l	200-800	2.000-10.000	4.000-17.000
N tổng	mg/l	5-15	100-1.000	200-1.000
P tổng	mg/l	0.7-3	7-30	10-30
SS	mg/l	-	-	120-1300
Màu	Pt-Co	7.000-50.000	100.000-50.000	500-2.000
Độ đục	FAU	140-1.500	8.000-200.000	1.000-5.000

[Nguồn: Nghiên cứu công nghệ xử lý nước thải làng nghề dệt nhuộm Q11, TPHCM, Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Vì mỗi loại nước thải có thành phần và tính chất đặc trưng rất khác nhau nên công nghệ xử lý tương ứng cũng khác nhau. Do đó, các loại phải tách riêng và xử lý sơ bộ loại trừ các tác nhân độc hại đối với vi sinh rồi nhập chung xử lý bằng sinh học. Nước thải nhuộm vải có nồng độ chất hữu cơ cao, thành phần phức tạp và chứa nhiều hợp chất vòng khó phân hủy sinh học, đồng thời có các chất trợ trong quá trình nhuộm có khả năng gây ức chế vi sinh vật. Hơn nữa, nhiệt độ nước thải rất cao, không thích hợp đưa trực tiếp vào hệ thống xử lý sinh học. Vì vậy, ta phải tiến hành xử lý hoá lý trước đưa vào các công trình sinh học nhằm loại trừ các yếu tố gây hại và tăng khả năng xử lý của vi sinh.

Công nghệ xử lý được đề xuất như sau (sơ đồ trang bên).

Trong công nghệ này, nước thải nhuộm từ các công đoạn sẽ được thu gom tại các bể riêng. Nước thải hoạt tính được tiến hành keo tụ bằng phèn sắt với pH là 10-10.5, hiệu quả khử COD là 60-85%. Nước thải sunfua keo tụ ở pH khoảng 6, hiệu quả khử COD là 70%. Riêng nước thải tẩy sẽ được tiến hành trung hoà nhằm đưa pH về 6,5. Khi đó, H_2O_2 sẽ bị phân hủy thành O_2 bay lên gây ra bọt đồng thời hồ sẽ được tách ra khỏi nước. Từ đây, nước tẩy sẽ được đưa vào bể trộn cùng với nước sau lắng của nước thải hoạt tính và nước thải sunfua. Bể trộn vừa đóng vai trò điều hoà chất lượng nước thải, vừa là nơi hiệu chỉnh pH cho quá trình lọc sinh học kỵ khí tiếp theo. Ở bể lọc kỵ khí, một phần chất hữu cơ bị phân hủy thành khí biogas hoặc chuyển hoá thành những hợp chất dễ phân hủy hơn và sẽ được tiếp tục oxy hoá sinh học trong bể aerotank. Hiệu quả khử COD của quá trình sinh học khoảng 80-90%. Nước thải sau xử lý sinh học vẫn chưa đạt tiêu chuẩn nên phải tiến hành xử lý bậc cao bằng biện pháp keo tụ. Phần bùn thải ra từ các bể lắng được đưa vào máy ép bùn. Nước tách bùn được quay trở lại bể trộn, bùn sau ép được đem đi chôn lấp.



Hình 15.8. *Sơ đồ quy trình công nghệ tổng quát xử lý nước thải nhuộm vải*

15.6. XỬ LÝ NƯỚC THẢI THUỘC DA

Nước thải thuộc da chứa nhiều hoá chất tổng hợp như thuốc nhuộm, dung môi hữu cơ, hàm lượng TS, độ màu, chất rắn lơ lửng SS, chất hữu cơ cao.

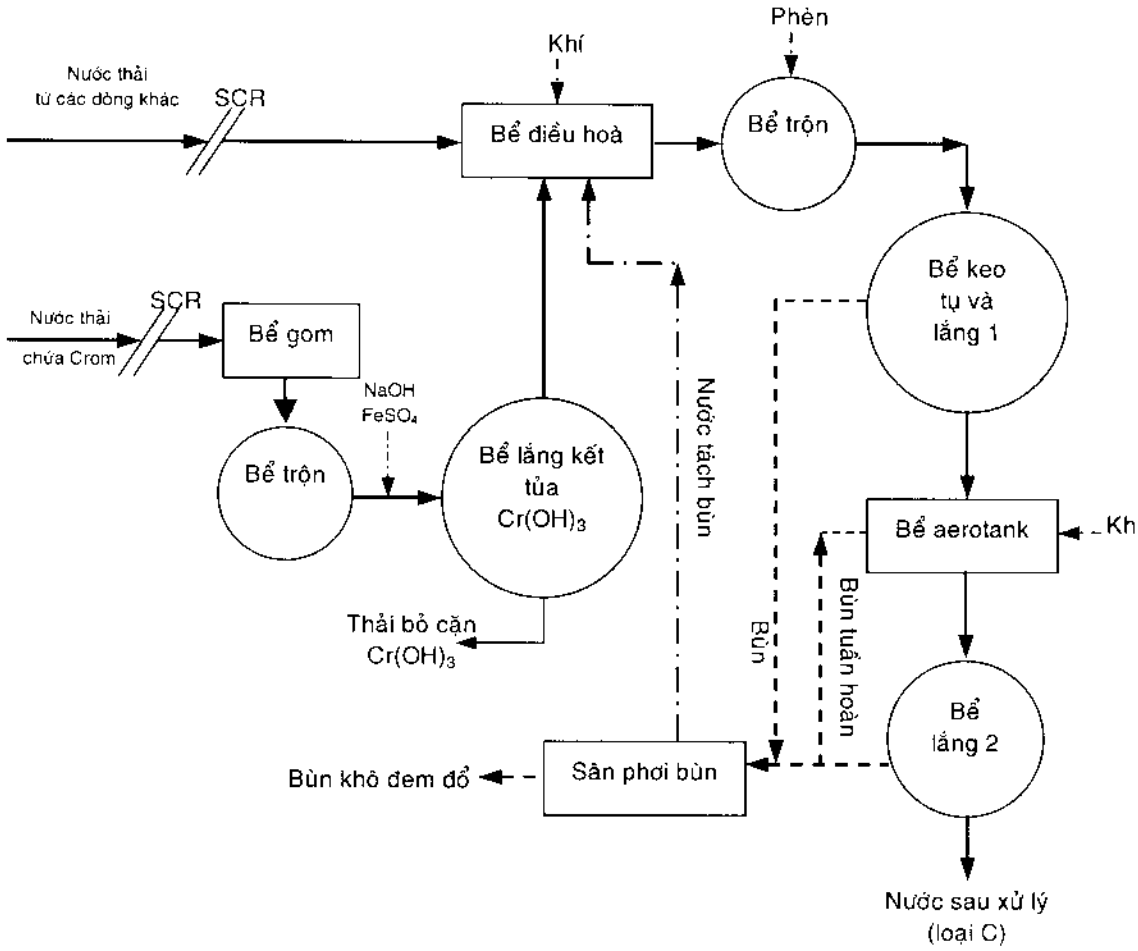
Bảng 15.7. Đặc tính của nước thải thuộc da

Chỉ tiêu	Đơn vị	Công đoạn		
		Ngâm vôi	Thuộc Crom	Khác
pH		11.7	3.82	7.2
COD	mg/l	3700	2400	3450
BOD_5	mg/l	2320	1000	2000
SS	mg/l	3120	2070	3200
TKN	mg/l	760	1257	1060
S^{2-}	mg/l	25	-	-
Cr^{3+}	mg/l	-	5000	-

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Nhìn chung, nước thải thuộc da phức tạp do đặc tính của nó là tập hợp của nhiều dòng thải có tính chất khác nhau, có thể phản ứng với nhau. Các dòng thải mang tính kiềm là nước thải từ công đoạn hồi tươi, ngâm vôi, khử lông. Nước thải của công đoạn làm xốp, thuộc mang tính axit. Do đó, chúng ta cần phải phân riêng dòng thải trước khi xử lý chung, cụ thể là tách riêng dòng ngâm vôi chứa sunfit và dòng thải thuộc da chứa Crom. Bên cạnh đó, COD của nước thải khá cao, tỷ lệ BOD/COD lớn, có thể áp dụng biện pháp xử lý sinh học. Tuy nhiên, cần tiến hành xử lý hoá lý (keo tụ-tạo bông) nhằm loại SS và các chất độc hại trước khi vào công trình xử lý sinh học.

Quy trình công nghệ xử lý nước thải thuộc da được đề xuất như sau:



Hình 15.9. *Sơ đồ quy trình công nghệ hệ thống xử lý nước thải thuộc da*

Nước thải được phân thành 2 dòng:

- Dòng thải chứa Crom: theo hệ thống thoát nước riêng đi qua song chắn rác thô để loại cặn bẩn, đưa thẳng đến bể tiếp nhận, trộn với $FeSO_4$ để khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} và NaOH để tăng pH tạo môi trường kiềm. Từ đây, nước thải được đưa vào bể lắng nhằm loại kết tủa $Cr(OH)_3$, phần nước trong được đưa qua bể điều hoà để tiếp tục được xử lý.

- Dòng thải khác: được đưa qua song chắn rác để loại bỏ thịt mỡ, và được đưa trực tiếp đến bể điều hòa. Ở đây, nước thải ngâm vôi có hàm lượng sunfit không cao nên có thể nhập chung vào các dòng thải khác để xử lý.

Ở bể điều hoà, tiến hành hoà trộn 2 dòng thải và sục khí nhằm oxy hoá sunfit thành sunphat và điều hoà chất lượng nước thải. Tiếp theo nước thải được đưa vào bể keo tụ tạo bông với chất keo tụ là phèn nhôm để khử SS. Hiệu quả của quá trình này là SS giảm trên 90%, COD giảm 50-65%. Nước thải tự chảy sang bể aerotank. Ở đây, các vi sinh hiếu khí sẽ phân hủy các chất hữu cơ có trong nước thải. Sau thời gian lưu nước ở bể bùn hoạt tính, nước thải được đưa qua bể lắng 2 để tách bùn ra khỏi nước.

Phần bùn từ các bể lắng đợt 1, đợt 2 sẽ được dẫn ra sân phơi bùn. Bùn sau khi phơi được thải bỏ, phần nước tách bùn sẽ quay trở lại bể điều hoà.

15.7. XỬ LÝ NƯỚC THẢI SẢN XUẤT DOP

DOP (Dioctyl-phthalate) là sản phẩm tạo thành từ phản ứng este hoá giữa PA (Phthalic Anhydride) và 2-EH (2-Ethyl Hexanol), là chất hoá dẻo được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp khác. Nước thải từ ngành công nghiệp sản xuất DOP chứa một hàm lượng lớn DOP, ngoài ra còn có TPT, 2-EH và MOP. Nước thải này có COD cao và hàm lượng dầu lớn.

Bảng 15.8. Các thông số ô nhiễm trong nước thải của nhà máy sản xuất DOP

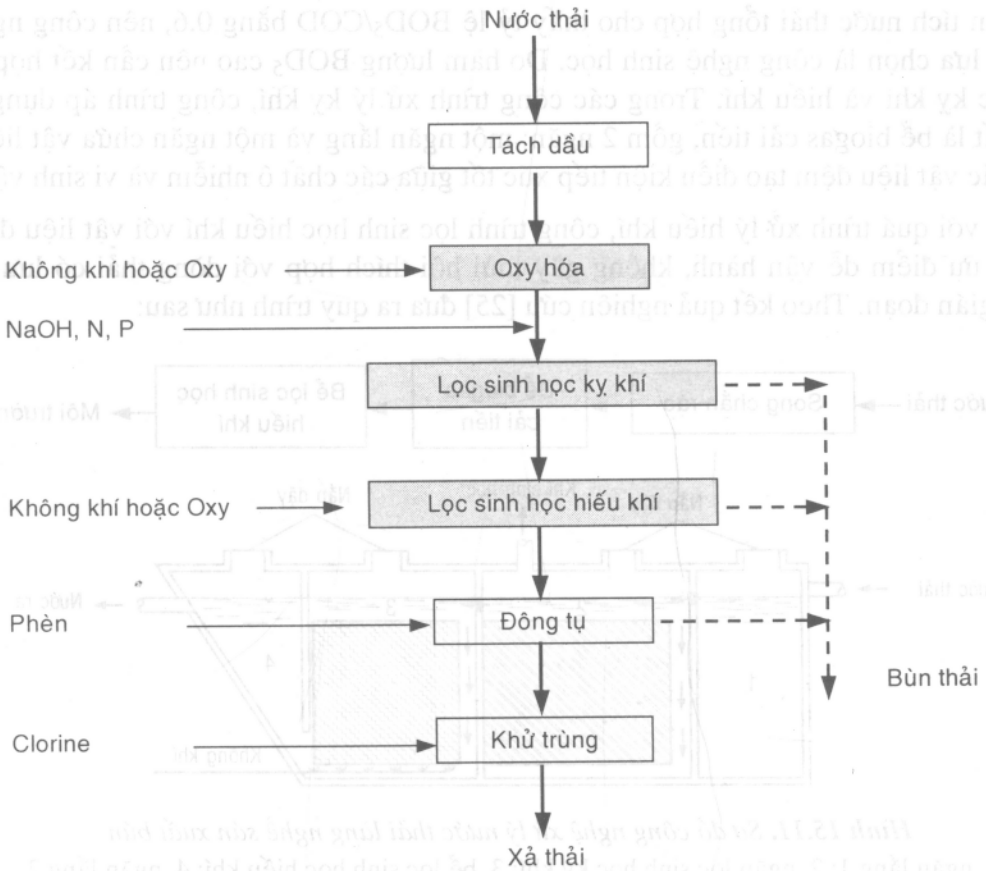
STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
	pH		2,5-2,7
	COD	mg/l	2900-3000
	BOD	mg/l	700
	Nhiệt độ	^{o}C	45-48

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Do trong nước thải có chứa nhiều dầu mỡ và COD cao nên quá trình xử lý cần kết hợp các phương pháp sinh học, hoá học và hoá lý. Quy trình công nghệ xử lý đề xuất:

Nước thải sau khi tách dầu sẽ được sục khí (dùng khí nén hoặc oxy có sẵn từ trạm sản xuất nitơ của nhà máy) nhằm oxy hóa và lôi cuốn một phần chất hữu cơ hòa tan trong nước thải, giảm hàm lượng dầu trước khi đưa vào xử lý sinh học.

Nước thải được trung hòa bằng NaOH đến pH 7-7,5, bổ sung dinh dưỡng và bơm vào bể lọc sinh học kỵ khí với lớp giá thể cố định bằng vật liệu nhựa biolite hoặc xơ dừa. Thời gian lưu nước trong bể lọc kỵ khí khoảng 24 giờ. Nước thải đầu ra bể lọc sinh học kỵ khí sẽ tự chảy vào bể lọc sinh học hiếu khí (giá thể cố định bằng vật liệu nhựa biolite hoặc xơ dừa), thời gian lưu nước 6-12 giờ. Có thể dùng khí oxy thay cho khí nén để tăng hiệu quả xử lý do tận dụng oxy thải ra từ trạm sản xuất khí nitơ của nhà máy. Nước thải đầu ra bể lọc sinh học hiếu khí sẽ chảy vào bể đông tụ, lắng cặn và được khử trùng trước khi xả thải.



Hình 15.10. Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất DOP

15.8. XỬ LÝ NƯỚC THẢI LÀNG NGHỀ SẢN XUẤT BÚN

Theo kết quả của [25], nồng độ các chất ô nhiễm có trong nước thải từ quá trình sản xuất của làng nghề sản xuất bún được trình bày trong bảng 15.9, cho thấy nồng độ chất hữu cơ dao động trong khoảng 1700-2000 mg/l.

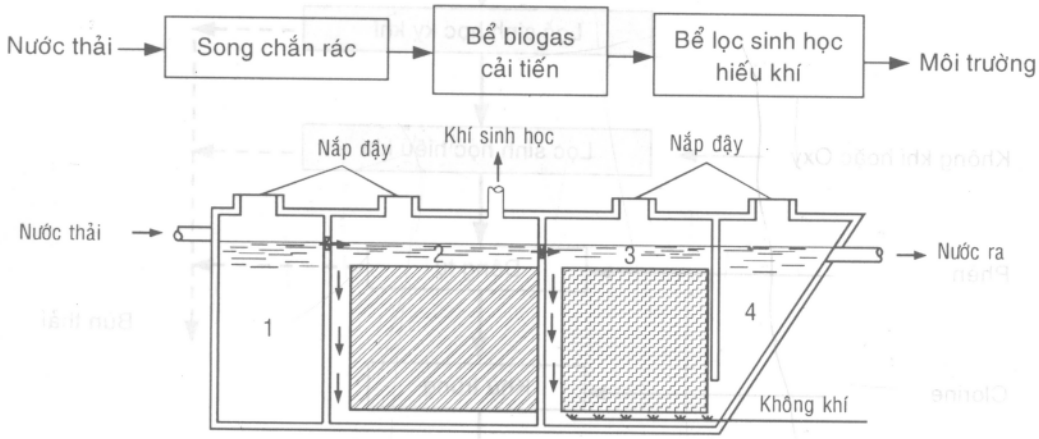
Bảng 15.9. Các thông số nồng độ chất ô nhiễm trong nước thải sản xuất bún

STT	Thành phần	Đơn vị	Kết quả
1.	pH		5.5-6.5
2.	COD	mg O_2/l	1700-2000
3.	BOD_5	mg O_2/l	1000-1200
4.	SS	mg/l	120-450
5.	$N_{tổng}$	mg/l	25-45
6.	$P_{tổng}$	mg/l	10-12
7.	Coliform	MPN/100ml	$4*10^6$

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Phân tích nước thải tổng hợp cho thấy tỷ lệ BOD_5/COD bằng 0.6, nên công nghệ xử lý được lựa chọn là công nghệ sinh học. Do hàm lượng BOD_5 cao nên cần kết hợp xử lý sinh học kỵ khí và hiếu khí. Trong các công trình xử lý kỵ khí, công trình áp dụng thích hợp nhất là bể biogas cải tiến, gồm 2 ngăn: một ngăn lắng và một ngăn chứa vật liệu lọc, chính các vật liệu đệm tạo điều kiện tiếp xúc tốt giữa các chất ô nhiễm và vi sinh vật.

Đối với quá trình xử lý hiếu khí, công trình lọc sinh học hiếu khí với vật liệu đệm cố định có ưu điểm dễ vận hành, không gây mùi hôi thích hợp với dòng thải có lưu lượng nhỏ và gián đoạn. Theo kết quả nghiên cứu [25] đưa ra quy trình như sau:



Hình 15.11. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải làng nghề sản xuất bún*

1. ngăn lắng 1; 2. ngăn lọc sinh học kỵ khí; 3. bể lọc sinh học hiếu khí; 4. ngăn lắng 2.

Nước thải đầu tiên được chảy qua song chắn rác, rác có kích thước lớn được giữ lại nhờ đó COD giảm tới 15%. Tiếp theo, nước thải chảy vào bể biogas đi qua ngăn lắng với thời gian lưu là 6 giờ, khoảng 90% cặn được giữ lại, cặn này sẽ được hút lên theo chu kỳ 3 tháng 1 lần. Sau đó, nước chảy sang ngăn xử lý lọc sinh học kỵ khí và được phân phối đều trên diện tích đáy. Nước thải đi qua lớp vật liệu lọc, chất hữu cơ được phân hủy và nitơ chuyển hoá thành NH_4^+. Ở đây, sẽ giảm được 60% tải lượng hữu cơ với tổng thời gian lưu trong bể biogas là 73 giờ. Khí thu từ bể biogas được sử dụng làm chất đốt phục vụ cho chăn nuôi và sinh hoạt của gia đình hoặc phát tán ra môi trường qua ống thải cao. Nước thải sau bể biogas cải tiến được dẫn sang bể lọc sinh học hiếu khí. Bể lọc sinh học hiếu khí chứa các vật liệu tiếp xúc làm giá thể cho vi sinh vật bám dính. Vật liệu tiếp xúc là các ống nhựa có dạng rãnh xoắn. Quần thể sinh vật bám trên giá thể có thể bao gồm vi khuẩn hiếu khí, vi khuẩn hiếu khí tuỳ tiện, nấm, tảo, động vật nguyên sinh. Hiệu quả xử lý COD trong bể này đạt 88% với thời gian lưu nước khoảng 15 giờ. Nước sau xử lý đạt tiêu chuẩn TCVN 5945 - 1995 loại B.

15.9. XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN MỦ CAO SU

Nước thải chế biến cao su được hình thành chủ yếu từ các công đoạn khuấy trộn, làm đông, gia công cơ học và nước rửa máy móc, bồn chứa. Đặc tính ô nhiễm của nước thải ngành sản xuất mủ cao su được cho trong bảng 15.10.

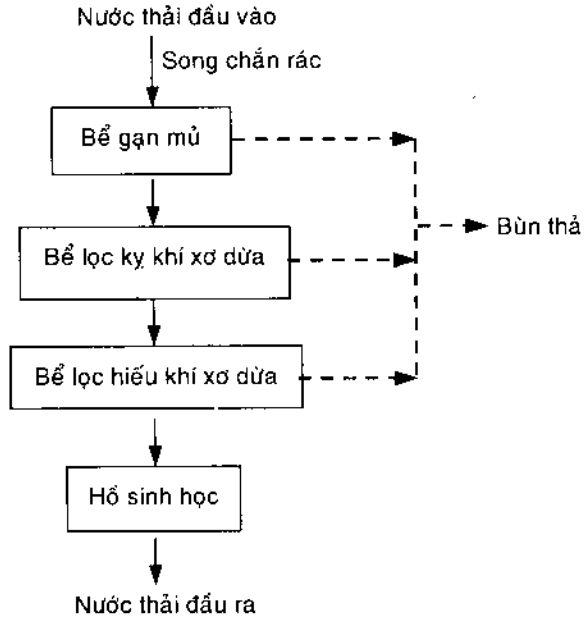
Bảng 15.10. Thành phần chất ô nhiễm trong nước thải chế biến mủ cao su

STT	Thành phần	Đơn vị	Công đoạn			Cống chung
			Sản xuất mủ cốm		Sản xuất ly tâm	
			Đánh đông	Cán cắt cốm		
1	pH		4.70-5.49	5.27-5.59	4.50-4.81	5.90-7.50
2	COD	mg O_2/l	4358-13127	1986-5793	3560-28450	3790-13000
3	BOD_5	mg O_2/l	3859-9780	1529-4880	1890-17500	3200-8960
4	SS	mg/l	360-5700	249-1070	130-1200	286-1260
5	N - NH_3	mg/l	649-890	152-214	123-158	138-320

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Nước thải chế biến cao su có pH thấp, trong khoảng 4,2-5,2 do việc sử dụng axit để làm đông tụ mủ cao su. Các hạt cao su tồn tại trong nước ở dạng huyền phù với nồng độ rất cao. Các hạt huyền phù này là các hạt cao su đã đông tụ nhưng chưa kết lại thành mảng lớn, phát sinh trong giai đoạn đánh đông và cán crep. Nếu lưu nước thải trong một thời gian dài và không có sự xáo trộn dòng thì các huyền phù này sẽ tự nổi lên và kết dính thành từng mảng lớn trên bề mặt nước. Các hạt cao su tồn tại ở dạng nhũ tương và keo phát sinh trong quá trình rửa bồn chứa, rửa các chén ly tâm, nước tách từ mủ ly tâm và cả trong giai đoạn đánh đông. Trong nước thải còn chứa một lượng lớn protein hoà tan, axit formic (dùng trong quá trình đánh đông) và N-NH_3 (dùng trong quá trình kháng đông). Hàm lượng COD trong nước thải là khá cao, có thể lên đến 15000 mg/l. Tỷ lệ BOD/COD của nước thải là 0,60-0,88 rất thích hợp cho quá trình xử lý sinh học. Dựa vào thành phần tính chất nước thải nêu trên, công nghệ để xử lý nước thải cao su được đề xuất như sau (hình 15.12).

Nước thải từ các công đoạn sản xuất được thu gom bởi hệ thống cống chung và đưa về hệ thống xử lý tập trung. Nước thải được đưa vào bể gạn mủ để loại bỏ các hạt cao su ở dạng huyền phù. Trong bể gạn mủ, nước thải đi qua với vận tốc rất chậm, hạn chế tối đa khả năng xáo trộn và các hạt cao su sẽ tự động nổi lên bề mặt do chênh lệch tỷ trọng so với nước. Theo kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu quả khử COD của bể gạn mủ bằng



Hình 15.12. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất mủ cao su*

phương pháp đông tụ tự nhiên có thể lên đến 70% sau thời gian lưu nước là 20 giờ, hàm lượng SS giảm hơn 90%. Từ đây, nước thải được đưa về pH thích hợp và dẫn vào bể lọc kỵ khí với lớp vật liệu đệm là xơ dừa nhằm phân hủy các chất hữu cơ phức tạp thành những chất đơn giản hơn và chuyển hoá chúng thành CH_4, CO_2, H_2O, H_2S... Nước thải sau khi qua bể lọc kỵ khí xơ dừa có COD dao động từ 500-1200mg/l sẽ tự chảy qua bể lọc hiếu khí. Bể lọc sinh học hiếu khí vừa có nhiệm vụ khử tiếp phần COD còn lại, vừa làm giảm mùi hôi có trong nước thải. Hiệu quả của quá trình này khá cao và khá ổn định, từ 60-80%. Tuy nhiên, nước thải đầu ra phải tiếp tục được xử lý qua hồ sinh học để tiến hành khử phần COD và NH_3 còn lại trong nước thải, đảm bảo tiêu chuẩn xả thải.

15.10. XỬ LÝ NƯỚC THẢI SẢN XUẤT THUỐC TRỪ SÂU

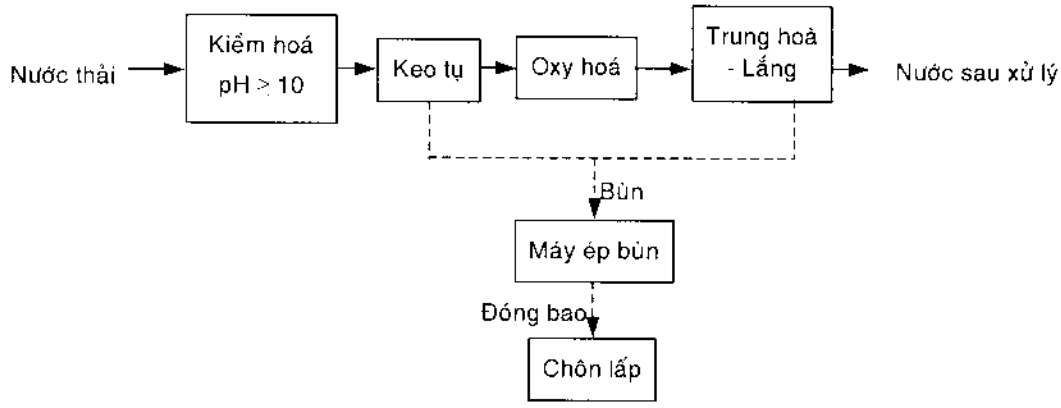
Các chỉ tiêu ô nhiễm của nước thải sản xuất thuốc trừ sâu được cho trong bảng sau.

Bảng 15.11. Thành phần chỉ tiêu ô nhiễm trong nước thải sản xuất thuốc trừ sâu

STT	Thành phần	Đơn vị	Kết quả
1	pH		6.95
2	COD	mg O_2/l	4860
3	BOD_5	mg O_2/l	1375
4	SS	mg/l	6162
5	$N_{tổng}$	mg/l	51.41
6	$P_{tổng}$	mg/l	1.57

[Nguồn: Khoa Môi trường - Trường Đại học Bách khoa TPHCM]

Nước thải sản xuất thuốc trừ sâu có hàm lượng COD khá cao, tỷ lệ BOD_5/COD khoảng 0,3, không thích hợp cho quá trình xử lý sinh học. Các chất hữu cơ trong nước thải sản xuất thuốc trừ sâu hầu hết là những chất khó phân hủy sinh học và độc đối với vi sinh. Tuy nhiên, đa số các thuốc trừ sâu sẽ bị phân hủy trong môi trường kiềm. Do đó, để xử lý loại nước thải này, phải sử dụng kết hợp các biện pháp hoá lý và hoá học.



Hình 15.13. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất thuốc trừ sâu*

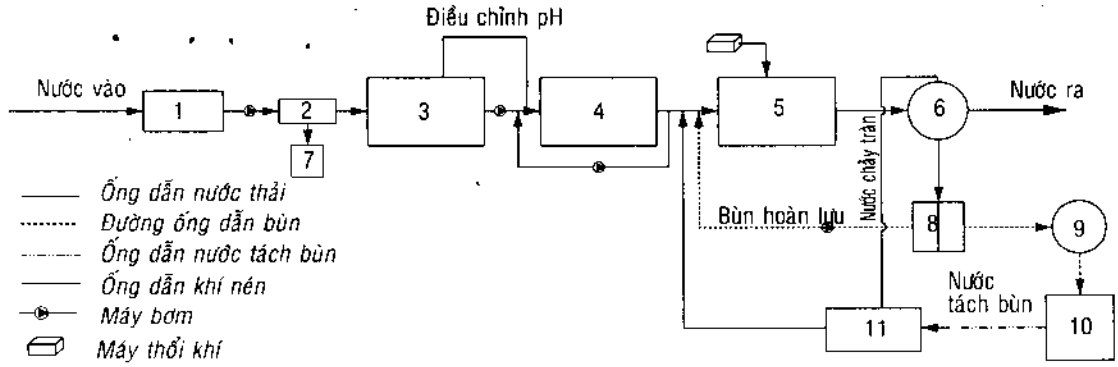
Nước thải sau khi được thu gom bằng hệ thống ống dẫn được đưa vào bể kiềm hoá, với pH > 10 nhằm phân hủy các liên kết với halogen, chuyển hoá chúng thành những hợp chất ít độc hơn. Tiếp theo, nước thải được đưa vào bể keo tụ nhằm tách SS và một phần chất hữu cơ trong nước thải. Chất keo tụ và hoá chất hiệu chỉnh pH được khuấy trộn đều trong bể keo tụ nhằm tạo điều kiện cho quá trình tạo bông diễn ra và nâng cao hiệu quả quá trình keo tụ. Sau đó, nước thải được tiếp tục oxy hoá bằng hệ chất Fenton... nhằm phân hủy phần chất hữu cơ còn lại trong nước thải. Trong bể oxy hoá cũng cần đảm bảo điều kiện khuấy trộn đều nhằm bảo đảm hiệu quả phản ứng.

Nước thải sau quá trình oxy hoá được trung hoà để đưa pH về trung tính và kết tủa sắt dư. Bùn từ bể keo tụ và bể lắng chứa nhiều chất hữu cơ độc hại được đưa vào máy ép bùn nhằm khử một phần nước, giảm khối tích bùn và đưa đi chôn lấp hoặc xử lý triệt để bằng cách đốt.

15.11. XỬ LÝ NƯỚC THẢI SẢN XUẤT BIA NHÀ MÁY BIA VIỆT NAM

Nước thải của nhà máy bia có thành phần, tính chất và nhiệt độ không ổn định, phát sinh từ nhiều nguồn khác nhau như: nước làm lạnh, nước ngưng tụ, nước vệ sinh các thiết bị lên men, thùng nấu, bể chứa, đường ống, sàn nhà..., nước thải từ hầm lên men, nước rửa chai...

Nước thải nhìn chung có giá trị COD vào khoảng 1500mg/l, tỷ số BOD_5/COD cao, hàm lượng dinh dưỡng như N và P dồi dào, thích hợp cho quá trình xử lý sinh học.



Hình 15.14. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất bia nhà máy bia Việt Nam*

1. bể bơm; 2. lưới và trống lọc; 3. bể cân bằng; 4. bể phản ứng methane; 5. bể hiếu khí; 6. bể lắng; 7. bồn chứa tạp chất; 8. bể lưu bùn; 9. bể nén bùn; 10. sân phơi bùn; 11. hồ gom nước dư.

Nước thải từ các công đoạn sản xuất và vệ sinh thiết bị được tập trung vào bể bơm, sau khi qua song chắn rác thô nhằm loại bỏ những tạp chất có kích thước lớn như bao ni lông, ống hút... Từ đây, nước thải được bơm lên bể cân bằng. Trước khi vào bể cân bằng, nước thải được đưa qua lưới và trống lọc, đóng vai trò là thiết bị lọc tinh, loại bỏ phần rác mịn. Sau khi qua hệ thống lọc rác tinh, nước thải đi vào bể cân bằng. Bể cân bằng vừa có vai trò điều hoà lưu lượng và nồng độ các chất ô nhiễm, vì vậy bể này được trang bị hai

máy thổi khí bề mặt, hoạt động luân phiên... Từ bể cân bằng, nước thải được bơm vào bể UASB. Ở đây diễn ra quá trình chuyển hoá các hợp chất có khả năng phân hủy sinh học với sự tham gia của các vi khuẩn lên men kỵ khí. Sản phẩm hình thành bao gồm một số hợp chất dễ phân hủy sinh học, CH_4, CO_2, H_2S, NH_3. Lượng khí sinh ra từ bể phản ứng metan được đốt bỏ qua đầu đốt tự động. Với thời gian lưu nước 6-8 giờ, hiệu suất của bể này lên đến 90%. Nước sau xử lý kỵ khí được chảy vào bể bùn hoạt tính hiếu khí. Với thời gian lưu 6 giờ, hiệu quả xử lý rất cao. Nước sau xử lý hiếu khí được đưa qua bể lắng nhằm tách bùn hoạt tính. Phần nước trong được thải vào nguồn tiếp nhận với COD < 50mg/l. Phần bùn lắng được tuần hoàn trở lại bể hiếu khí nhằm cân bằng lượng vi sinh trong bể. Phần bùn dư từ bể UASB và bể lắng được đưa vào sân phơi bùn. Bùn sau khi phơi có độ ẩm thấp được sử dụng làm phân bón. Phần nước tách bùn được đưa trở lại bể hiếu khí để tiếp tục được xử lý.

15.12. CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI KHU CÔNG NGHIỆP TẬP TRUNG

Các quy trình xử lý nước thải thực tế áp dụng tại một số khu công nghiệp lớn ở khu vực miền Đông Nam bộ có các đặc điểm như sau:

+ Đa số các quy trình sử dụng biện pháp xử lý nhiều cấp, cấp đầu tiên thường là quá trình xử lý hoá lý (keo tụ, tạo bông), hoặc quá trình xử lý sinh học kỵ khí; cấp cuối cùng là xử lý sinh học hiếu khí bùn hoạt tính làm thoáng kéo dài (mương oxy hóa) hoặc sử dụng biện pháp xử lý hiếu khí bùn hoạt tính làm việc theo mẻ (hệ thống bể SBR, hệ thống Unitank) có kết hợp lọc nước thải đầu ra hoặc sử dụng hồ sinh học ổn định.

+ Khi kết hợp hệ thống xử lý hóa lý và hệ thống xử lý sinh học để xử lý nước thải khu công nghiệp sẽ tránh được những sự cố khi vận hành như chết bùn, xử lý không đạt hiệu quả vì hệ thống xử lý hóa lý sẽ loại bỏ các chất độc hại, nhất là kim loại nặng, đảm bảo điều kiện làm việc an toàn cho xử lý sinh học, hoặc xử lý nối tiếp với hệ thống sinh học trong trường hợp nước thải đầu ra của hệ thông sinh học không đạt tiêu chuẩn. Còn hệ thống sinh học kế tiếp xử lý hóa lý giúp giảm chi phí xử lý vì hệ thống hóa lý không cần phải xử lý đạt đến tiêu chuẩn thải, đỡ tiêu tốn hóa chất.

+ Quá trình xử lý nhiều cấp thường được áp dụng cho các KCN có thành phần nước thải tương đối phức tạp, có sự dao động về tính chất nước thải, nước thải có các thành phần độc hại, khó xử lý triệt để bằng quá trình sinh học bùn hoạt tính hoặc có ảnh hưởng tiêu cực tới hiệu quả xử lý của quá trình này.

Sau đây là một số công trình xử lý nước thải khu công nghiệp tập trung tiêu biểu:

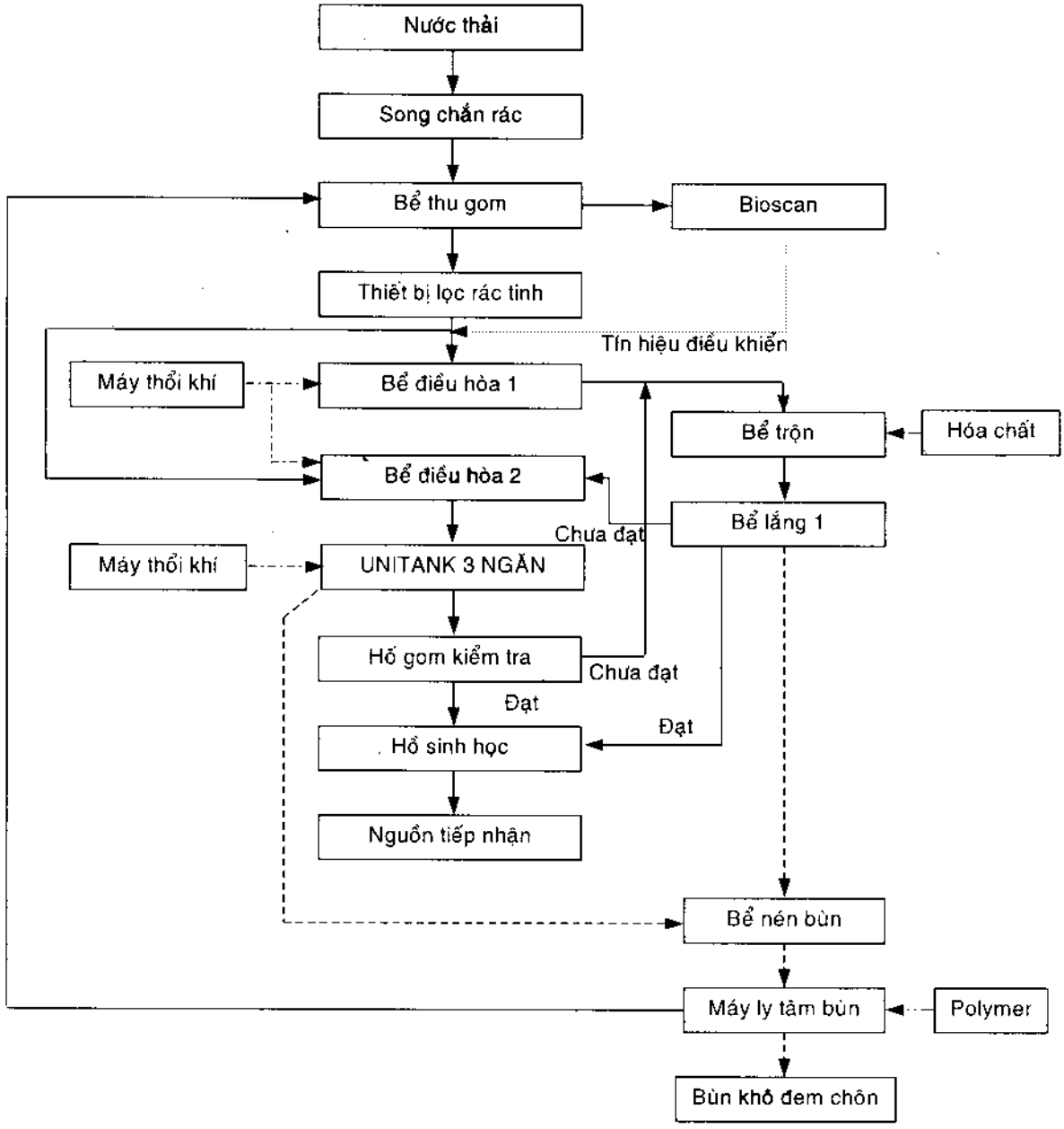
15.12.1. Khu công nghiệp Biên Hoà 2

Tính chất của dòng thải này tương đối đơn giản, thành phần chủ yếu của nước thải trong khu công nghiệp bao gồm các chất vô cơ từ các nhà máy sản xuất thép, giầy dép, bản mạch điện tử...và các chất hữu cơ từ các nhà máy sản xuất đồ hộp, thực phẩm... Nồng độ nước thải tối đa thải vào trạm xử lý tập trung được cho trong bảng sau.

Bảng 15.12. Thành phần, chỉ tiêu ô nhiễm của nước thải khi thải vào trạm xử lý tập trung của khu công nghiệp Biên Hòa

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị tối đa
1	Nhiệt độ	^oC	45
2	pH	-	5-9
3	BOD_5 (20^oC)	mg/l	500
4	COD	mg/l	800
5	Chất rắn lơ lửng-SS	mg/l	300
6	Asenic (As)	mg/l	0,05
7	Cadmium (Cd)	mg/l	0,01
8	Chì (Pb)	mg/l	0,1
9	Clo dư	mg/l	5
10	Chromium (VI) (Cr VI)	mg/l	0,05
11	Chromium (III) (Cr III)	mg/l	0,2
12	Dầu mỡ khoáng	mg/l	3
13	Dầu động thực vật	mg/l	15
14	Đồng (Cu)	mg/l	0,2
15	Kẽm (Zn)	mg/l	1
16	Manganese (Mn)	mg/l	0,2
17	Nickel (Ni)	mg/l	0,2
18	Phospho hữu cơ	mg/l	0,2
19	Phospho tổng số	mg/l	4
20	Sắt (Fe)	mg/l	1
21	Tetracloetylen	mg/l	0,02
22	Thiếc (Sn)	mg/l	0,2
23	Thủy ngân (Hg)	mg/l	0,005
24	Tổng nitơ	mg/l	30
25	Tricloetylen	mg/l	0,05
26	Amonia (NH_3)	mg/l	20
27	Fluoride (F)	mg/l	1
28	Sulfide	mg/l	0,2
29	Cianid (CN-)	mg/l	0,05
30	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Ba/l	0,1
31	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Ba/l	1
32	Coliform	MPN/100 ml	5000

Công nghệ xử lý như sau:



Hình 15.15. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải khu công nghiệp Biên Hoà 2*

Nước thải từ hệ thống mương dẫn được tập trung vào hố gom nước thải sau khi qua song chắn rác thô. Nước khi vào đến hố gom đã được loại bỏ phần lớn rác có đường kính tương đối lớn, nhưng trong nước thải vẫn còn các chất nổi chủ yếu là dầu mỡ từ khâu rửa máy móc nhà xưởng của các nhà máy. Lượng chất nổi này sẽ được tích lũy lại cho đến khi tạo thành lớp váng nổi tương đối dày và được công nhân vớt thủ công ra khỏi bể, đưa vào hố gom dầu mỡ. Công trình xử lý tiếp theo có thể là hệ thống sinh học Unitank hoặc hệ thống xử lý hóa lý hoặc kết hợp cả hai hệ thống nếu cần thiết.

Ngay tại hố gom nước thải sẽ đặt một đầu kiểm tra của máy Bioscan Biomaster để kiểm tra độc tính của nước. Nước thải có nồng độ độc tính vượt mức cho phép hoặc độ pH không đạt sẽ được đưa vào bể báo động. Bể báo động có chức năng như một bể trung gian chứa nước thải trước khi được định lượng cho vào bể keo tụ tạo bông.

Nước từ bể báo động được đưa qua bể đông tụ, ở đây nước thải được hoà trộn hóa chất keo tụ tạo bông và điều chỉnh pH thích hợp; tiến hành khuấy trộn nhằm phân bố đều lượng hóa chất vừa được thêm vào để tăng hiệu quả xử lý của bể lắng phía sau. Nước từ bể keo tụ tạo bông được đưa vào bể lắng, tại đây nước sẽ được lắng tĩnh và các chất bẩn được tách dần qua hố gom bùn và máng thu chất nổi. Phần chất nổi thu từ bể lắng sẽ theo ống dẫn tự động chảy vào bồn thu gom chất thải rắn. Lượng bùn thu được từ bể này sẽ được xả bằng áp lực thuỷ tĩnh sang bể nén bùn. Nước thải sau khi được xử lý hoá lý sẽ quay trở lại bể điều hòa và được lưu giữ tại đây trước khi cho vào bể chính UNITANK.

Trong trường hợp hệ thống tự động kiểm tra cho thấy nước thải không có chứa độc tố ảnh hưởng đến xử lý sinh học thì nước thải sẽ được bơm trực tiếp từ bể gom vào bể điều hòa và từ đó được dẫn vào bể sinh học.

Nước từ bể điều hòa được bơm vào bể sinh học với lưu lượng cố định. Chế độ hoạt động của 3 bể sinh học hoạt động theo một chu kỳ gồm 21 pha: 20 pha đầu vừa làm chức năng lắng bùn và sục khí, pha thứ 21 được gọi là pha rửa. Nước trong được tách ra từ bể B05 qua các máng tràn răng cưa theo ống dẫn ra hố gom nước thải sau xử lý. Bùn dư từ bể sinh học và bùn keo tụ được dẫn về bể nén bùn, sau đó cho qua máy ly tâm làm khô bùn và được vận chuyển đi chôn lấp.

Hệ thống có nhiều ưu điểm như: quá trình xử lý đơn giản và ổn định, không cần bể lắng I và II, không cần hệ thống tuần hoàn bùn; giảm diện tích đất xây dựng và chi phí đầu tư, quá trình xử lý ít bị ảnh hưởng bởi tải lượng ô nhiễm đầu vào.

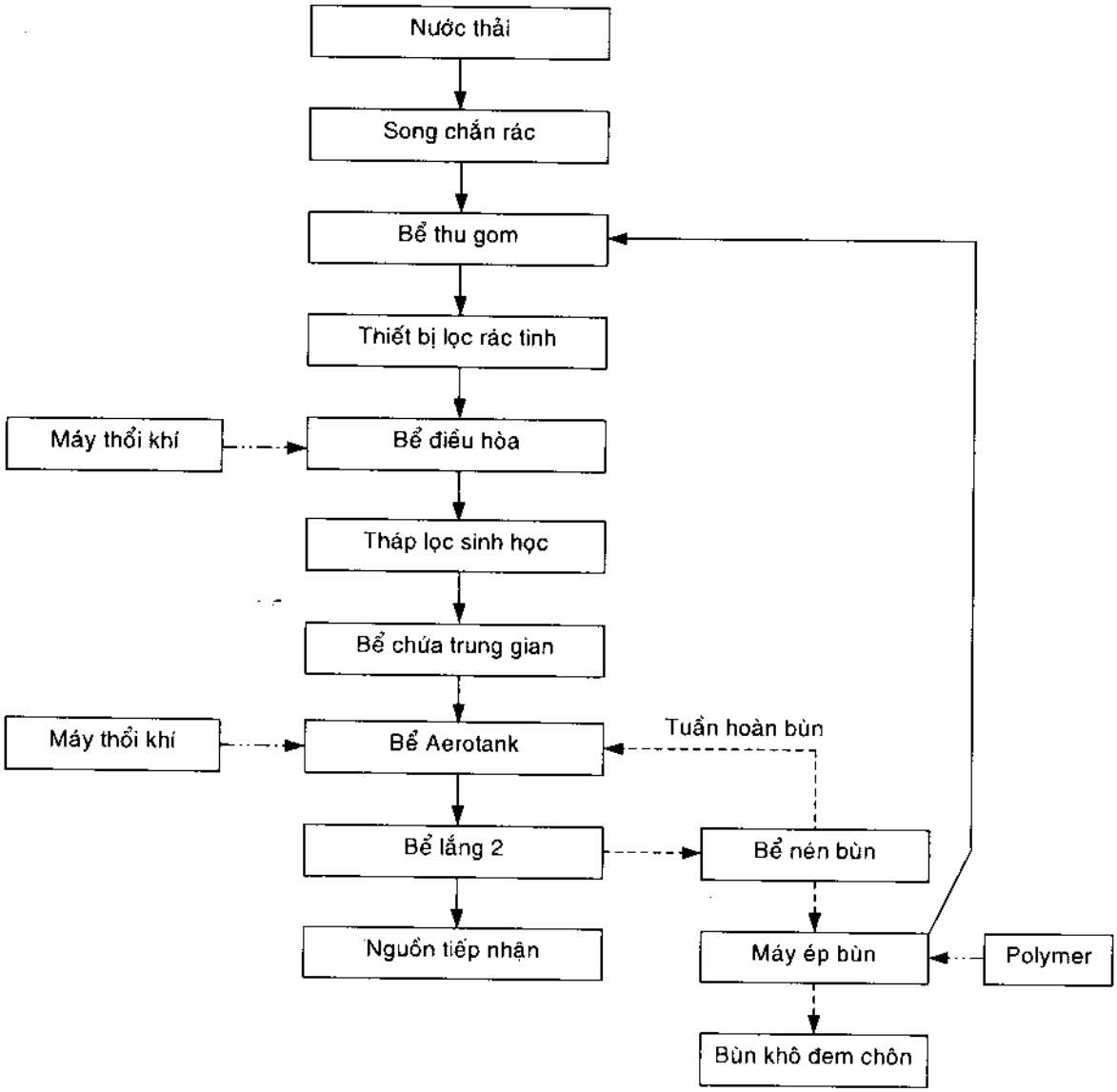
Nước thải đầu ra trước khi xả ra nguồn tiếp nhận được cho qua hồ hoàn thiện.

15.12.2. Khu công nghiệp Việt Nam - Singapore

Nhà máy xử lý nước thải khu công nghiệp Việt Nam - Singapore được thiết kế với công suất 6000 m^3/ngày.

Nước thải từ các nhà máy trong khu công nghiệp được thu gom về bể thu nước thải sau khi qua song chắn rác nhằm tách bỏ rác thô, có kích thước lớn. Nước thải từ bể gom được bơm lên sàng rác nhỏ dạng trống quay, sau đó đưa vào bể phân phối. Nước thải từ bể phân phối được đưa vào bể điều hòa nhằm điều hòa về nồng độ và lưu lượng trước khi qua các công trình xử lý sinh học tiếp theo.

Từ bể điều hòa, nước thải được dẫn qua bể chứa và từ đây được bơm lên tháp lọc sinh học. Tháp lọc sinh học sử dụng vật liệu đệm là những tấm plastic xếp song song làm giá thể cho vi sinh vật dính bám phát triển. Tháp lọc sinh học đóng vai trò xử lý sinh học bậc 1 do vi sinh vật dạng dính bám tồn tại đồng thời các chủng hiếu khí, tùy nghi và cả kỵ khí, có khả năng xử lý ổn định, chịu được sự thay đổi về tải lượng ô nhiễm đầu vào.



Hình 15.16. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải KCN Việt Nam - Singapore*

Nước thải sau khi qua tháp lọc sinh học có nồng độ BOD_5 khoảng 120 mg/l được đưa vào bể hoàn lưu. Một phần nhỏ nước thải được tuần hoàn trở lại bể bơm lọc sinh học nhằm duy trì nồng độ vi sinh vật trong tháp lọc sinh học. Từ bể hoàn lưu nước thải được bơm vào bể Aerotank (xử lý sinh học bậc 2) để xử lý tiếp tục. Nước thải sau khi qua aerotank được đưa vào bể lắng 2. Nước thải ra khỏi bể lắng được thải ra ngoài theo hệ thống cống chung.

Bùn hoạt tính lắng ở bể lắng 2 một phần được tuần hoàn trở về bể aerotank nhằm đảm bảo nồng độ bùn hoạt tính trong bể aerotank, còn lại được đưa vào bể nén bùn. Bùn sau khi được xử lý tại bể nén bùn được ép khô bằng máy ép bùn và được đưa đi chôn lấp.

Nhà máy xử lý nước thải khu công nghiệp Việt Nam - Singapore áp dụng công nghệ sinh học kết hợp giữa lọc sinh học (xử lý bậc 1) và bùn hoạt tính (xử lý bậc 2). Công nghệ

xử lý kết hợp tháp lọc sinh học xử lý bậc 1 và aerotank xử lý bậc 2 có ưu điểm: hiệu quả xử lý cao và ổn định do lọc sinh học có tính đệm, có khả năng chịu thay đổi về tải trọng ô nhiễm và có khả năng xử lý chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Ưu điểm này thích hợp để xử lý nước thải tập trung của khu công nghiệp.

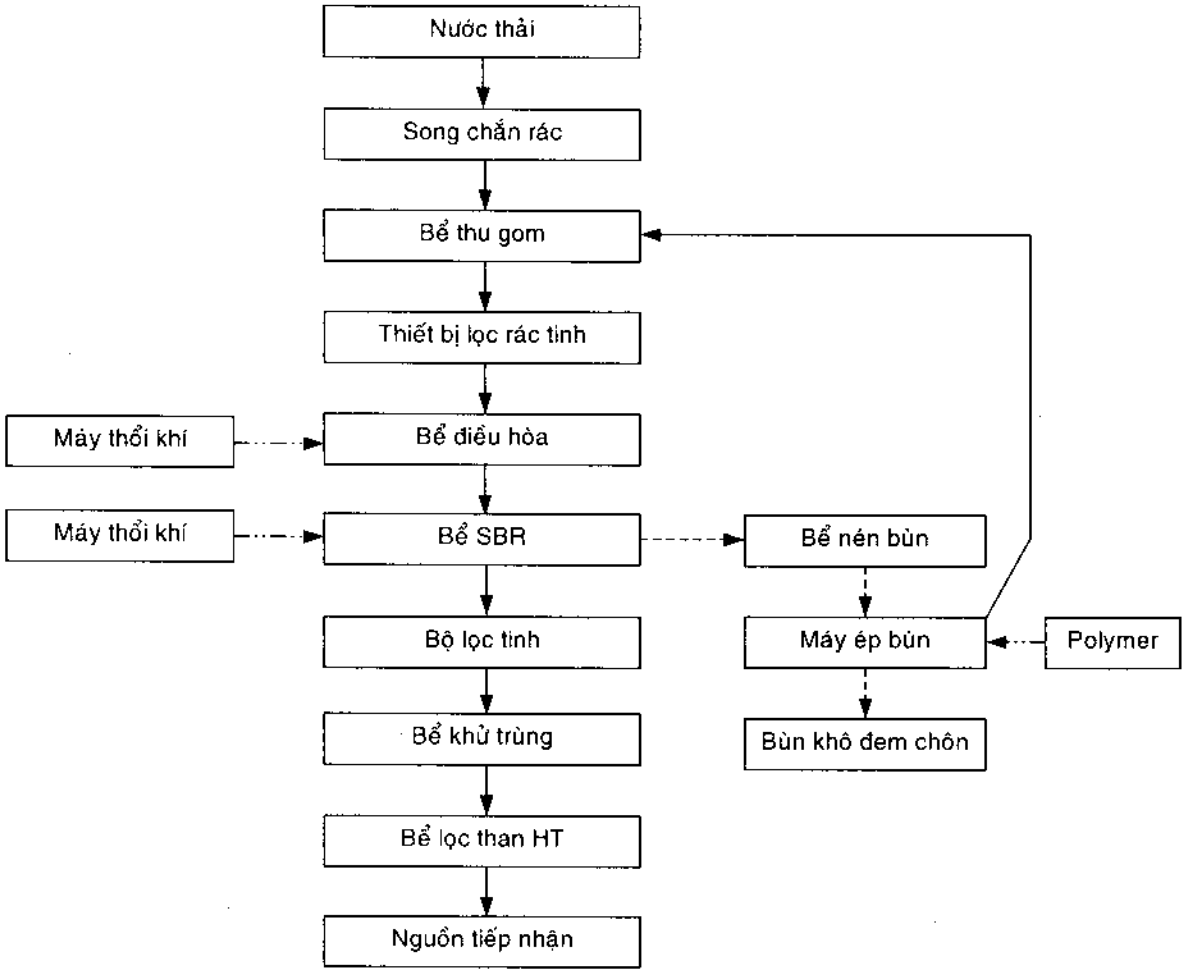
15.12.3. Khu chế xuất Linh Trung 1

Nước thải từ các nhà máy trong khu chế xuất Linh Trung 1 được đưa vào hệ thống xử lý tập trung sau khi được xử lý sơ bộ theo các chỉ tiêu sau.

Bảng 15.13. Chỉ tiêu ô nhiễm quy định của KCN Linh Trung 1

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
			Dòng vào	Dòng ra
1	t^0	^0C	45	40
2	pH		5 - 6	6 - 9
3	BOD (20^0)	mg/l	130	20
4	COD	mg/l	250	50
5	SS	mg/l	170	50
6	Asen	mg/l	0,05	0,05
7	Cadmium	mg/l	0,01	0,01
8	Chì	mg/l	0,1	0,1
9	Clorine dư	mg/l	5	1
10	Clomium (VI)	mg/l	0,05	0,05
11	Clomium (III)	mg/l	0,2	0,2
12	Mỡ và dầu	mg/l	1	0
13	Dầu mỡ động thực vật	mg/l	30	5
14	Copper	mg/l	0,2	0,2
15	Zn	mg/l	1	1
16	Mg	mg/l	0,2	0,2
17	Ni	mg/l	0,2	0,2
18	P hữu cơ	mg/l	0,2	0,2
19	P tổng	mg/l	4	4
20	Sắt	mg/l	1	1
21	Tetra chloethylene	mg/l	0,02	0,02
22	Thiếc	mg/l	0,2	0,2
23	Hg	mg/l	0,005	0,005
24	N tổng	mg/l	30	30
25	Trichlorethylene	mg/l	0,05	0,05
26	Ammonia	mg/l	0,1	0,1
27	Flororide	mg/l	1	1
28	Phenol	mg/l	0,001	0,001
29	Sulfide	mg/l	0,2	0,2
30	Cyanide	mg/l	0,05	0,05
31	Coliform	mg/l	10000	5000
32	Hoạt tính α	mg/l	0,1	0,1
33	Hoạt tính β	mg/l	1	1

Công nghệ xử lý được đề xuất như sau:



Hình 15.17. *Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải KCX Linh Trung 1*

Nước thải của các nhà máy trong khu chế xuất Linh Trung được đưa về hố thu gom, tại đây nó sẽ được bơm qua song chắn rác vào bể điều hoà. Bể điều hoà có nhiệm vụ ổn định lưu lượng và nồng độ nước thải, tạo nên chế độ làm việc ổn định cho các công trình xử lí phía sau, tránh hiện tượng quá tải. Bể điều hoà được lắp đặt hệ thống sục khí để khuấy trộn và giảm một phần BOD.

Nước sau khi trung hòa được bơm luân phiên vào bể SBR. Bể SBR là khâu quan trọng nhất của nhà máy, được điều chỉnh tự động bằng chương trình trong tủ PLC. Quy trình xử lý của bể SBR (Sequency Batch Reactor) gồm 5 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: bơm nước vào bể
- Giai đoạn 2: khuấy trộn
- Giai đoạn 3: sục khí
- Giai đoạn 4: lắng
- Giai đoạn 5: xả nước

Sau khi xử lý sinh học, nước thải được đưa vào bể chứa và bơm lên hai bộ lọc tinh. Tại đây phần lớn các tạp chất lơ lửng, keo và vi khuẩn bị loại. Trên bề mặt lọc có thanh gạt, để tránh trường hợp tắc nghẽn trên các thành lỗ rỗng. Bùn cặn từ bể lọc tinh được đưa trở lại bể điều hoà. Nước thải sau khi xử lý được đưa qua bể tiếp xúc để khử trùng bằng clorine và được đưa ra ngoài theo hệ thống cống rãnh của khu chế xuất.

Độ ẩm của bùn dư từ bể SBR có độ ẩm cao từ 98% - 99,5%. Do đó bùn cần được nén lại ở bể nén bùn trọng lực để giảm độ ẩm xuống còn khoảng 95 - 96%. Nước tách bùn được đưa ngược trở lại bể điều hoà.

Máy làm khô cặn bằng lọc ép băng tải được sử dụng nhằm đưa độ ẩm của bùn về 15-25%. Sau khi được ép, bùn khô được xe chở bùn đưa đi thải bỏ.

Nếu nước thải đầu ra chưa đạt yêu cầu thì được đưa trở lại xử lý qua bể than hoạt tính. Bể lọc than hoạt tính có phạm vi hấp phụ rất mạnh, phần lớn các hợp chất hữu cơ hoà tan được giữ lại trên bề mặt, các phân tử phân cực nhẹ thường là các chất tạo ra mùi, vị của nước và các phân tử có trọng lượng tương đối lớn được giữ lại trên bề mặt lớp than hoạt tính.

Những ưu điểm chính của công nghệ xử lý này là: quá trình xử lý đơn giản, không cần bể lắng I và II, không cần hệ thống tuần hoàn bùn, vận hành tự động, giảm diện tích đất xây dựng và chi phí đầu tư, quá trình xử lý ổn định: khi sinh khối thích nghi với một khoảng rộng nồng độ chất nền và DO thì quá trình xử lý không bị ảnh hưởng bởi tải lượng BOD, có khả năng xử lý đạt tiêu chuẩn cao, một bể SBR xử lý nước thải đô thị điển hình có thể xử lý với đầu ra như sau: BOD ≤15mg/l, TSS ≤ 20mg/l, NH_3-N ≤ 2mg/l, nitơ tổng ≤ 10mg/l. Khi vận hành đúng các quy trình hiếu khí, thiếu khí và yếm khí thì hệ thống SBR có khả năng khử được các hợp chất chứa nitơ, phốt pho.

15.12.4. Khu chế xuất Tân Thuận

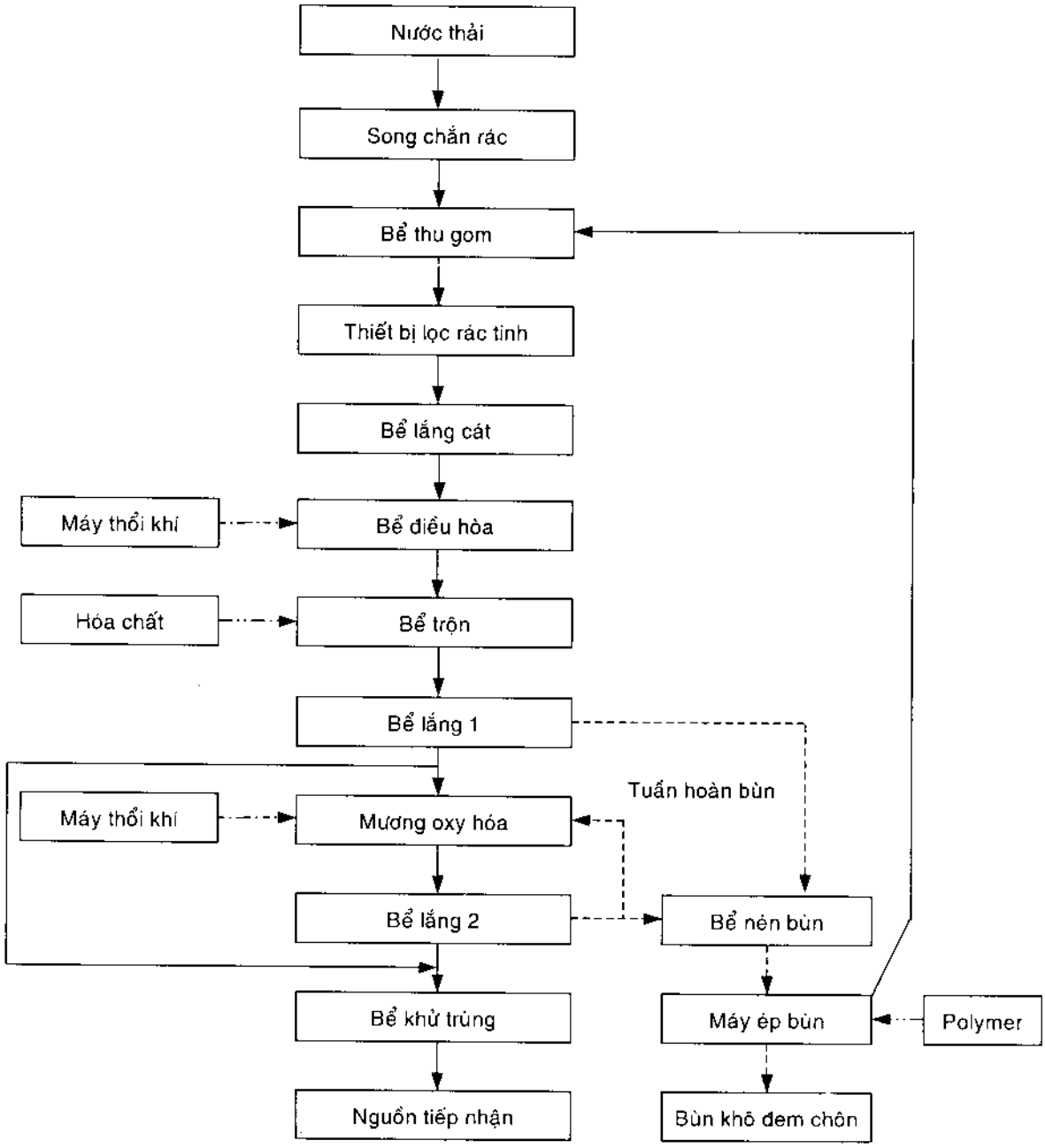
Trạm xử lý nước thải khu chế xuất Tân Thuận được thiết kế liên hợp gồm có 2 hệ thống xử lý là hệ thống xử lý sinh học và hệ thống xử lý hóa học. Hai hệ thống xử lý này có thể vận hành kết hợp hay tách ra vận hành riêng biệt. Công suất thiết kế của của nhà máy là 10.000 m^3/ngày.

Nước thải từ các nhà máy được thu gom về bể tiếp nhận và được bơm lên mương dẫn có đặt song chắn rác thô (10mm) và song chắn rác tinh (0,5mm). Sau đó nước thải đi vào bể lắng cát thổi khí nhằm loại cát ra khỏi nước thải. Từ đây, nước thải được đưa vào bể điều hòa nhằm điều hòa lưu lượng và nồng độ chất ô nhiễm bằng biện pháp sục khí.

Nước thải sau khi qua giai đoạn xử lý cơ học được đưa tiếp qua hệ thống xử lý hóa lý, hoặc xử lý sinh học, hoặc xử lý kết hợp hóa lý - sinh học hoặc sinh học - hóa lý tùy thuộc vào lưu lượng vào tính chất nước thải trong quá trình vận hành.

Hệ thống xử lý hóa lý bao gồm các công trình đơn vị: bể khuấy trộn, bể phản ứng và bể lắng hóa lý. Nước thải từ bể lắng cát được đưa vào bể khuấy trộn. Tại đây nước thải

được bổ sung chất keo tụ PAC và được điều chỉnh pH thích hợp cho quá trình keo tụ xảy ra và được khuấy trộn mạnh nhằm trộn đều nước thải và hóa chất. Sau đó, nước thải được dẫn qua bể phản ứng vách ngăn và được bổ sung polymer nhằm tăng cường khả năng hình thành các bông cặn kết tủa và tăng khả năng keo tụ. Nước thải sau khi đi qua bể phản ứng được đưa vào bể lắng nhằm tách bông cặn ra khỏi nước thải. Nước sau lắng được đưa vào bể thu nước trước khi được đưa vào bể khử trùng và thải ra nguồn tiếp nhận. Bùn được đưa vào hệ thống xử lý bùn.



Hình 15.18. Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải KCX Tân Thuận

Hệ thống xử lý sinh học bao gồm các công trình đơn vị là mương oxy hóa và bể lắng 2. Nước thải từ bể điều hòa được dẫn vào mương oxy hóa sử dụng bùn hoạt tính hiếu khí để xử lý chất ô nhiễm hữu cơ làm sạch nước thải. Trong mương oxy hóa được lắp đặt máy sục khí kiểu phun (jet ejector) nhằm tăng cường sự hòa trộn giữa nước thải và bùn hoạt tính, đồng thời định hướng dòng chảy theo mương dẫn. Nước thải sau khi qua mương oxy hóa được đưa vào 2 bể lắng 2 làm việc song song. Nước thải ra khỏi bể lắng được đưa vào bể gom trước khi qua bể tiếp xúc khử trùng và ra nguồn tiếp nhận. Bùn hoạt tính lắng ở bể lắng 2 một phần được tuần hoàn trở lại mương oxy hóa, còn lại được đưa về hệ thống xử lý bùn.

Hệ thống xử lý bùn bao gồm các công trình đơn vị: bể nén bùn và máy ép bùn. Bùn lắng từ bể lắng hóa lý và bể lắng 2 được đưa vào bể nén bùn. Tại đây bùn được cô đặc và được đưa lên máy ép bùn đóng bánh và vận chuyển đi chôn lấp. Phần nước tách bùn được đưa trở lại bể điều hòa.

Hai hệ thống xử lý hóa lý và xử lý sinh học có thể làm việc riêng biệt hay kết hợp làm việc nối tiếp. Trong trường hợp nước thải có hàm lượng độc tố kim loại nặng cao xử lý hóa lý được dùng trước để loại bỏ kim loại nặng trước khi cho qua xử lý sinh học để xử lý chất hữu cơ trong nước thải. Trong trường hợp nước thải đầu ra của xử lý sinh học không đạt yêu cầu thì xử lý hóa lý được sử dụng nối tiếp nhằm xử lý đạt tiêu chuẩn thải yêu cầu.

Công nghệ xử lý kết hợp giữa xử lý hóa lý và xử lý sinh học thích hợp cho việc xử lý nước thải tập trung của khu công nghiệp hay khu chế xuất vì nước thải tập trung có tính chất và thành phần phức tạp. Khi kết hợp giữa xử lý hóa lý và xử lý sinh học sẽ đảm bảo hiệu quả xử lý.

Phần C: XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN CÔNG NGHIỆP

Chương 16

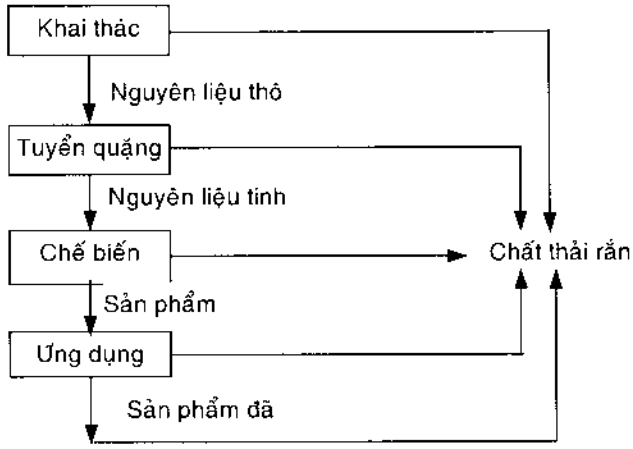
CÁC PHƯƠNG PHÁP QUẢN LÝ VÀ XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN CÔNG NGHIỆP

16.1. NGUỒN GỐC CHẤT THẢI RẮN

Chất thải rắn được hiểu là phần dư thừa ở dạng rắn được thải ra từ quá trình sản xuất hoặc sinh hoạt. Tuy nhiên, chất thải rắn rất đa dạng về thành phần và tính chất, được đặc trưng bởi giá trị sử dụng, có thể được tái sinh, tái sử dụng hoặc trở thành nguyên liệu cho các ngành công nghiệp khác, hoặc sản xuất các sản phẩm thứ cấp.

Sự tích luỹ khối lượng đáng kể phế thải trong nhiều ngành công nghiệp là do hạn chế về trình độ công nghệ và sử dụng lãng phí nguồn nguyên liệu. Quá trình vận chuyển và lưu trữ chất thải rắn là một quá trình tốn kém. Trong các nhà máy luyện kim, trạm nhiệt điện và sản xuất than, chi phí cho việc vận chuyển và lưu trữ chất thải rắn chiếm khoảng 8-30% giá thành sản xuất. Bên cạnh đó, mức độ tái sử dụng phế liệu là rất thấp: chỉ có 1/5 xỉ luyện kim màu, 10-12% phế thải xỉ tro và thạch cao photpho, 4% phế thải từ quá trình sản xuất than.

Nguồn gốc xuất hiện phế thải trong sản xuất vật liệu được mô tả trên hình 16.1.



Hình 16.1. *Nguồn gốc hình thành chất thải rắn*

Thành phần và tính chất của chất thải rắn công nghiệp rất đa dạng, phụ thuộc vào từng loại công nghệ sản xuất và từng ngành công nghiệp. Dưới đây là thành phần chất thải rắn của một số ngành công nghiệp đặc trưng tại TPHCM.

Bảng 16.1. Thành phần chất thải rắn một số ngành công nghiệp đặc trưng

Ngành công nghiệp	Thành phần chất thải rắn
Dệt nhuộm và may mặc	Xơ sợi, vải vụn, bùn nước thải dệt nhuộm, bao bì hóa chất...
Thuộc da	Lông, da, mỡ, bùn xử lý nước thải...
Giấy và bột giấy	Bột giấy, giấy vụn, bùn hoạt tính sau xử lý nước thải, lignin...
Hóa chất	
• Sản xuất axit sunfuaric	Cặn sau lọc, lắng, S nóng chảy, can nhựa, bao bì...
• $Al(OH)_3$	Bùn đỏ
• Thuốc trừ sâu, sát trùng	Bao bì, bùn cặn từ hệ thống xử lý nước thải...
Chế biến thực phẩm	
• Bột ngọt, mì ăn liền	Than hoạt tính, chất trợ lọc, bã thải hữu cơ...
• Chế biến thủy sản	Vỏ tôm, ghẹ, ruột cá, phế liệu thủy sản, bao bì,...
• Sữa	Bao bì: giấy, nilon, sắt lá...
• Hạt điều	Vỏ hạt điều
• Nước trái cây	Vỏ, hột trái cây...
• Đường	Mật rỉ đường, bã bùn có lẫn than hoạt tính...
• Thuốc lá	Bụi từ khâu cắt sợi, cắt điếu.
Chăn nuôi	Phân, xác gia súc, gia cầm, thức ăn rơi vãi.
Công nghiệp đúc và gia công kim loại	Phôi sắt vụn, xỉ kim loại ...
Điện tử	Bản mạch điện tử, xỉ hàn xì, bao bì...
Vật liệu xây dựng	Bao bì, gạch ngói vỡ, xà bần...
Chế biến gỗ	Gỗ vụn, mạt cưa, dăm bào...
Xăng dầu	Cặn từ các bồn chứa

16.2. QUẢN LÝ CHẤT THẢI RẮN CÔNG NGHIỆP

Quản lý chất thải rắn liên quan đến các vấn đề như quản lý hành chính, tài chính, luật lệ, quy hoạch và kỹ thuật. Hệ thống quản lý chất thải rắn có thể được xem như là một bộ phận chuyên môn liên quan đến (1) nguồn phát sinh, (2) lưu trữ và phân loại tại nguồn, (3) thu gom, (4) phân loại (5) tái chế, (6) vận chuyển và (7) xử lý hợp lý.

Sự chọn lựa kết hợp giữa công nghệ, kỹ thuật, và chương trình quản lý để đạt được mục đích quản lý chất thải được gọi là quản lý chất thải rắn tổng hợp (ISWM). Văn phòng bảo vệ môi trường của Mỹ (USEPA) đã đưa ra thứ bậc hành động ưu tiên trong việc thực hiện ISWM là: giảm thiểu tại nguồn, tái chế, đốt chất thải và thải bỏ an toàn. Quản lý chất thải rắn công nghiệp được thực hiện theo thứ bậc ưu tiên như sau:

- Tránh thải bỏ.
- Giảm thiểu rác thải.
- Tái sử dụng.

- Tái chế.
- Tái tạo năng lượng.
- Xử lý.
- Thải bỏ an toàn

16.2.1. Thu gom

Các xí nghiệp phải có biện pháp thu gom triệt để chất thải rắn sinh ra trong sản xuất và phải có dụng cụ bảo quản phù hợp, phụ thuộc tính chất vật lý và hóa học của chất thải, nhằm hạn chế ảnh hưởng của chúng đối với môi trường xung quanh. Số lượng và thể tích của dụng cụ bảo quản phải được tính theo thời gian lưu trữ.

16.2.2. Vận chuyển

Việc vận chuyển chất thải rắn công nghiệp phải được tổ chức chặt chẽ với sự giám sát của các cơ quan bảo vệ môi trường và sự bảo đảm của cơ quan vận chuyển nhằm hạn chế ảnh hưởng đối với môi trường trên đường vận chuyển. Chu kì vận chuyển sẽ được quy hoạch bởi đơn vị vận chuyển để cực tiểu hoá chi phí và đồng thời, không gây cản trở cho sản xuất.

16.2.3. Lưu trữ

Chất thải rắn công nghiệp phải được lưu trữ ở nơi cách li, tránh khả năng phát tán vào môi trường do mưa gió hoặc thẩm thấu. Chất thải rắn được phân loại và lưu trữ nhằm mục đích chuẩn bị cho giai đoạn tái sử dụng hoặc tiêu hủy tiếp theo.

Các đơn vị thu gom vận chuyển và lưu trữ chất thải rắn công nghiệp đều phải có giấy phép hoạt động và được giám sát bởi các cơ quan quản lý môi trường.

16.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ TỔNG QUÁT

Chất thải rắn phụ thuộc vào thành phần và tính chất có thể được xử lý bằng các phương pháp như sau:

16.3.1. Xử lý chất thải rắn bằng phương pháp cơ học

16.3.1.1. Giảm kích thước

Phương pháp này được sử dụng nhằm mục đích giảm kích thước các thành phần trong rác thải. Sau khi giảm kích thước chất thải rắn có thể sử dụng trực tiếp như là lớp phủ trên mặt đất, làm phân compost hoặc sử dụng cho các hoạt động tái sinh, tái chế. Tùy thuộc vào hình dạng, đặc tính chất thải, và tiêu chuẩn đòi hỏi thiết kế những thiết bị cho phù hợp.

Các thiết bị thường sử dụng là búa đập rất có hiệu quả khi các vật liệu có đặc tính giòn dễ gãy; kéo cắt dùng để làm giảm kích thước của các vật liệu mềm hơn so với dùng búa đập, máy nghiền có ưu điểm là di chuyển dễ dàng được sử dụng cho nhiều loại khác nhau như các nhánh cây, chất thải rắn từ quá trình xây dựng.

16.3.1.2. Phân loại theo kích thước

Phân loại theo kích thước hay sàng lọc là một quá trình phân loại các chất thải có kích thước khác nhau thành 2 hay nhiều loại có cùng kích thước nhờ các sàng có kích thước khác nhau. Quá trình phân loại có thể thực hiện khi vật liệu còn ướt hoặc khô, thông thường quá trình phân loại gắn liền với các công đoạn chế biến chất thải tiếp theo. Các sàng lọc được sử dụng trước và sau khi nghiền rác. Đôi khi các loại sàng lọc cũng được sử dụng trong quá trình chế biến các sản phẩm phân compost, mục đích là tăng tính đồng nhất của sản phẩm.

Các thiết bị thường được sử dụng nhiều nhất là các loại sàng rung và sàng có dạng trống quay. Loại sàng rung được sử dụng khi các vật liệu tương đối khô như kim loại và thủy tinh. Loại sàng trống quay dùng để tách rời các loại giấy cacton và giấy vụn, đồng thời bảo vệ được tác hại máy nghiền do các vật liệu có kích thước lớn.

16.3.1.3. Phân loại theo khối lượng

Đây là một kỹ thuật được sử dụng rất rộng rãi dùng để phân loại các vật liệu có khối lượng riêng khác nhau. Phương pháp này được sử dụng để tách rời các loại vật liệu từ quá trình tách nghiền thành 2 loại khác nhau: dạng có khối lượng riêng nhẹ như giấy, nhựa, các chất hữu cơ và dạng có khối lượng riêng nặng như kim loại, gỗ và các loại vật liệu vô cơ có khối lượng riêng tương đối nặng.

Kỹ thuật phân loại được sử dụng rộng rãi nhất là dựa vào dòng khí chuyển động. Nguyên tắc của phương pháp này là dòng không khí đi từ dưới lên trên và các vật liệu nhẹ sẽ được tách rời khỏi các vật liệu nặng hơn.

16.3.1.4. Phân loại theo điện trường và từ tính

Kỹ thuật phân loại bằng điện trường và từ tính dựa vào tính chất nhiễm điện và từ khác nhau của các loại vật liệu có trong thành phần chất thải rắn. Phương pháp phân loại bằng điện trường được sử dụng phổ biến để tách riêng các kim loại màu và kim loại đen. Phương pháp tách bằng tĩnh điện được áp dụng để tách ly nhựa và giấy dựa vào sự khác nhau về sự tích điện bề mặt của 2 loại vật liệu này.

16.3.1.5. Nén chất thải rắn

Phương pháp nén chất thải rắn được sử dụng với mục đích là gia tăng khối lượng riêng của các loại vật liệu và do đó việc lưu trữ và vận chuyển sẽ có hiệu quả hơn. Các kỹ thuật hiện đang áp dụng để nén chất thải là đóng kiện, đóng gói hay ép thành dạng viên.

16.3.2. Xử lý chất thải rắn bằng phương pháp nhiệt

16.3.2.1. Hệ thống thiêu đốt

Quá trình đốt là quá trình biến đổi chất thải rắn dưới tác dụng của nhiệt và là quá trình oxy hóa hóa học. Bằng cách đốt chất thải, ta có thể giảm thể tích của nó đến 80 - 90%.

Nhiệt độ buồng đốt phải cao hơn 800°C. Sản phẩm cuối cùng là hỗn hợp khí NO_x, CO_2, hơi nước, tro có nhiệt độ cao. Năng lượng có thể thu hồi từ quá trình trao đổi nhiệt với khí sinh ra có nhiệt độ cao. Lò đốt thùng quay được sử dụng để xử lý các loại chất thải nguy hại ở dạng rắn, cặn, bùn và cũng có thể ở dạng lỏng. Thùng quay hoạt động ở nhiệt độ khoảng 1100°C.

Sử dụng chất thải nguy hại làm nhiên liệu: đây là phương pháp tiêu hủy chất thải bằng cách đốt cùng với nhiên liệu thông thường khác để tận dụng nhiệt cho nồi hơi, lò nung, lò luyện kim, lò nấu thủy tinh. Lượng chất thải bổ sung vào lò đốt có thể chiếm 12 - 25% tổng lượng nhiên liệu.

Để hạn chế bụi phát sinh do đốt chất thải người ta thường áp dụng công nghệ đốt nhiệt phân. Nguyên lý quá trình đốt nhiệt phân gồm 2 giai đoạn.

Giai đoạn 1: quá trình khí hóa: chất thải được gia nhiệt để tách các thành phần dễ bay hơi như khí cháy, hơi nước... ra khỏi thành phần không hóa hơi và tro.

Giai đoạn 2: các thành phần bay hơi được đốt ở điều kiện phù hợp để tiêu hủy hết các cấu tử nguy hại.

16.3.2.2. Hệ thống nhiệt phân

Nhiệt phân là quá trình phân hủy hay biến đổi hóa học chất thải rắn do nung nóng trong điều kiện không có sự tham gia của oxy và tạo ra sản phẩm cuối cùng là các sản phẩm ở dạng rắn, lỏng, và khí.

Nhiệt phân bằng hồ quang - plasma: thực hiện quá trình đốt ở nhiệt độ cao (có thể đến 10.000°C) để tiêu hủy chất thải có tính độc cực mạnh. Sản phẩm là H_2 và CO, các khí axít và tro.

16.3.2.3. Hệ thống hóa hơi thành khí (khí hoá)

Một cách tổng quát, quá trình hóa hơi thành khí là quá trình đốt các loại vật liệu trong điều kiện thiếu oxy. Mặc dù phương pháp này đã được phát hiện vào thế kỷ XIX nhưng việc áp dụng chỉ thực hiện thời gian gần đây đối với xử lý chất thải rắn. Kỹ thuật hóa hơi thành khí là một kỹ thuật được áp dụng với mục đích là làm giảm thể tích chất thải và thu hồi năng lượng.

16.3.3. Xử lý chất thải rắn bằng phương pháp chuyển hoá sinh học

Chất thải rắn hữu cơ thường có khả năng phân hủy bởi các vi sinh vật, áp dụng tính chất này chất thải có thể được xử lý theo nguyên lý sau:

16.3.3.1. Quá trình ủ phân hiếu khí

Là một quá trình biến đổi sinh học được sử dụng rất rộng rãi với mục đích biến đổi các chất thải rắn hữu cơ thành các chất vô cơ (quá trình khoáng hóa) dưới tác dụng của vi sinh vật, sản phẩm tạo thành ở dạng mùn và được gọi là phân compost.

16.3.3.2. Quá trình phân hủy kỵ khí

Là quá trình biến đổi sinh học được sử dụng để phân hủy các chất thải có hàm lượng chất rắn hữu cơ từ 4 - 8% dưới tác dụng của các vi sinh vật trong điều kiện yếm khí. Quá trình phân hủy lên men kỵ khí được áp dụng rộng rãi nhằm tạo ra sản phẩm khí metan từ các chất thải của con người, động vật, các sản phẩm thừa từ nông nghiệp, công nghiệp thực phẩm và từ thành phần hữu cơ trong rác thải đô thị.

16.3.3.3. Phân hủy các chất vô cơ

Ngoài các chất hữu cơ, một số vi sinh vật có khả năng chuyển các hợp chất vô cơ không tan sang trạng thái tan trong những điều kiện xác định. Phương pháp này được gọi là phương pháp trích bằng vi khuẩn, nghĩa là ứng dụng quá trình tách có chọn lọc một số nguyên tố hóa học từ các hợp chất đa cấu tử trong nước bởi các vi sinh vật.

Các vi sinh vật được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp là vi khuẩn sắt (oxi hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} cũng như các sunfua vô cơ thành sunphat), và vi khuẩn lưu huỳnh. Nguồn năng lượng duy nhất cho quá trình sống của các vi sinh vật này là phản ứng oxi hóa các hợp chất vô cơ kim loại và nguyên tố lưu huỳnh.

Vi khuẩn sắt có khả năng oxi hóa sunfua kim loại, chuyển chúng thành sunphat một cách trực tiếp hoặc gián tiếp:

$$2FeSO_4 + \frac{1}{2}O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{vi khuẩn}} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + MeS \rightarrow MeSO_4 + 2\,FeSO_4 + S$$

Vi khuẩn sắt cũng được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp để trích đồng từ phế thải và quặng nghèo. Để tiến hành quá trình trích, người ta sử dụng dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ và H_2SO_4 với sự hiện diện của $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$ và vi khuẩn sắt:

$$2Fe_2(SO_4)_3 + 2CuS + 2H_2O + 3O_2 \rightarrow 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + 2H_2SO_4$$

Trên thế giới, phương pháp trích bằng vi khuẩn đã được áp dụng rộng rãi để thu hồi U, Zn, Mn, As, Co từ các quặng mỏ... Các nhà khoa học cũng đang tìm kiếm các vi sinh vật khác có khả năng tách được nhiều chất hữu dụng hơn. Phương pháp trích bằng vi khuẩn có nhiều triển vọng vì nó cho phép giảm đáng kể giá thành sản xuất các nguyên tố quý hiếm và mở rộng nguồn tài nguyên, bảo đảm tính khả thi của việc sử dụng hoàn toàn các nguyên liệu vô cơ.

16.3.4. Quá trình chuyển hóa hóa học

Chất thải rắn thực chất là một loại nguyên liệu sản xuất - nguyên liệu không sạch chứa nhiều tạp chất - và cũng được xem như một loại quặng mỏ nhân tạo. Do đó, người ta thường bổ sung thêm tác chất để phản ứng hóa học với cấu tử mục tiêu, chuyển chúng thành các chất mới có ích. Đó chính là bản chất của việc áp dụng phương pháp hóa học

trong xử lý chất thải rắn công nghiệp. Phương pháp hóa học được áp dụng rất rộng rãi vì phù hợp với nhiều loại chất vô cơ cũng như hữu cơ.

Quá trình chuyển hóa hóa học bao gồm hàng loạt các phản ứng thủy phân được sử dụng để tái sinh các hợp chất như là glucose và một loạt các phản ứng khác dùng để tái sinh dầu tổng hợp, khí và acetate cellulose. Kỹ thuật xử lý chất thải rắn bằng phương pháp hóa học phổ biến nhất là phản ứng thủy phân cellulose dưới tác dụng của axít và quá trình biến đổi metan thành metanol.

Phản ứng thủy phân axít: Cellulose hình thành do sự liên kết của hơn 3000 đơn vị phân tử glucose, cellulose có đặc điểm là hòa tan trong nước và các dung môi hữu cơ nhưng hầu như không bị phân hủy bởi tế bào. Nếu cellulose được phân hủy thì glucose sẽ được tái sinh. Quá trình thực hiện bằng phản ứng hóa học cơ bản như sau:

$$(C_6H_{10}O_5)_n + n\,H_2O \xrightarrow{acid} n\,C_6H_{12}O_6$$

cellulose glucose

Đường glucose được trích ly từ cellulose có thể được biến đổi bằng các phản ứng sinh học và hóa học tạo thành sản phẩm là rượu và các hóa chất công nghiệp.

Sản xuất metanol từ metan: Metan được hình thành do quá trình phân hủy yếm khí của các chất thải rắn hữu cơ có thể được biến đổi thành metanol. Quá trình biến đổi được thực hiện bằng 2 phản ứng sau:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{\text{Xúc tác}} CO + 3H_2$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow{\text{Xúc tác}} CH_3OH$$

Thuận lợi của việc sản xuất metanol từ khí mêtan trong biogas là có thể lưu trữ và vận chuyển metanol dễ dàng hơn là việc chuyển khí mêtan.

16.3.5. Chôn lấp chất thải rắn

Phương pháp thải bỏ chất thải rắn một cách an toàn và có tính khả thi cao trong một thời gian dài là một yếu tố quan trọng trong chương trình quản lý chất thải rắn tổng hợp. Chất thải rắn được thải bỏ là thành phần không thể tái chế được, đó là phần chất thải còn lại sau khi phân loại thu hồi, các vật liệu có thể tái chế được, hoặc phần không hoai được trong ủ phân hữu cơ, hoặc tro còn lại sau khi đốt ...

Bãi chôn lấp chất thải rắn là một diện tích hoặc một khu đất được quy hoạch, được lựa chọn xây dựng để chôn lấp chất thải rắn nhằm giảm tối đa các tiêu cực của bãi chôn lấp tới môi trường. Bãi chôn lấp bao gồm các ô chôn lấp chất thải, vùng đệm và các công trình phụ trợ khác nhau như trạm xử lý nước thải, khí thải, cung cấp điện, nước và văn phòng điều hành. Bãi chôn lấp chất thải tùy theo loại chất thải tiếp nhận được chia ra làm:

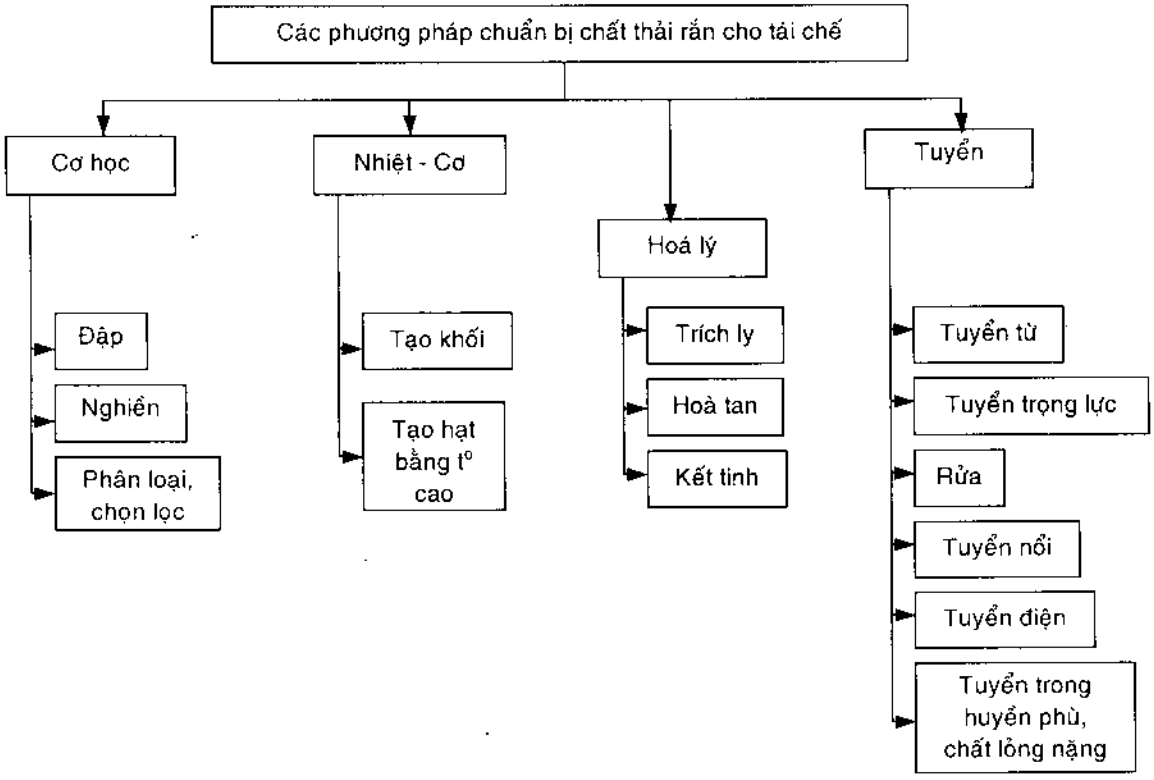
- BCL chất thải đô thị (tiếp nhận chất thải sinh hoạt và chất thải công nghiệp không nguy hại).

- BCL chất thải nguy hại (tiếp nhận chất thải có tính độc hại đặc biệt).

- BCL chất thải chỉ định (chỉ tiếp nhận loại chất thải được phép: bùn cống rãnh, xà bần...).

16.3.6. Chuẩn bị chất thải rắn cho quá trình tái chế

Việc tái sử dụng chất thải rắn thường yêu cầu phân loại chúng thành các cấu tử tương đối đồng nhất về kích thước, thành phần ... kết hợp với quá trình tách vật liệu bằng các phương pháp hoá lý, hoặc tạo cho chúng một dạng xác định nào đó, nhằm bảo đảm khả năng tận dụng phế thải như một nguồn tài nguyên thứ cấp. Tập hợp tất cả các phương pháp chuẩn bị chất thải rắn cho các quá trình chế biến, phổ biến nhất được trình bày trên hình 16.2.



Hình 16.2. *Các phương pháp chuẩn bị chất thải rắn cho tái chế*

16.3.6.1. Phương pháp cơ học

1. Đập: Cường độ và hiệu quả của đa số các quá trình khuếch tán hóa học và sinh hóa tăng theo độ giảm kích thước hạt vật liệu. Do vậy, thông thường chất thải rắn phải qua công đoạn giảm kích thước hạt, tiếp theo mới đến quá trình phân loại và chọn lọc.

Phương pháp đập được sử dụng để thu sản phẩm có độ lớn chủ yếu lớn hơn 5mm, được áp dụng rộng rãi trong chế biến chất thải của bóc đá phủ trong xử lý trần quặng mỏ; xỉ của nhà máy luyện kim; các đồ dùng kĩ thuật bằng nhựa đã qua quá trình sử dụng; phế thải muối mỏ và thạch cao photpho; gỗ, nhựa, vật liệu xây dựng và nhiều loại vật liệu khác.

Các chỉ số công nghệ cơ bản của đập là mức độ đập và năng lượng đập.

Mức độ đập: $$i = \frac{D_{max}}{d_{max}} = \frac{D_{tb}}{d_{tb}} \quad (16.1)$$

D_{max} và d_{max} - đường kính tối đa của hạt vật liệu trước và sau đập

D_{tb} và d_{tb} - đường kính trung bình của hạt vật liệu ban đầu và sản phẩm.

Các kích thước D_{max} và d_{max} xác định giai đoạn đập thô, trung bình và nhuyễn.

Đập	Thô	Trung bình	Nhuyễn
D_{max}, mm	1200 - 500	350 - 100	100 - 40
d_{max}, mm	350 - 100	100 - 40	30 - 5

Chi phí năng lượng riêng phần (kWh cho 1 tấn vật liệu) là:

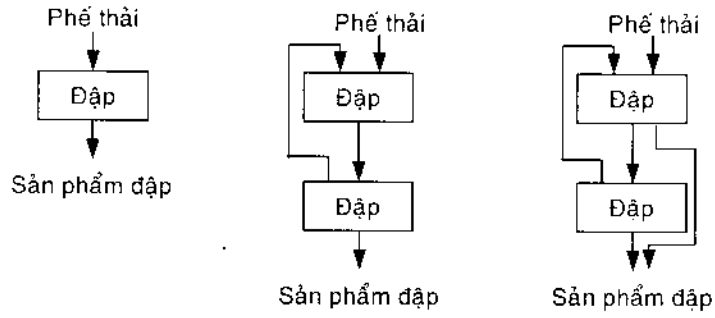
$$E = \frac{N}{Q} \quad (16.2)$$

Ở đây: N - công suất động cơ máy đập, kW

Q - năng suất máy đập, T/h

Giá trị E phụ thuộc mức độ đập và tính chất cơ lý của vật liệu.

Công nghệ đập có thể được tổ chức với việc áp dụng hoặc chu kỳ hở (vật liệu cần đập chỉ qua máy đập 1 lần), hoặc chu kì kín với sàng, sản phẩm trên lưới sẽ quay trở lại máy đập. Một số sơ đồ đập đơn giản được trình bày trên hình 16.3.



Hình 16.3. *Một số sơ đồ đập đơn giản*

2. *Nghiền:* Phương pháp nghiền được sử dụng khi cần thu các phân đoạn có độ lớn nhỏ hơn 5mm. Quá trình nghiền được phổ biến rộng rãi trong công nghệ tái sử dụng chất thải của khai thác quặng mỏ, phế liệu xây dựng, xỉ của luyện kim và nhiên liệu, phế thải của tuyển than, phế thải nhựa, quặng pirit thiêu kết và hàng loạt tài nguyên thứ cấp khác.

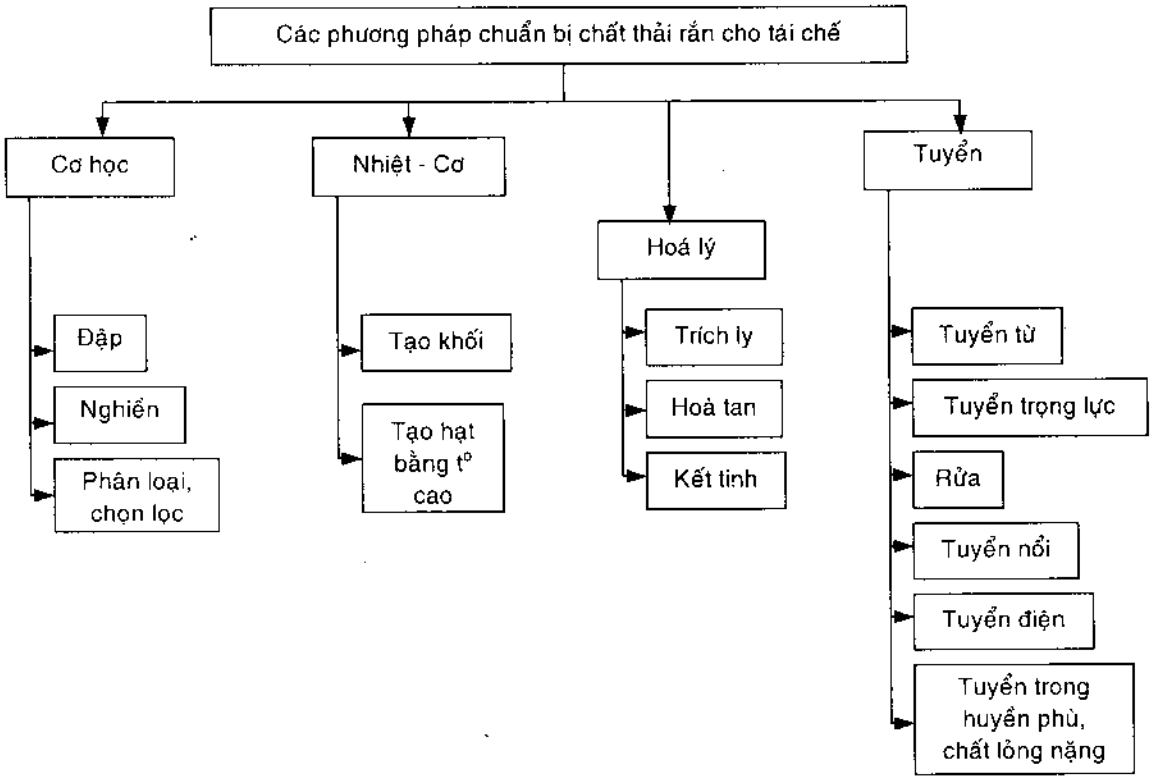
Các máy nghiền phổ biến là máy nghiền thanh, nghiền bi và nghiền dao. Quá trình nghiền một số phế liệu nhựa và cao su phải được tiến hành ở nhiệt độ thấp.

3. *Phân loại và chọn lọc:* Các quá trình này được ứng dụng để phân chia phế thải thành phân đoạn theo độ lớn khác nhau, bao gồm: sàng và phân chia dưới tác dụng của lực quán tính - trọng lực và li tâm - trọng lực. Sàng là quá trình phân loại thành lớp theo độ lớn các hạt có kích thước khác nhau bằng cách dịch chuyển chúng trên bề mặt có lỗ.

Để phân riêng vật liệu rắn dạng bùn, người ta sử dụng xiclon nước, thiết bị lắng li tâm...

16.3.6. Chuẩn bị chất thải rắn cho quá trình tái chế

Việc tái sử dụng chất thải rắn thường yêu cầu phân loại chúng thành các cấu tử tương đối đồng nhất về kích thước, thành phần ... kết hợp với quá trình tách vật liệu bằng các phương pháp hoá lý, hoặc tạo cho chúng một dạng xác định nào đó, nhằm bảo đảm khả năng tận dụng phế thải như một nguồn tài nguyên thứ cấp. Tập hợp tất cả các phương pháp chuẩn bị chất thải rắn cho các quá trình chế biến, phổ biến nhất được trình bày trên hình 16.2.



Hình 16.2. *Các phương pháp chuẩn bị chất thải rắn cho tái chế*

16.3.6.1. Phương pháp cơ học

1. Đập: Cường độ và hiệu quả của đa số các quá trình khuếch tán hóa học và sinh hóa tăng theo độ giảm kích thước hạt vật liệu. Do vậy, thông thường chất thải rắn phải qua công đoạn giảm kích thước hạt, tiếp theo mới đến quá trình phân loại và chọn lọc.

Phương pháp đập được sử dụng để thu sản phẩm có độ lớn chủ yếu lớn hơn 5mm, được áp dụng rộng rãi trong chế biến chất thải của bóc đá phủ trong xử lý trần quặng mỏ; xỉ của nhà máy luyện kim; các đồ dùng kĩ thuật bằng nhựa đã qua quá trình sử dụng; phế thải muối mỏ và thạch cao photpho; gỗ, nhựa, vật liệu xây dựng và nhiều loại vật liệu khác.

Các chỉ số công nghệ cơ bản của đập là mức độ đập và năng lượng đập.

16.3.6.2. Phương pháp nhiệt - cơ

1. Tạo hạt bằng nhiệt độ cao: Phương pháp này được ứng dụng để chế biến bụi, gỉ sắt, xỉ, dặm nguyên liệu quặng trong luyện kim, quặng thiêu kết pirit và các phế liệu phân tán chứa sắt.

Quá trình tạo hạt được tiến hành bằng cách đốt vật liệu trực tiếp với nhiên liệu rắn trong lò ở nhiệt độ khoảng 1.100 - 1.600°C. Sau đó, sản phẩm thiêu kết được đập đến 100 - 150mm, qua sàng và làm nguội. Phân đoạn dưới 8mm, chiếm 30-35%, được quay trở lại lò.

2. Tạo khối: Tạo khối là các quá trình tạo hạt, đóng viên, đóng khối và tạo khối ở nhiệt độ cao. Chúng được sử dụng để chế biến thành vật liệu xây dựng từ phế thải của khai thác quặng mỏ; phần sót lại của tuyển than; tro của trạm nhiệt điện; quá trình tận dụng thạch cao photpho trong nông nghiệp và công nghiệp xi măng; công đoạn chuẩn bị làm nóng chảy phế thải có độ phân tán cao của kim loại màu và đen ...

Tạo hạt và đóng viên có thể được thực hiện bằng cách cán vật liệu bột, ép, cho các hạt tiếp xúc với nhau trong dòng xoáy rối, trong lớp tầng sôi, trong lớp tầng rung hoặc dưới tác dụng của các tác động cơ học khác.

Sự đóng khối vật liệu phân tán được tiến hành với áp suất lớn hơn 80 MPa khi không có chất liên kết, còn có chất liên kết thì áp suất nén khoảng 15 - 25 MPa.

16.3.6.3. Phương pháp tuyển chất thải

Trong thực tế, tái sinh chất thải rắn công nghiệp (đặc biệt là của công nghiệp khoáng sản, chứa kim loại màu và đen, các chi tiết phế thải, thiết bị điện đài, đồ dùng kim loại và hợp kim, tro nhiên liệu, hỗn hợp chất dẻo, xỉ luyện kim màu), người ta sử dụng các phương pháp tuyển vật liệu khác nhau như: tuyển trọng lực, tuyển từ, tuyển điện, tuyển nổi và một số phương pháp tuyển đặc biệt khác.

1. Tuyển trọng lực: Phương pháp này dựa trên sự khác nhau của vận tốc lắng trong môi trường lỏng (hay khí) của các hạt có kích thước và khối lượng riêng khác nhau. Đó là các quá trình tuyển sàng (đãi), tuyển trong huyền phù nặng, trong dòng dịch chuyển theo bề mặt nghiêng và rửa.

Đãi là quá trình phân chia hạt khoáng sản theo khối lượng riêng dưới tác dụng tia nước thay đổi theo hướng thẳng đứng, đi qua máy đãi có lưới. Đãi thường áp dụng cho vật liệu đã khử xỉ sơ bộ có độ lớn tối ưu: 0,5-100 mm đối với vật liệu không quặng và 0,2-40mm đối với vật liệu quặng mỏ.

Khi đãi vật liệu lớn, lớp nằm trên lưới có chiều dày 5-10 lần đường kính hạt lớn nhất của nhập liệu, được gọi là lớp lót. Khi đãi vật liệu nhuyễn (3-5mm), trên lưới người ta xếp lớp lót nhân tạo từ các hạt vật liệu lớn, nặng có kích thước lớn hơn 3-4 lần kích thước hạt nhập liệu lớn nhất. Trong quá trình đãi, vật liệu được phân lớp: lớp dưới tập trung các hạt nặng, lớp trên cùng - hạt nhẹ, nhuyễn. Các lớp này được lấy ra riêng biệt.

2. Rửa: Để phá vỡ và loại đất sét, cát và các chất khoáng khác cũng như các tạp chất hữu cơ trong phế thải, người ta thường sử dụng quá trình rửa. Tác nhân rửa thường là nước (có thể thêm chất hoạt động bề mặt), hơi nước quá nhiệt và các dung môi khác nhau.

3. Tuyển nổi: Trong thực tế chế biến các dạng phế liệu riêng biệt (như xỉ luyện kim...), người ta áp dụng phương pháp tuyển nổi. Độ lớn của vật liệu được tuyển không lớn hơn 0,5 mm.

4. Tuyển từ: Tuyển từ được áp dụng để tách các cấu tử có từ tính khác nhau. Các chất có khả năng nhiễm từ mạnh là $FeO.Fe_2O_3$, Fe_2O_3, $Fe_{x-1}S_x$... Các oxit, hydroxit và cacbonat sắt, mangan, crom và kim loại quý là vật liệu nhiễm từ yếu. Còn các khoáng chất như thạch anh fenspat, canxit $CaCO_3$ không bị nhiễm từ. Vật liệu nhiễm từ yếu được tuyển trong từ trường mạnh cường độ đến 800-1600 kA/m, còn vật liệu nhiễm từ mạnh - trong từ trường yếu 70-160 kA/m.

Để phân riêng bằng từ trường, vật liệu phải qua xử lý sơ bộ bằng đập, nghiền, sàng khử bùn, nung ủ từ...). Người ta thường tuyển từ khô đối với các vật liệu có độ lớn 3-50mm, và tuyển từ ướt cho hạt nhỏ hơn 3 mm.

5. Tuyển điện: Tuyển điện dựa trên sự khác nhau của tính dẫn điện của vật liệu được phân riêng. Theo tính dẫn điện, vật liệu được chia thành dẫn điện, bán dẫn, điện môi. Khi tiếp xúc, bề mặt của điện cực kim loại tích điện sẽ truyền điện tích cho vật liệu: các hạt dẫn điện được tích điện nhiều nhất sẽ đẩy xa khỏi điện cực, còn các hạt điện môi giữ nguyên quỹ đạo của mình.

6. Tuyển trong huyền phù và chất lỏng nặng: Quá trình này là sự phân chia vật liệu theo khối lượng riêng trong trường lực hấp dẫn, li tâm trong huyền phù hoặc chất lỏng có khối lượng riêng có giá trị thuộc khoảng các hạt cần phân chia. Huyền phù nặng là các hạt khoáng sản nặng hoặc hợp kim từ có độ phân tán cao, lơ lửng trong nước - gọi chung là chất làm nặng, thường là hợp kim sắt - silic, pirit, FeS_2, pirotin $Fe_{x-1}S_x$, Fe_3O_4, quặng sắt đỏ Fe_2O_3 và các vật liệu khác có độ lớn đến 0,16 mm. Các chất lỏng nặng được dùng là dung dịch $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $PbCl_2$...

Khối lượng riêng của huyền phù được tính theo công thức

$$\sigma_c = C\,(\sigma_y - 1) + 1,\ g/cm^3 \qquad (16.3)$$

Ở đây: C- nồng độ thể tích của chất làm nặng, phần đơn vị,

σ_y- khối lượng riêng của chất làm nặng, g/cm^3.

Khối lượng của chất làm nặng trong thể tích huyền phù V là:

$$m_y = V.\sigma_y \frac{(\sigma_c - 1)}{(\sigma_y - 1)},\ kg \qquad (16.4)$$

Ở đây: V- thể tích huyền phù, m^3

Để giữ tính ổn định của huyền phù, người ta cho thêm đất sét (≈ 3% khối lượng chất làm nặng), hoặc dùng hỗn hợp bột các chất làm nặng có khối lượng riêng khác nhau.

Các thiết bị sử dụng phổ biến là thiết bị phân riêng dạng trống, chóp, bậc thang và xiclon nước.

Năng suất của máy phân li dạng trống (T/h) theo sản phẩm nhẹ được xác định theo công thức:

$$Q = \frac{1}{\gamma D^{0,5} h^{1,5} v \sigma_l} \qquad (16.5)$$

Ở đây: γ - đầu ra của sản phẩm nhẹ, phần đơn vị

D - đường kính trống, m

h - chiều cao dòng chảy, h = (1,2 - 1,5) lần đường kính của hạt lớn nhất, m

v - vận tốc dòng huyền phù ở đầu ra của máy phân li, v = 0,3 - 0,5 m/s

σ_l - khối lượng riêng đổ đống của sản phẩm nhẹ, kg/m^3.

Năng suất của máy phân riêng dạng chóp theo nhập liệu, T/h

$$Q = qS \qquad (16.6)$$

Ở đây: q- tải trọng riêng trên 1 đơn vị diện tích vùng làm việc của máy, T/m^2 h

S- diện tích vùng hoạt động, m^2

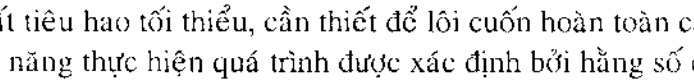
16.3.6.4. Phương pháp hóa lý

Nhiều quá trình tận dụng chất thải rắn trong công nghiệp, nhất là các phế thải vô cơ, dựa trên việc áp dụng các phương pháp trích li, hòa tan và kết tinh vật liệu.

1. Trích li: Phương pháp này được áp dụng rộng rãi trong thực tế chế biến phế thải của công nghiệp khai thác mỏ, một số xỉ của công nghiệp luyện kim, quặng pirit thiêu kết, các nguyên liệu thứ cấp của ngành gỗ... Bản chất của phương pháp này là dựa trên sự hòa tan có chọn lọc các cấu tử trong chất lỏng.

Phụ thuộc vào tính chất của quá trình hóa lý diễn ra khi trích, người ta chia ra trích li làm hai loại: trích li hòa tan đơn giản (cấu tử chính được lôi cuốn vào dung dịch trong thành phần đã có trong vật liệu ban đầu) và trích li với phản ứng hóa học (cấu tử mục tiêu ở trong vật liệu ban đầu khó hòa tan sẽ chuyển thành dạng dễ tan).

Lượng tác chất tiêu hao tối thiểu, cần thiết để lôi cuốn hoàn toàn cấu tử mục tiêu vào dung dịch, và khả năng thực hiện quá trình được xác định bởi hằng số cân bằng của phản ứng K_c. Ví dụ, đối với trường hợp trích:



$$AB_R + 2CD_{dd} \rightleftharpoons C_2B_{dd} + AD_{2R}$$

Hằng số nồng độ cân bằng K_c được biểu diễn như sau:

$$K_c = \frac{[C_2B]_{cb}}{[CD]_{cb}^{\ 2}} \qquad (16.7)$$

Khi đạt cân bằng, nồng độ tác chất CD không tiêu hao còn lại trong dung dịch được tính theo công thức sau:

$$[CD]_{cb} = \frac{\sqrt{[C_2B]_{cb}}}{\sqrt{K_c}} \quad (16.8)$$

Như vậy, lượng tác chất CD cần thiết dư trên 1 mol cấu tử AB được trích phải bằng:

$$[CD_{du}] = \frac{1}{\sqrt{K_c}} \quad (16.9)$$

Còn tổng lượng tác chất tiêu hao phải là: $2 + \frac{1}{K_c}$

Giá trị hằng số cân bằng được tìm trong tài liệu tra cứu, tính theo các đại lượng của hàm nhiệt động học của phản ứng, theo các giá trị thế điện hóa cũng như được xác định bằng thực nghiệm.

Vận tốc trích thường thay đổi theo diễn biến quá trình và phụ thuộc nồng độ tác chất, nhiệt độ, cường độ khuấy trộn, diện tích bề mặt pha rắn và các yếu tố khác. Dạng tổng quát của phương trình vận tốc là:

$$\frac{dG}{d\tau} = -jS \quad (16.10)$$

Ở đây: G - lượng chất cần trích trong pha rắn, kg

j - lượng chất cần trích chuyển vào dung dịch trong 1 đơn vị thời gian, trên 1 đơn vị bề mặt pha rắn, kg/ m^2.s

S - bề mặt tương tác của các pha, m^2

Nếu quá trình trích tương ứng với sự hòa tan và phản ứng trao đổi diễn ra với sự tạo thành pha rắn mới: $aA_{(r)} + bB_{(d)} \rightleftharpoons cC_R + dD_{dd}$ thì nó bao gồm sự khuếch tán tác chất đến bề mặt pha rắn qua lớp phim lỏng, khuếch tán tác chất qua lớp sản phẩm rắn hoặc lớp vật liệu trơ, phản ứng hóa học trên bề mặt chất trích, khuếch tán chất tan từ bề mặt phản ứng qua lớp rắn và lớp phim lỏng. Khi đó dòng chất trích có dạng:

$$j = \frac{\left(C_0 - \frac{1}{K_c}C'_0\right)}{\left(\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{k} + \frac{1}{K_c} + \frac{d}{b}\cdot\left(\frac{\delta_1}{D_1'} + \frac{\delta_2}{D_2'}\right)\right)} \quad (16.11)$$

Ở đây: δ_1, δ_2 - chiều dày lớp phim lỏng và sản phẩm phản ứng rắn;

D_1, D_2, D_1', D_2' - hệ số khuếch tán tác chất trong dung dịch và trong sản phẩm phản ứng;

C_0, C_0' - nồng độ tác chất và sản phẩm trong dung dịch, mol/m^3;

b, d- số mol của tác chất và sản phẩm phản ứng, mol

Nếu phản ứng không thuận nghịch ($1/K_c \approx 0$)

$$j = \frac{C_0}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{k}} \quad (16.12)$$

Ở đây $\frac{\delta_i}{D_i}$ - hệ số truyền khối; $\frac{D_i}{\delta_i}$ trở lực khuếch tán; $\frac{1}{k}$ - trở lực động hóa học.

Như vậy, tổng trở lực khuếch tán và hóa học là trở lực chung của quá trình:

$$\frac{1}{\beta_1}+\frac{1}{\beta_2}+\frac{1}{k}=\frac{1}{\beta_\Sigma} \qquad (16.13)$$

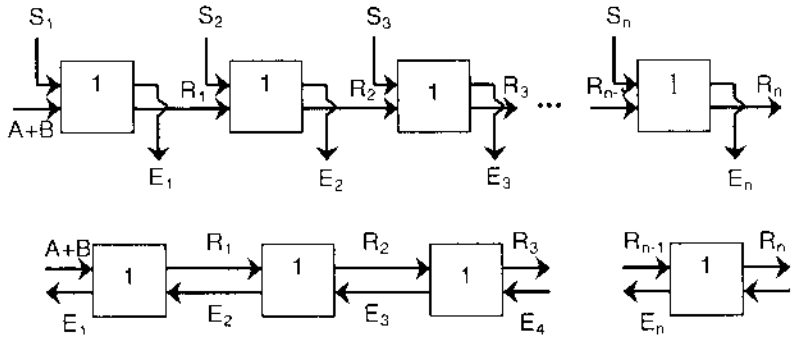
hay $$j = \beta_\Sigma C_0$$

Nếu trong quá trình trích tạo thành sản phẩm rắn ở dạng vỏ bọc chặt thì trở lực của nó $\frac{1}{\beta_\Sigma}$ là lớn nhất, khi đó quá trình diễn ra trong vùng khuếch tán trong. Còn nếu vỏ bọc chặt không hình thành và đại lượng k đủ lớn thì quá trình diễn ra trong vùng khuếch tán ngoài. Trường hợp quá trình được quyết định bởi phản ứng hóa học thì nó diễn ra trong vùng động học.

Dung môi trích cần phải thỏa mãn các yêu cầu như tính chọn lọc, hằng số phân phối và khuếch tán, khối lượng riêng, tính bắt cháy, hoạt tính ăn mòn, tính độc hại... Các thông số ảnh hưởng đến quá trình trích thường là nồng độ dung môi, kích thước, độ xốp của hạt vật liệu, chế độ thủy lực, nhiệt độ và tác động của các trường lực khác nhau (điện một chiều, điện từ, tần số cao, li tâm...) cũng như trong một số trường hợp có sự hiện diện của các vi sinh vật khác nhau (trích bằng vi khuẩn).

Quá trình trích có thể gián đoạn và liên tục. Quá trình gián đoạn được tiến hành bằng cách ngâm hoặc thấm rửa. Trích li liên tục được tiến hành bằng cách cho tiếp xúc nhiều bậc cùng chiều, ngược chiều và tổ hợp của chúng. Trích li liên tục có nhiều ưu điểm hơn trích li gián đoạn. Thiết bị trích li rất đa dạng. Chúng được phân loại theo phương thức hoạt động (liên tục và gián đoạn), theo hướng chuyển động của dung môi và pha rắn (cùng chiều, ngược chiều, khuấy trộn hoàn toàn, quá trình trong lớp vật liệu và tổ hợp của chúng), theo tính chất tuần hoàn của dung môi (tuần hoàn, không tuần hoàn, tươi) và theo các nguyên tắc khác.

Sơ đồ công nghệ của quá trình trích nhiều bậc cùng chiều và ngược chiều được trình bày trên hình 16.4.



Hình 16.4. *Sơ đồ công nghệ của quá trình trích nhiều bậc*
a) cùng chiều; b) ngược chiều

2. Hòa tan: Phương pháp này dựa trên quá trình tương tác dị thể giữa chất lỏng và chất rắn kèm theo sự dịch chuyển chất rắn vào dung dịch, được ứng dụng rộng rãi trong thực tế xử lý nhiều loại chất thải rắn khác nhau.

Khả năng tự hòa tan của chất rắn có thể được đánh giá bởi dấu của đại lượng ΔG (sự thay đổi năng lượng Gibbs):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{16.14}$$

Ở đây ΔH - độ biến đổi entanpi, kJ/kg

ΔS - độ biến đổi entropi, kJ/kg^{o}K

T - nhiệt độ tuyệt đối, ^{o}K

khi $\Delta G < 0$ - có khả năng hòa tan

$\Delta G = 0$ - cân bằng trong hệ thống

$\Delta G > 0$ - có khả năng kết tinh

Độ hòa tan chất rắn trong chất lỏng thường bị giới hạn bởi nồng độ bão hòa C_s. Vận tốc hòa tan được biểu diễn bởi phương trình:

$$-\frac{dG}{d\tau} = KF(C_s - C_\tau) \tag{16.15}$$

Ở đây: G- lượng chất hòa tan, kg

K- hệ số truyền khối, kg/ (m^2. s. kg/m^3)

F- tổng bề mặt của các hạt tan vào thời điểm τ, m^2.

Trong thực tế, có trường hợp vận tốc hòa tan được quyết định không phải bởi khuếch tán chất tan từ bề mặt pha rắn vào dung dịch, mà bởi vận tốc chuyển pha của vật chất vào dung dịch (ví dụ đối với muối $K_2SO_4.2MgSO_4$, $MgSO_3.H_2O$). Tuy nhiên, đại đa số các muối quá trình hòa tan được quyết định bởi vận tốc khuếch tán, khi đó đại lượng K được xác định theo công thức:

$$K = K' \, \Delta\rho^{1/3} \mu_l^{-1} (D\mu_l)^{2/3} \tag{16.16}$$

Ở đây K' - hệ số truyền khối (đối với các muối tan khuếch tán K' = 70 ± 10),

$\Delta\rho$ - hiệu khối lượng riêng pha rắn và lỏng, kg/m^3

μ_l - độ nhớt động học của chất lỏng, s/m^2

$D\mu_l$ - hệ số khuếch tán hữu dụng của chất tan,

Thời gian cần thiết để hòa tan hoàn toàn lượng chất G cho trước, có thể được đánh giá bởi biểu thức:

$$\tau = \frac{G.\ln\left(\frac{\Delta C_d}{\Delta C_c}\right)}{K.F_d\left(C_d - C_c\right)} \tag{16.17}$$

Ở đây: ΔC_d, ΔC_c - động lực đầu và cuối của quá trình, mol/m^3

F_d - tổng bề mặt hòa tan của hạt vật liệu, m^2

Ở đây $\frac{\delta_i}{D_i}$ - hệ số truyền khối; $\frac{D_i}{\delta_i}$ trở lực khuếch tán; $\frac{1}{k}$ - trở lực động hóa học.

Như vậy, tổng trở lực khuếch tán và hóa học là trở lực chung của quá trình:

$$\frac{1}{\beta_1}+\frac{1}{\beta_2}+\frac{1}{k}=\frac{1}{\beta_\Sigma} \qquad (16.13)$$

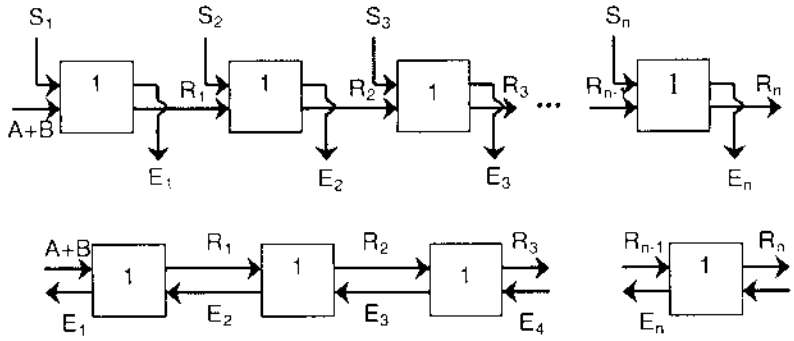
hay $$j = \beta_\Sigma C_0$$

Nếu trong quá trình trích tạo thành sản phẩm rắn ở dạng vỏ bọc chặt thì trở lực của nó $\frac{1}{\beta_\Sigma}$ là lớn nhất, khi đó quá trình diễn ra trong vùng khuếch tán trong. Còn nếu vỏ bọc chặt không hình thành và đại lượng k đủ lớn thì quá trình diễn ra trong vùng khuếch tán ngoài. Trường hợp quá trình được quyết định bởi phản ứng hóa học thì nó diễn ra trong vùng động học.

Dung môi trích cần phải thỏa mãn các yêu cầu như tính chọn lọc, hằng số phân phối và khuếch tán, khối lượng riêng, tính bắt cháy, hoạt tính ăn mòn, tính độc hại... Các thông số ảnh hưởng đến quá trình trích thường là nồng độ dung môi, kích thước, độ xốp của hạt vật liệu, chế độ thủy lực, nhiệt độ và tác động của các trường lực khác nhau (điện một chiều, điện từ, tần số cao, li tâm...) cũng như trong một số trường hợp có sự hiện diện của các vi sinh vật khác nhau (trích bằng vi khuẩn).

Quá trình trích có thể gián đoạn và liên tục. Quá trình gián đoạn được tiến hành bằng cách ngâm hoặc thấm rửa. Trích li liên tục được tiến hành bằng cách cho tiếp xúc nhiều bậc cùng chiều, ngược chiều và tổ hợp của chúng. Trích li liên tục có nhiều ưu điểm hơn trích li gián đoạn. Thiết bị trích li rất đa dạng. Chúng được phân loại theo phương thức hoạt động (liên tục và gián đoạn), theo hướng chuyển động của dung môi và pha rắn (cùng chiều, ngược chiều, khuấy trộn hoàn toàn, quá trình trong lớp vật liệu và tổ hợp của chúng), theo tính chất tuần hoàn của dung môi (tuần hoàn, không tuần hoàn, tưới) và theo các nguyên tắc khác.

Sơ đồ công nghệ của quá trình trích nhiều bậc cùng chiều và ngược chiều được trình bày trên hình 16.4.



Hình 16.4. *Sơ đồ công nghệ của quá trình trích nhiều bậc*
a) cùng chiều; b) ngược chiều

Quá trình tan được thực hiện trong thiết bị hoạt động gián đoạn (khi năng suất không lớn - trong lớp hạt rắn hoặc với sự khuấy trộn) và liên tục (trong lớp chuyển động hoặc khuấy trộn).

3. Kết tinh: Việc tách pha rắn ở dạng tinh thể từ dung dịch bão hòa, từ thể nóng chảy hoặc hơi được phổ biến rộng rãi trong việc xử lý và tái chế chất thải rắn.

Khả năng kết tinh của cấu tử dung dịch được đánh giá qua giản đồ trạng thái độ hòa tan (C_s) - nhiệt độ.

Nếu đường cong hòa tan tăng nhanh theo nhiệt độ thì khi ta giảm nhiệt độ, một phần dung dịch sẽ chuyển vào vùng quá bão hòa và sinh ra tinh thể rắn, lúc đó, nồng độ của dung dịch giảm. Kết tinh các dung dịch này bằng cách hạ nhiệt độ.

Nếu độ hòa tan tăng chậm theo nhiệt độ thì việc chuyển dung dịch vào vùng quá bão hòa chỉ xảy ra khi làm lạnh sâu và khi đó, chỉ tách ra một lượng nhỏ tinh thể rắn. Trường hợp này nên thực hiện quá trình kết tinh bằng cách loại một phần dung môi.

Trường hợp độ hòa tan thay đổi không đáng kể trong khoảng rộng nhiệt độ nên kết tinh được tiến hành bằng cách bay hơi dung môi.

Có ba phương thức kết tinh cơ bản:

- Kết tinh với việc loại một phần dung môi nhờ bay hơi hoặc đóng băng. Phương thức này được gọi là kết tinh đẳng nhiệt.

- Kết tinh bằng cách làm lạnh hoặc đun nóng dung dịch với lượng dung môi không đổi.

- Phương thức kết tinh kết hợp: kết tinh chân không, kết tinh với sự bay hơi một phần dung môi trong dòng không khí hoặc khí trơ tải nhiệt khác, kết tinh phân đoạn.

Ngoài ra, trong thực tế, người ta còn ứng dụng kết tinh bằng muối (cho vào dung dịch chất có khả năng làm giảm độ hòa tan), kết tinh nhờ phản ứng hóa học, cũng như kết tinh nhiệt độ cao bảo đảm khả năng thu được các tinh thể ngậm nước với hàm lượng ẩm nhỏ nhất. Vận tốc của quá trình kết tinh phụ thuộc vào nhiều yếu tố như độ quá bão hòa, nhiệt độ, cường độ khuấy trộn, nồng độ tạp chất... và thay đổi theo thời gian.

Vận tốc kết tinh được thể hiện thông qua hai đại lượng là vận tốc tạo mầm và vận tốc tăng trưởng tinh thể.

Vận tốc tạo mầm:

$$\dot{N} = C.\exp\left[-\frac{16\pi\sigma^3 V_m^{\,2} N_A}{3n^2 (R.T)^3 (\ln S)^2}\right], \text{hạt / cm}^3.\text{s} \qquad (16.18)$$

Ở đây R - hằng số khí

σ - sức căng bề mặt

$N_A = 6{,}0225\times10^{23}$ phân tử/mol.

S - độ quá bão hòa, $S = C_{dd}/C_s$

n - số ion tạo thành khi hòa tan 1 phân tử

V_m - thể tích mol của pha rắn

$C = 10^{25}$ - giá trị thực nghiệm.

Đường kính tới hạn của các mầm tinh thể tạo thành được xác định theo công thức:

$$d = \frac{4\sigma V_m}{nRT \ln S} \tag{16.19}$$

Vận tốc tăng trưởng tinh thể:

$$J = \frac{dm}{d\tau} = F(C - C_s)k \tag{16.20}$$

Ở đây F - bề mặt tinh thể

C - nồng độ dịch cái, mol/m^3

C_s - nồng độ bão hòa, mol/m^3

k - hệ số tăng trưởng toàn phần.

Chương 17
XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN VÔ CƠ

Trong công nghiệp hóa chất, lượng chất rắn được hình thành lớn nhất trong các ngành sản xuất axit sunfuaric, phân vô cơ và sôđa. Đây là các hóa chất cơ bản có nhu cầu ứng dụng cao và được sản xuất với năng suất lớn, do đó, lượng chất thải tạo thành cũng rất lớn. Trong phần này cũng sẽ trình bày các dạng chủ yếu của chất thải rắn vô cơ hiện đang phát sinh từ các ngành sản xuất khác nhau ở TPHCM và các phương án xử lý theo hướng tái sử dụng chúng.

17.1. XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN DO SẢN XUẤT AXIT SUNFUARIC TỪ QUẶNG PIRIT SẮT

Sản xuất axit sunfuaric được tiến hành bằng cách nung quặng pirit, hay đốt khí lưu huỳnh, lưu huỳnh tự nhiên, nung các sunfua kim loại để tạo ra SO_2 và sau đó chuyển hóa thành H_2SO_4.

Quặng pirit thông thường chứa 53,5% lưu huỳnh và 46,5% sắt. Tuy nhiên, sự hiện diện của các tạp chất như cát, đất sét, các sunfua kim loại màu, cacbonat, hợp chất của As, Se, Ag, Au... làm giảm hàm lượng của lưu huỳnh trong quặng pirit tuyển nổi còn 32-40%. Quặng thiêu kết được hình thành như là một phế phẩm khi nung quặng pirit sắt. Quặng thiêu kết chứa chủ yếu là sắt với hàm lượng từ 40 ÷ 63%, lưu huỳnh 1-2%, Cu 0,33 - 0,47%, Zn 0,42 - 1,35%, Pb 0,32 - 0,58%, và một số kim loại quý hiếm 0,001 - 0,002%.

Khí lưu huỳnh thoát ra từ lò sẽ bị nhiễm bẩn bởi bụi thiêu kết và các tạp chất khác. Nồng độ bụi phụ thuộc công nghệ sản xuất, chất lượng và mức độ nghiền nguyên liệu, kết cấu lò... Phụ thuộc vào kiểu lò, nồng độ bụi dao động trong khoảng 1 - 200g/m^3. Thành phần hóa học của bụi thực tế tương tự như thành phần quặng thiêu kết. Trước khi chế biến thành axit sunfuaric, khí này phải được xử lý để loại bụi trong các xiclon và thiết bị lọc điện khô, đạt đến nồng độ 0,1 g/m^3.

Hiện nay, phương pháp chủ yếu điều chế axit sunfuaric là tiếp xúc, nghĩa là SO_2 sẽ bị oxi hóa thành SO_3 với xúc tác V_2O_5. Bụi và các tạp chất còn sót sau khi qua thiết bị lọc điện sẽ gây ngộ độc xúc tác, làm bẩn thiết bị, tăng trở lực và bám dính vào sản phẩm. Vì vậy, khí lò sau lọc điện phải được xử lý thêm bằng cách rửa liên tục với dung dịch axit sunfuaric lạnh 60 - 75% và 25 - 40%, kết hợp với việc thu hồi sương mù trong thiết bị lọc ướt. Các quá trình làm sạch khí bổ sung này tạo ra một lượng bùn bẩn tích tụ trong thiết bị rửa và lọc điện ướt.

Như vậy, chất thải rắn của sản xuất H_2SO_4 từ quặng pirit gồm quặng pirit thiêu kết, bụi từ xiclon, thiết bị lọc điện khô, bùn trong bể lắng, bồn chứa, thiết bị làm lạnh axit và thiết bị lọc điện ướt.

Với điều kiện sản xuất tốt nhất, khối lượng quặng thiêu kết hình thành khi sản xuất 1 tấn axit là 0,55 tấn. Có thể tái sử dụng quặng pirit thiêu kết theo các hướng sau: thu hồi kim loại màu, tái sử dụng trong sản xuất gang thép, ximăng, thuỷ tinh, và trong nông nghiệp... Ví dụ, ở Liên Xô cũ, gần 75% quặng pirit thiêu kết được áp dụng trong sản xuất vật liệu xây dựng và trong nông nghiệp.

17.1.1. Thu hồi kim loại màu từ quặng thiêu kết

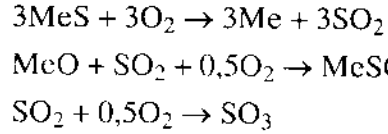
Để thu hồi các cấu tử có giá trị từ quặng thiêu kết, người ta áp dụng các phương pháp nung khác nhau (clo hóa, sunphat hóa...). Nên thực hiện việc thu hồi quặng chứa hơn 0,5% đồng vì giá trị của đồng thu được sẽ bù đắp mọi chi phí xử lý quặng.

Để thu hồi đồng, người ta thường áp dụng phương pháp nung clo hóa. Phương pháp này cho phép tách được 85 - 90% đồng, phần lớn các kim loại có ích, bảo đảm khử lưu huỳnh gần như hoàn toàn.

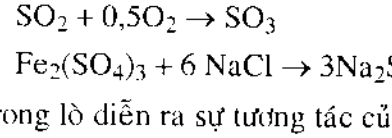
Trước khi nung clo hóa, người ta trộn quặng thiêu kết với 20% NaCl đã nghiền nhuyễn. Sau hàng loạt phản ứng diễn ra trong quá trình nung, đồng được chuyển hóa thành $CuCl_2$, lưu huỳnh kết hợp với NaCl thành Na_2SO_4. Nhiệt độ nung tối ưu là 550 - 60°C. Nhiệt độ thấp hơn 530°C, phản ứng có thể tạo thành $Fe_2(SO_4)_3$ tan, gây khó khăn cho quá trình trích li và phục hồi đồng, nhiệt độ cao hơn 600°C sẽ làm giảm các sản phẩm chính.

Để bảo đảm độ chuyển hóa hoàn toàn, ta cần trộn liệu lò và dùng đủ lượng lưu huỳnh để chuyển NaCl thành Na_2SO_4. Trường hợp không đủ lưu huỳnh thì phải bổ sung quặng pirit mới vào. Để quá trình clo hóa xảy ra, hỗn hợp cần được nung đến 200 - 300°C. Quá trình nung sẽ sinh ra SO_2, SO_3, HCl. Các khí axit này được hấp thụ bằng nước, sản phẩm thu được là hỗn hợp axit HCl và H_2SO_4 được dùng để trích đồng.

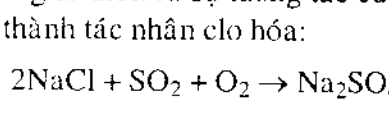
Cơ chế hóa học của các quá trình diễn ra khá phức tạp. Trước hết là phản ứng oxi hóa các sunfua và sự tạo thành clorua sắt:



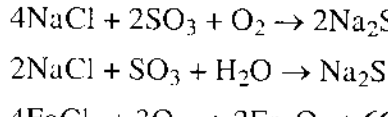
$$3MeS + 3O_2 \rightarrow 3Me + 3SO_2$$



$$MeO + SO_2 + 0,5O_2 \rightarrow MeSO_4$$

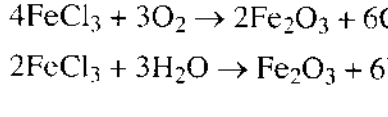


$$SO_2 + 0,5O_2 \rightarrow SO_3$$



$$Fe_2(SO_4)_3 + 6\,NaCl \rightarrow 3Na_2SO_4 + 2FeCl_3$$

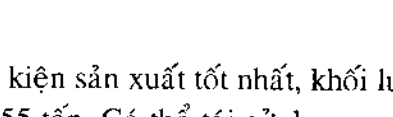
Sau đó, trong lò diễn ra sự tương tác của pha khí (O_2, SO_2, SO_3, H_2O) với liệu lò, dẫn đến việc hình thành tác nhân clo hóa:



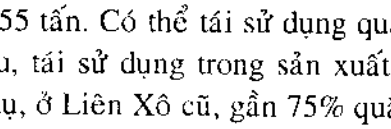
$$2NaCl + SO_2 + O_2 \rightarrow Na_2SO_4 + Cl_2$$

$$4NaCl + 2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2Cl_2$$

$$2NaCl + SO_3 + H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$

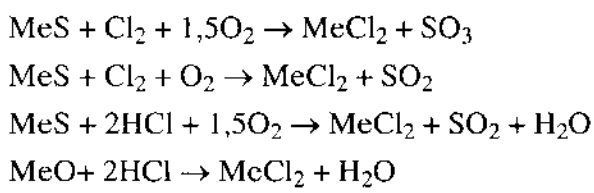


$$4FeCl_3 + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 6Cl_2$$



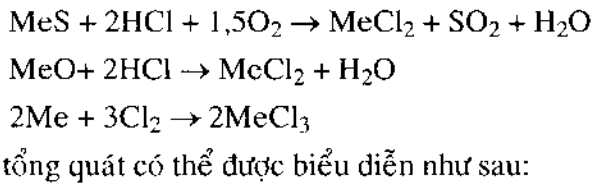
$$2FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCl$$

Cl_2, HCl tạo thành sẽ liên kết với các sunfua và oxit kim loại nằm trong quặng thiêu kết:



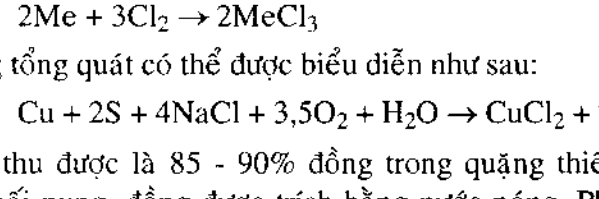
$$MeS + Cl_2 + 1,5O_2 \rightarrow MeCl_2 + SO_3$$

$$MeS + Cl_2 + O_2 \rightarrow MeCl_2 + SO_2$$



$$MeS + 2HCl + 1,5O_2 \rightarrow MeCl_2 + SO_2 + H_2O$$

$$MeO + 2HCl \rightarrow MeCl_2 + H_2O$$



$$2Me + 3Cl_2 \rightarrow 2MeCl_3$$

Phản ứng tổng quát có thể được biểu diễn như sau:

$$Cu + 2S + 4NaCl + 3,5O_2 + H_2O \rightarrow CuCl_2 + 2Na_2SO_4 + 2HCl$$

Kết quả thu được là 85 - 90% đồng trong quặng thiêu kết chuyển thành muối tan $CuCl_2$. Từ khối nung, đồng được trích bằng nước nóng. Phần đồng không chuyển thành $CuCl_2$ sẽ được tiếp tục trích bằng axit loãng. Dung dịch sau xử lý được cho tiến hành phản ứng với vụn sắt để tách đồng bột. Bột này chứa 0 - 90% đồng, có thể dùng làm đồng đen hoặc để điều chế đồng sunphat, dung dịch còn lại chứa đến 100 g/l Na_2SO_4. Bằng phương pháp kết tinh, ta thu được $Na_2SO_4.10H_2O$.

Mức độ thu hồi đồng từ quặng thiêu kết khoảng 95 - 96%, có nghĩa là 1 tấn quặng thiêu kết cho ta gần 4,5 kg đồng (≈ 0,5% Cu). Phần quặng còn lại đem sấy đến độ ẩm 8-10%, được tạo khối và nung ở nhiệt độ nóng chảy của Fe_2O_3 (≥ 1200°C), dùng để đúc gang thép.

Người ta còn xử lý quặng pirit thiêu kết bằng HCl trong thiết bị tầng sôi. Khi đó, trong pha hơi ở trạng thái tự do sẽ có các clorua kim loại nặng. Ta có thể thu được oxi sắt thích hợp cho nấu gang, thép. HCl sử dụng có thể ở dạng khí, dung dịch hay muối dễ bị phân hủy ở nhiệt độ cao như NH_4Cl, $FeCl_2$.

Quá trình xử lý quặng pirit thiêu kết sử dụng đến 3 thiết bị phản ứng tầng sôi nối tiếp. Trong thiết bị thứ nhất nhiệt độ được giữ là 600 - 800°C, khi đó tất cả các sunfua đều bị phân hủy. Sau đó, quặng thiêu kết được đưa qua thiết bị thứ hai, tiếp xúc với HCl. Thường HCl được cho vào thiết bị bằng khí tải, có thể mang tính trung hòa, oxi hóa hay khử. Khí tải được lựa chọn phụ thuộc vào dạng hợp chất kim loại nặng nằm trong quặng. Thiết bị thứ 3 tạo môi trường khử, chuyển oxit sắt thành magnetit Fe_3O_4. Sau khi tuyển bằng từ, hàm lượng sắt trong quặng đạt đến 70%, được đun nóng trong môi trường khử để chuyển thành Fe_2O_3.

Thành phần khí thải đi ra từ thiết bị phản ứng chứa tất cả các clorua kim loại màu có trong quặng, lượng HCl dư và khí tải được cho qua tháp hấp thụ bằng nước. Ở đây, phần lớn các clorua kim loại và HCl được chuyển vào dung dịch hấp thu. Sau đó, tiến hành tách kim loại màu bằng các phương pháp khác nhau.

17.1.2. Sử dụng quặng thiêu kết trong sản xuất gang thép

Quặng thiêu kết chứa 40 - 63% sắt là dạng nguyên liệu quý đối với luyện kim đen. Các trở ngại chính của việc sử dụng trực tiếp quặng pirit thiêu kết trong nấu gang là độ

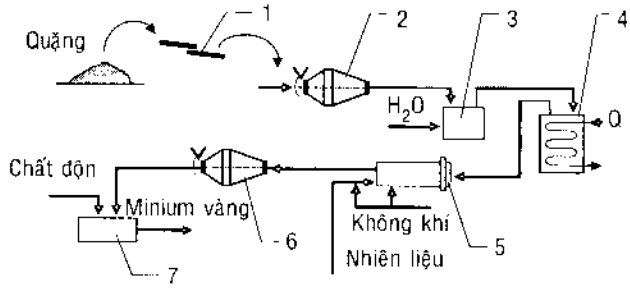
nghiền (có thể làm nghẽn lò), hàm lượng Pb, Cu, Zn, As (làm phức tạp quá trình chảy gang và làm dơ sản phẩm) và hàm lượng lưu huỳnh cao (1 - 3,5%). Do đó, trước khi luyện gang, ta cần phải loại bỏ lưu huỳnh và tạo hạt cho quặng thiêu kết bằng cách xử lý quặng ở nhiệt độ cao (lưu huỳnh sẽ cháy, còn vật liệu được vón cục).

17.1.3. Sản xuất bột màu từ quặng và bụi thiêu kết

Một lượng nhỏ quặng và bụi từ thiết bị lọc điện khô được sử dụng để điều chế bột màu vô cơ: minium sắt, ocrơ, môni (màu đỏ phổ).

Để điều chế bột màu môni và minium sắt, cần xử lý quặng đun nóng bằng dung dịch axit sunfuaric đậm đặc. Sunphat sắt thu được trộn với thạch cao mịn, đá phấn, đất sét và nung trong lò. Phụ thuộc vào nhiệt độ nung và phụ gia, ta sẽ thu được bột màu với các màu sắc khác nhau. Nhược điểm của công nghệ này là trong bột màu có lưu huỳnh và hợp chất của nó, do đó không thể dùng để pha sơn phủ bề mặt kim loại vì lưu huỳnh có khả năng ăn mòn loại vật liệu này.

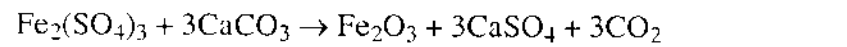
Chính vì vậy, người ta đã tiến hành nghiên cứu công nghệ sản xuất khác, thích hợp cho sơn phủ bề mặt mọi vật liệu. Công nghệ này không dùng axit sunfuaric. Để chuẩn bị bột màu kiểu minium sắt, ta sử dụng phân đoạn quặng thiêu kết 1,3 - 0,27 mm, là phân đoạn giàu oxit sắt nhất. Quặng này được nghiền, sấy và tôi (nung) trước khi trộn với chất độn. Sơ đồ công nghệ sản xuất bột màu kiểu minium sắt được trình bày trên hình 17.1. Theo đó, quặng được sàng để chọn hạt có kích thước 0,5-2 mm rồi cho vào máy nghiền bi. Sau khi nghiền, quặng được rửa bằng nước bằng nước nóng ở 60 - 80 ^{o}C để loại các muối tan trong nước của sắt, kẽm, đồng, và một phần lưu huỳnh. Sau đó, quặng được sấy bằng hơi quá nhiệt và nung ở 850 - 900°C trong lò nung thùng quay với mục đích loại ẩm và lưu huỳnh vì lưu huỳnh và các hợp chất của nó gây ảnh hưởng đến tính khô của sơn. Bán thành phẩm sau nung (chứa gần 90% Fe_2O_3) được nghiền tán và trộn với chất độn để thu thành phẩm.



Hình 17.1. *Sơ đồ sản xuất minium sắt từ quặng thiêu kết*
1. sàng; 2. máy nghiền bi; 3. bể rửa; 4. máy sấy; 5. lò nung; 6. máy nghiền bi; 7. máy trộn.

Bụi lấy trong thiết bị lọc điện khô khác quặng thiêu kết ở nồng độ muối sắt hòa tan và được dùng làm nguyên liệu để sản xuất bột màu ocrơ vàng. Phần không tan còn lại chứa chủ yếu là oxit sắt được dùng làm nguyên liệu để điều chế bột màu môni (đỏ phổ).

Điều chế bột màu ocrơ được tiến hành qua các giai đoạn sau: Bụi được cho vào thiết bị phản ứng hòa tan, trộn với nước và không khí trong 20-25 phút, để lắng khoảng 8 giờ. Pha lỏng được bơm vào máy trộn, trộn thêm đá phấn và đất sét. Ở đây sẽ diễn ra phản ứng:

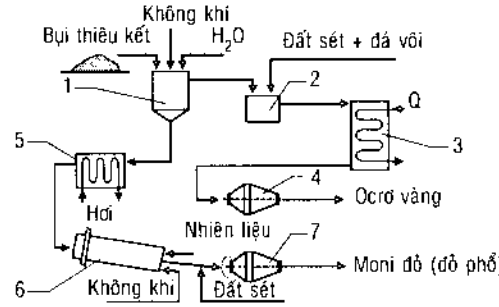


$$Fe_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2$$

Sản phẩm thu được là cặn thạch cao với đất sét có độ ẩm bão hòa. Khối chất rắn này được sấy ở 80°C và cho vào máy nghiền bi để thu bột màu vô cơ có màu vàng (ocrơ).

Điều chế bột màu mônì: Cặn từ thiết bị phản ứng hòa tan ở dạng khối ẩm (91% Fe_2O_3, 3,7% FeS, 5,3% đá) được sấy khô ở nhiệt độ đến 100°C. Sau đó, đưa vào lò nung ở nhiệt độ 800 - 900°C để đuổi lưu huỳnh. Lúc này bán thành phẩm chứa 95% Fe_2O_3 được cho vào máy nghiền bi và trộn với đất sét (15%). Kết quả thu được bột màu kiểu mônì.

Các bột màu thu được từ các quá trình trên có màu ổn định và không thay đổi theo thời gian.



Hình 17.2. Sơ đồ sản xuất ocrơ vàng và mônì (đỏ phổ)
1- thiết bị phản ứng hoà tan;
2. máy trộn; 3, 5. máy sấy;
4, 7. máy nghiền bi; 6. lò nung.

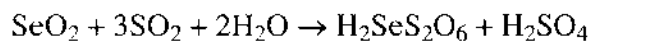
17.1.4. Thu hồi selen từ bùn

Trong quặng pirit có chứa 0,002 - 0,2% selen, khi nung sẽ hình thành SeO_2. Do selen tồn tại trong tự nhiên với nồng độ rất thấp (0,01 - 0,1%) và ở dạng hợp chất đi kèm các sunfua kim loại (Fe, Cu, Zn), nên quặng phế thải trong sản xuất axit sunfuaric là một nguồn chủ yếu để sản xuất kim loại này. Phần chủ yếu để thực hiện quá trình tách selen là bùn ở tháp rửa và thiết bị lọc điện ướt của hệ thống xử lý khí nung.

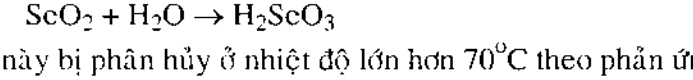
Cơ chế tách selen từ khí nung khá phức tạp. SeO_2 sẽ được hấp thụ bởi các giọt sương và giọt axit tưới do độ hòa tan SeO_2 trong axit cao và tăng theo nhiệt độ. SO_2 trong axit sẽ khử SeO_2:

$$SeO_2 + 2SO_2 + 2H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4$$

Đồng thời xảy ra các quá trình tạo thành các axit:

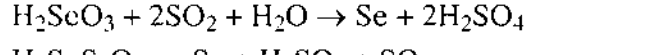


$$SeO_2 + 3SO_2 + 2H_2O \rightarrow H_2SeS_2O_6 + H_2SO_4$$

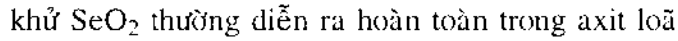


$$SeO_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_3$$

Các axit này bị phân hủy ở nhiệt độ lớn hơn 70°C theo phản ứng:



$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \rightarrow Se + 2H_2SO_4$$

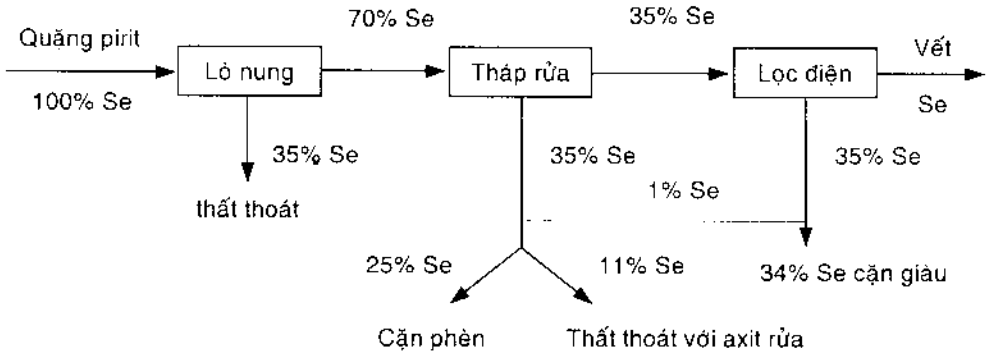


$$H_2SeS_2O_6 \rightarrow Se + H_2SO_4 + SO_2$$

Quá trình khử SeO_2 thường diễn ra hoàn toàn trong axit loãng. Selen kim loại hình thành sẽ lắng chung với các hạt bụi của tháp rửa trong bể lắng, bình chứa và thiết bị làm lạnh axit dưới dạng bùn. Bùn này thường chứa dưới 5% selen.

Phần selen kim loại còn lại sẽ lắng chung với sương axit và phần bụi sót trong thiết bị lọc điện ướt. Do lượng bụi không nhiều nên bùn này chứa nhiều selen (đến 50%).

Có nhiều phương pháp để tách selen từ bùn. Trong đó, phương pháp phổ biến nhất là xử lý bùn với dung dịch sođa. Bùn được pha loãng bằng nước và đun nóng bằng hơi quá nhiệt để tách selen kim loại. Sau đó, dung dịch được lọc, rửa bằng nước, kết hợp với dung dịch sođa 0,5% và sấy ở 90-100^{0}C. Với mục đích thu hồi selen kỹ thuật, người ta chuẩn bị liệu lò chứa khoảng 10-50 g selen. Quá trình này tiêu hao 5-10 kg hơi, 10-20 g soda. $Fe_2(SO_4)_3$ được bổ sung nhằm thúc đẩy quá trình lắng của selen khi rửa thiết bị lọc điện. Mức độ thu hồi selen từ quặng pirit là 30 - 60%.



17.1.5. Các hướng sử dụng quặng thiêu kết khác

Quặng thiêu kết còn được sử dụng như chất phụ gia cho liệu lò để sản xuất ximăng, phân bón có chứa đồng. Một phần nhỏ quặng thiêu kết được dùng trong luyện kim màu (làm chất trợ chảy có chứa sắt), công nghiệp vật liệu xây dựng (làm sơn sắt), sản xuất thuốc trừ sâu.

17.2. XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN DO SẢN XUẤT PHÂN LÂN TỪ QUẶNG PHOTPHAT

Quặng photphat khai thác chủ yếu dùng để sản xuất phân lân. Các khoáng chất chứa trong quặng photphat có công thức tổng quát $3M_3(PO_4)_2.CaX_2$ (M - ion Ca, Na, Sr và các nguyên tố khác, X - flo, clo và OH^-). Ngoài ra, trong quặng còn chứa một số tạp khoáng.

Phụ thuộc vào thành phần và một số yếu tố khác, người ta sử dụng các phương pháp chế biến quặng khác nhau. Thông thường, quặng được tán nhuyễn và tuyển dưới nhiều hình thức. Quá trình tuyển quặng tạo ra một lượng lớn chất thải rắn và bụi cuốn theo dòng khí của hệ thống điều hòa và thiết bị sấy.

Photphat tinh được chế biến bằng hai phương pháp: bằng axit hoặc bằng nhiệt để thu trực tiếp sản phẩm: super photphat, photphat đã khử flo.... Phân hủy photphat bằng phương pháp nhiệt và trích li sẽ thu H_3PO_4 phục vụ cho việc sản xuất các sản phẩm khác nhau, kể cả phân vô cơ.

17.2.1. Phế thải của sản xuất axit photphoric theo phương pháp trích li

Quá trình sản xuất này hình thành chất thải là thạch cao photpho, có thành phần chính là sunphat canxi và các tạp chất photphat. Trên 1 tấn P_2O_5, phụ thuộc vào nguyên

liệu sử dụng, ta có thể thu được từ 3,6 ÷ 6,2 tấn thạch cao photpho tính theo chất khô. Phụ thuộc vào điều kiện sản xuất axit photphoric, thạch cao trong bùn được hình thành ở các dạng $CaSO_4.2H_2O$, $CaSO_4.0,5H_2O$ và $CaSO_4$. Các chất thải này là bột tinh thể nhuyễn màu xám có độ ẩm 25 - 40%. Tính theo chất khô, chúng chứa đến 94% $CaSO_4$. Các tạp chất chủ yếu trong chúng là các photphat không tham gia phản ứng, oxit, hợp chất của flo và Sr, axit photphoric, chất hữu cơ và một số hợp chất của Mn, Mo, Co, Zn, Cu, các nguyên tố đất hiếm...

Phần lớn thạch cao photpho được đổ vào bãi rác. Tuy nhiên, vận chuyển và tồn trữ thạch cao photpho rất tốn kém, chiếm khoảng 40% giá thành thiết bị và vận hành sản xuất. Ví dụ, ở các bãi rác của Liên Xô cũ chứa hơn 150 triệu tấn thạch cao photpho và hàng năm tăng khoảng 10 triệu tấn. Sau đây, chúng ta sẽ khảo sát các phương pháp đã được áp dụng và các hướng sử dụng thạch cao photpho.

17.2.1.1. Làm phân bón

Thạch cao photpho chứa đến 22,1% lưu huỳnh và 0,5% H_3PO_4 có thể được sử dụng như một dạng phân khoáng chứa lưu huỳnh và photpho. Tuy nhiên, việc sử dụng phân với hàm lượng thấp như vậy chỉ có hiệu quả kinh tế khi đất trồng cách nhà máy không xa.

17.2.1.2. Sản xuất axit và xi măng

Có thể tận dụng thạch cao photpho trong công nghiệp xi măng (làm khoáng chất khi nung và phụ gia cho xi măng clinker), cải tạo đất mặn, sản xuất sunphat amon, xi măng, axit sunfuaric, lưu huỳnh, vôi, vật liệu kết dính và các vật dụng khác...

Để sử dụng trong sản xuất, xi măng thạch cao photpho được tạo hạt và sấy đến khi hàm lượng ẩm đạt gần 5%. Việc ứng dụng thạch cao photpho trong quá trình sản xuất sẽ làm giảm tiêu hao nhiệt, tăng năng suất lò, tăng chất lượng xi măng clinker, tăng thời gian làm việc của lớp lót lò và do đó, bảo đảm hiệu quả kinh tế cao.

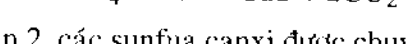
Quá trình chế biến P_2O_5 hoặc thạch cao tự nhiên thành axit sunfuaric và xi măng đã được thực hiện thành công trên quy mô công nghiệp ở một số nước (Áo, Đức, Ba Lan, Nam Tư). Để thu clinker xi măng và SO_2, người ta chuẩn bị liệu lò chứa P_2O_5, cốc, cát và đất sét bằng 3 biện pháp: khô, ướt và kết hợp.

Quá trình này bao gồm các giai đoạn sấy thạch cao, nghiền phụ gia và chuẩn bị nguyên liệu để nung (phương pháp khô). Trong khi nung liệu lò, ở nhiệt độ 1400-1450 ^oC sẽ diễn ra quá trình khử $CaSO_4$ bằng than và tạo thành clinker. Cát và đất sét có tác dụng thúc đẩy sự chuyển hóa $CaSO_4$. Nhiên liệu cho lò nung được dùng là dầu mazut, khí hoặc than bụi.

Khí nóng chứa SO_2 được làm sạch trong xiclon và thiết bị lọc điện rồi đưa đi sản xuất H_2SO_4. 1 tấn H_2SO_4 98% thành phẩm sẽ tương ứng với việc tiêu hao 1,6 tấn anhydric photpho, 0,14 tấn đất sét, 0,08 tấn cát, 0,11 tấn cốc, 85 m^3 nước, 160 kWh điện năng và $1,5.10^6$ kcal nhiên liệu.

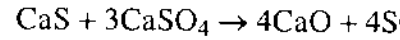
Phản ứng phân hủy $CaSO_4$ diễn ra theo 2 giai đoạn.

Giai đoạn 1 tạo thành sunfua canxi và dioxit cacbon:

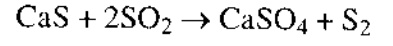


$$CaSO_4 + 2C \rightarrow CaS + 2CO_2$$

Giai đoạn 2, các sunfua canxi được chuyển hoá thành CaO:

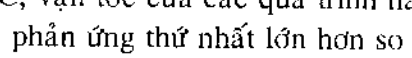


$$CaS + 3CaSO_4 \rightarrow 4CaO + 4SO_2$$



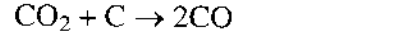
$$CaS + 2SO_2 \rightarrow CaSO_4 + S_2$$

Ở 900 ^oC, vận tốc của các quá trình này tương đối gần nhau. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, vận tốc phản ứng thứ nhất lớn hơn so với phản ứng thứ hai. Quá trình có kèm theo các phản ứng phụ:



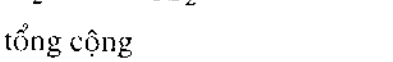
$$CO_2 + C \rightarrow 2CO$$

$$3CaS + CaSO_4 \rightarrow 4CaO + 2S_2$$



$$S_2 + C \rightarrow CS_2$$

Phản ứng tổng cộng



$$CaSO_4 + C \rightarrow CaC + CaO + SO_2 + CO_2$$

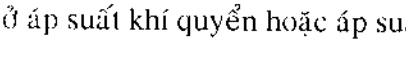
Người ta thường lấy dư cacbon từ 20 - 30% vì có tính đến phần hao hụt trong phản ứng phụ. Quá trình này rất nhạy cảm với oxi vì khi nồng độ oxi cao, lưu huỳnh sẽ cháy ($CaS + 2O_2 \rightarrow CaSO_4$) tạo thành $CaSO_4$. $CaSO_4$ được hình thành dưới dạng bướu xỉ, đóng thành tảng trong lò, rất khó tách. Do đó, quá trình nung nếu được tiến hành với nồng độ oxi 0,5-0,6% ở 1200^oC, với chất khử dư 20 - 60%, ta thu được khí có nồng độ 10 -13% SO_2. Phần lưu huỳnh sót lại trong pha rắn là 0,2 - 0,5%.

Sự hiện diện của photphat trong thạch cao (đến 15% P_2O_5) không ảnh hưởng đến quá trình phân huỷ, nhưng làm giảm sự hình thành và kết tinh silicat canxi trong ximăng clinke. Flo chuyển vào pha khí trong khi nung sẽ làm ngộ độc xúc tác của quá trình chuyển hóa $SO_2 \rightarrow SO_3$. Vì vậy, mặc dầu sự có mặt đồng thời của photphat và flo tạo sự ổn định pha cho $3CaO.SiO_2$ (thành phần chủ yếu của clinker), nồng độ flo và P_2O_5 phải nhỏ hơn 0,15 và 0,5%.

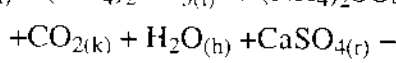
Tính toán kinh tế kỹ thuật cho thấy giá thành H_2SO_4 sản xuất từ thạch cao photpho lớn hơn 1,4 lần so với sản xuất từ quặng pirit.

17.2.1.3. Sản xuất sunphat amon từ thạch cao photpho

Quá trình dựa trên sự tương tác của thạch cao photpho và cacbonat amon (hoặc là NH_3 và CO_2) ở áp suất khí quyển hoặc áp suất cao.



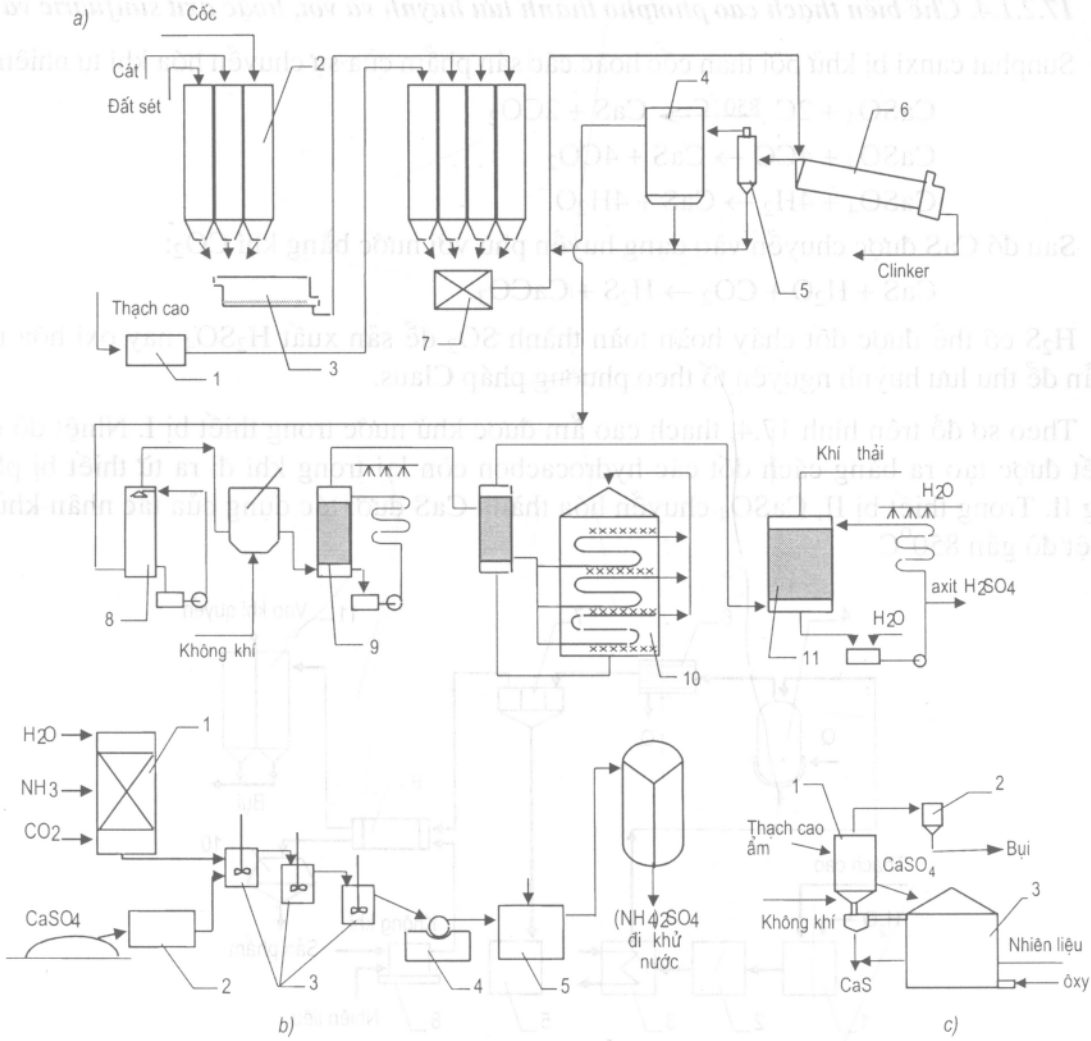
1. $CaSO_{4(l)} + (NH_4)_2CO_{3(l)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(l)} + CaCO_{3(r)}\downarrow$



2. $2NH_{3(k)} + CO_{2(k)} + H_2O_{(h)} + CaSO_{4(r)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(r)} + CaCO_{3(r)}$

Phương pháp lỏng có nhiều ưu điểm hơn bởi vì dễ dàng thực hiện giải nhiệt do phản ứng sinh ra bằng cách tuần hoàn dòng dung dịch $(NH_4)_2CO_3$. Hơn nữa, các tinh thể $CaCO_3$ tạo ra trong pha khí cũng khó lọc và rửa.

Trên hình 17.3 trình bày sơ đồ nguyên lý của phương pháp lỏng.



Hình 17.3. *Sơ đồ tận dụng chất thải rắn của sản xuất axit photphoric bằng trích li*

a) chế biến thành axit sunfuaric và ximăng: 1. máy sấy; 2. xilô; 3. máy nghiền; 4. lọc điện; 5. xiclon; 6. lò nung thùng quay; 7. máy trộn; 8. máy lạnh; 9. tháp sấy; 10. thiết bị phản ứng; 11. tháp hấp thụ.

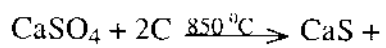
b) chế biến thành sunphat amon: 1.thiết bị phản ứng để chuẩn bị $(NH_4)_2CO_3$; 2. máy nghiền; 3. thiết bị phản ứng; 4. máy lọc; 5. thiết bị trung hòa; 6. thiết bị cô đặc.

c) chế biến thành CaS: 1. thiết bị phản ứng I; 2. xiclon; 3. thiết bị phản ứng II.

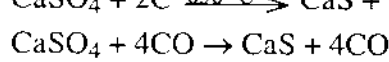
Dung dịch $(NH_4)_2CO_3$ được đưa vào cụm thiết bị phản ứng để tương tác với thạch cao photpho đã tán nhuyễn. $CaCO_3$ tạo thành trong phản ứng sẽ kết tủa. Sau đó, dung dịch được lọc để tách $CaCO_3$. Khi đó, trong dung dịch có $(NH_4)_2SO_4$ với nồng độ 35 - 40%, được trung hòa bằng H_2SO_4 để loại NH_3 thừa, và tiến hành cô đặc trong thiết bị bay hơi nhiều cấp. Các tinh thể $(NH_4)_2SO_4$ thu sau quá trình li tâm sẽ được sấy khô. Với lượng tiêu hao 1340 kg thạch cao, 340 kg CO_2, 60 kg H_2SO_4 và 260 kg NH_3, ta thu được 1 tấn sunphat amon và 760 kg $CaCO_3$ chất lượng cao. $CaCO_3$ được dùng trong sản xuất vật liệu xây dựng, vôi hóa đất...

17.2.1.4. Chế biến thạch cao photpho thành lưu huỳnh và vôi, hoặc axit sunfuaric và vôi

Sunphat canxi bị khử bởi than cốc hoặc các sản phẩm của sự chuyển hóa khí tự nhiên:



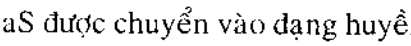
$$CaSO_4 + 2C \xrightarrow{850^oC} CaS + 2CO_2$$



$$CaSO_4 + 4CO \rightarrow CaS + 4CO_2$$

$$CaSO_4 + 4H_2 \rightarrow CaS + 4H_2O$$

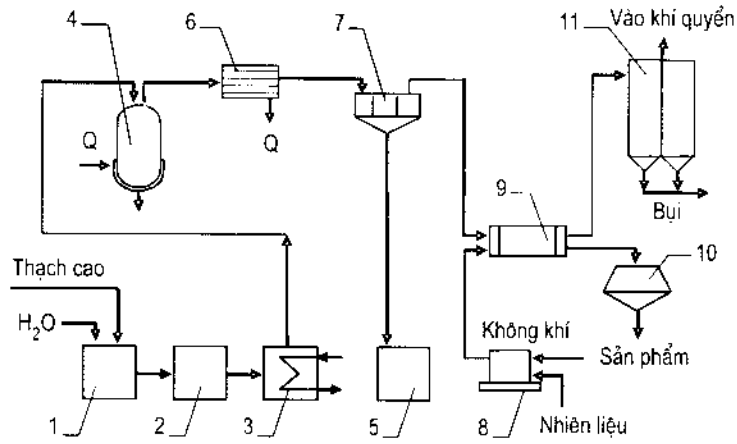
Sau đó CaS được chuyển vào dạng huyền phù với nước bằng khí CO_2:



$$CaS + H_2O + CO_2 \rightarrow H_2S + CaCO_3$$

H_2S có thể được đốt cháy hoàn toàn thành SO_2 để sản xuất H_2SO_4 hay oxi hóa một phần để thu lưu huỳnh nguyên tố theo phương pháp Claus.

Theo sơ đồ trên hình 17.4, thạch cao ẩm được khử nước trong thiết bị I. Nhiệt độ cần thiết được tạo ra bằng cách đốt các hydrocacbon còn lại trong khí đi ra từ thiết bị phản ứng II. Trong thiết bị II, $CaSO_4$ chuyển hóa thành CaS dưới tác dụng của tác nhân khử, ở nhiệt độ gần 850^oC



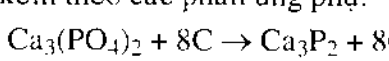
Hình 17.4. *Sơ đồ hệ thống công nghiệp thử nghiệm chế biến phế thải thạch cao*
1 - máy trộn; 2- thùng lưu trữ; 3- bình lưu lượng; 4-nồi áp suất;
5- bình chứa phần lọc; 6 - thiết bị; 7 - thiết bị lọc chân không; 8 - lò;
9 - máy sấy thùng quay; 10 - bình chứa sản phẩm; 11 - xiclon.

17.2.2. Xử lý chất thải rắn của sản xuất axit photphoric bằng nhiệt

Nguyên liệu bị khử bởi than trong lò điện với sự có mặt của oxit silic trong liệu lò.

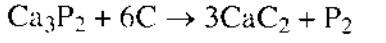
$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + 2SiO_2 \rightarrow P_2 + 5CO + Ca_3Si_2O_7$$

Quá trình kèm theo các phản ứng phụ:

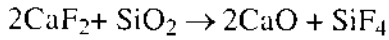


$$Ca_3(PO_4)_2 + 8C \rightarrow Ca_3P_2 + 8CO$$

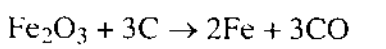
$$Ca_3P_2 + 6C \rightarrow 3CaC_2 + P_2$$



$$2CaF_2 + SiO_2 \rightarrow 2CaO + SiF_4$$

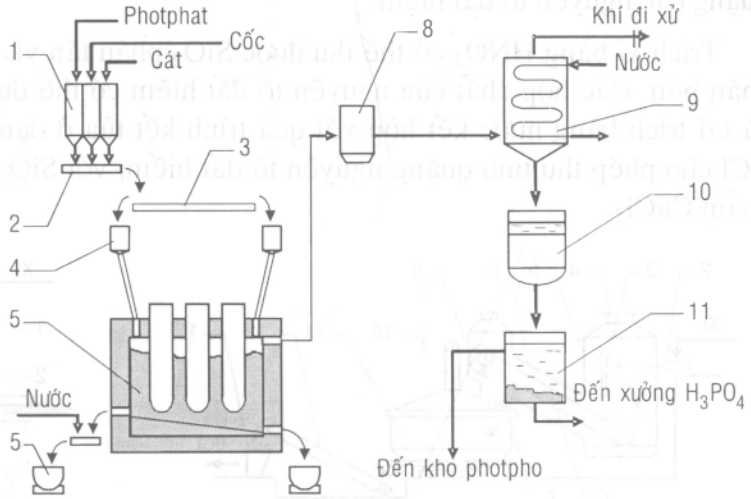


$$Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$$



$$4Fe + P_2 \rightarrow 2Fe_2P$$

Có 2 phương pháp để thu H_3PO_4: một bậc và hai bậc. Trong phương pháp một bậc, khí lò được đốt rồi làm nguội, thủy hóa, đưa vào thiết bị lọc điện để thu hồi sương mù axit photphoric. Phương pháp hai bậc hoàn thiện hơn và đang được áp dụng rộng rãi. Theo đó, photpho được ngưng tụ từ khí được đem đốt tạo thành P_2O_5. Thuỷ hóa sản phẩm tạo thành sẽ thu được axit photphoric. Photpho lỏng ngưng tụ trong thiết bị được cho vào bình chứa để lắng. Photpho sẽ phân lớp, tạo thành bùn gồm có photpho bụi, SiO_2 và mồ hóng. Trên 1 tấn photpho thu được, trong lò điện hình thành 4000 m^3 khí có nồng độ CO cao, 0,1 - 0,5 tấn Fe_2P, 0,05 - 0,35 tấn bụi, 7,5 - 11 tấn bùn silic, gần 50 kg bùn chứa sắt. Fe_2P, Fe_3P hình thành trong khi khử $Ca_3(PO_4)_2$ và Fe_2O_3 được lấy ra khỏi lò theo chu kỳ xác định, để nguội sẽ tạo khối giống gang, được sử dụng chủ yếu trong luyện kim. Các sản phẩm này được dùng như chất pha trong quá trình đúc hoặc là chất khử oxi, cũng như làm vật liệu chống tia phóng xạ. Bụi từ thiết bị lọc điện có thể dùng làm phân khoáng vì trong thành phần của nó có đến 22% P_2O_5 và 15% K_2O. Khí ra khỏi thiết bị ngưng tụ chứa khoảng 85% CO, 0,05% photpho, 0,2 - 0,4% PH_3, 0,5 -1% H_2S (tính theo thể tích) và các tạp chất khác, sẽ được sử dụng làm nhiên liệu. Sau khi loại tạp chất (PH_3, H_2S, P...), CO sẽ được dùng trong tổng hợp hóa học.



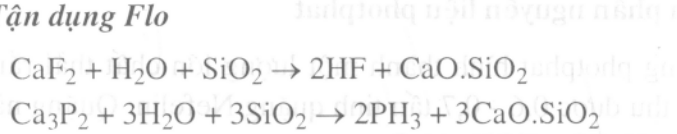
Hình 17.5. Sơ đồ sản xuất photpho theo phương pháp nhiệt

1- thùng nhập nguyên liệu; 2- máy trộn; 3- bộ phận nhập liệu; 4- thùng nhập liệu lò; 5- lò điện; 6- rãnh thoát bùn xỉ; 7- rãnh thoát photpho sắt; 8- lọc điện; 9- thiết bị ngưng tụ; 10- bình chứa photpho lỏng; 11- thùng lắng.

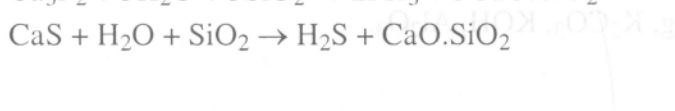
17.2.2.1. Tận dụng cặn

Cặn có hàm lượng trung bình như sau: 38-42% CaO, 2-5% Al_2O_3, 44- 8% CaO, 0,5-3% P_2O_5,), 5-1% MgO, 0,5-1% Fe_2O_3 và các phần tử khác. Do cặn có chứa flo (3,6% ở dạng CaF_2), photpho (3,6% ở dạng P_2O_5), lưu huỳnh nên không thể ứng dụng trực tiếp các phương pháp tái sử dụng như đối với cặn hình thành trong quá trình luyện gang. Cặn này ở Liên Xô cũ đã được nghiên cứu với mục đích làm vật liệu xây dựng và các vật dụng khác.

17.2.2.2. Tận dụng Flo



$$CaF_2 + H_2O + SiO_2 \rightarrow 2HF + CaO.SiO_2$$



$$Ca_3P_2 + 3H_2O + 3SiO_2 \rightarrow 2PH_3 + 3CaO.SiO_2$$

$$CaS + H_2O + SiO_2 \rightarrow H_2S + CaO.SiO_2$$

17.2.2.3. Sản xuất đá bọt từ xỉ photpho nóng chảy

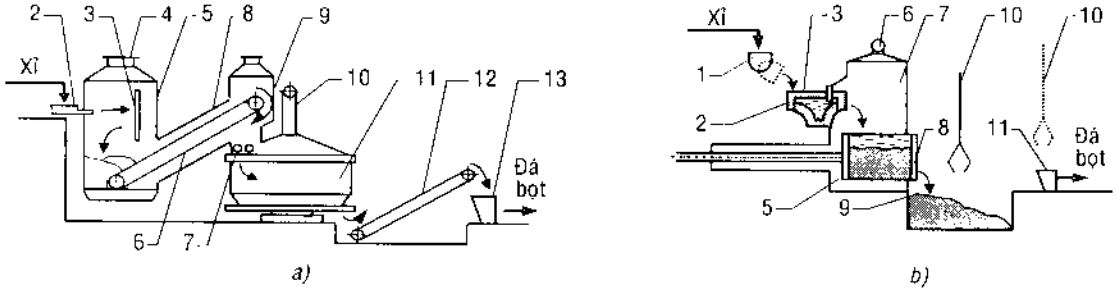
Một trong các sơ đồ sản xuất đá bọt từ xỉ photpho nóng chảy được trình bày trên hình 17.6a. Xỉ nóng chảy bị phá vỡ bằng các tia nước dưới áp suất cao và tiếp tục vỡ khi va đập vào màn chắn, rơi xuống băng tải. Khí thoát ra và vật liệu được làm nguội. Các cục xỉ nóng đông đặc được cho vào máy nghiền để phá vỡ đến hạt có kích thước 100 mm, được tiếp tục làm nguội trong thiết bị truyền nhiệt và vận chuyển vào công đoạn chế biến tiếp theo. Khí thoát ra từ buồng chứa và hành lang sẽ đi vào các ống dẫn khí.

Đá bọt còn được chế biến từ xỉ photpho nóng chảy bằng phương pháp bể nước ổn định với tháo liệu bằng cách đẩy (hình 17.6b).

Xỉ photpho dạng hạt được sử dụng như phụ gia khoáng hoạt tính cho liệu lò xi măng (đến 15%). Việc ứng dụng chúng trong công nghiệp xi măng cho phép giảm tiêu hao năng lượng đến 6-7% và tăng độ cứng cho xi măng.

Các ứng dụng của photpho trong sản xuất rất đa dạng. Ở Mỹ, xỉ photpho được dùng để vôi hóa đất. Trong những năm gần đây, người ta đã quan tâm đến việc chế biến xỉ photpho bằng phương pháp hóa học với mục đích thu hồi các sản phẩm có giá trị và tinh quặng các nguyên tố đất hiếm.

Trích xỉ bằng HNO_3 có thể thu được SiO_2 phân tán và dung dịch $Ca(NO_3)_2$ dùng làm phân bón. Các hợp chất của nguyên tố đất hiếm có thể được trích bằng 3,butyl photphat và tái trích bằng nước kết hợp với quá trình kết tủa ở dạng hydroxit. Xử lý xỉ này bằng HCl cho phép thu tinh quặng nguyên tố đất hiếm, với SiO_2 có độ tinh khiết cao và thành phẩm $CaCl_2$.



Hình 17.6. *Sơ đồ sản xuất đá bọt*

a- phương pháp thổi nước: 1- rãnh xỉ của lò điện; 2- thiết bị thổi tia nước; 3- màn chắn; 4- ống thoát khí; 5- buồng thu khí; 6- băng tải; 7- máy đập; 8- hành lang nghiêng; 9- buồng tháo sản phẩm; 10- ống nhập không khí; 11-thiết bị làm nguội; 12- băng vận tải; 13- thùng chứa.
b- phương pháp bể nước: 1- gàu xỉ; 2- máng xỉ; 3- tấm chắn nước; 4- cơ cấu đẩy; 5- bể ổn định; 6- tường lật được; 7- buồng chứa khí; 8- ống ra; 9- thùng chứa đá bọt; 10- máng cạp; 11- thùng chứa sản phẩm đã nghiền.

17.2.3. Sử dụng toàn phần nguyên liệu photphat

Quá trình tuyển quặng photphat hình thành một lượng lớn chất thải rắn. Sản xuất 1 tấn tinh quặng Apatit, ta thu được 0,6 - 0,7 tấn tinh quặng Nefelin. Quặng này có thể chế biến thành: sôđa, xi măng, K_2CO_3, KOH, Al_2O_3.

Theo phương pháp này, tinh quặng nefelin ở dạng bột được thiêu kết với $CaCO_3$.

$$Na_2O.\ K_2O.Al_2O_3.nSiO_2 + 2CaCO_3 \rightarrow Na_2O.K_2O.Al_2O_3 + (2CaO.nSiO_2) + 2CO_2$$

Sản phẩm thiêu kết được trích bằng nước. $Na_2O.K_2O.Al_2O_3$ sẽ chuyển vào dung dịch lọc. $2CaO.nSiO_2$ được tách và dùng trong sản xuất xi măng, phần lọc chứa Na_2SiO_3 được cho vào nồi hơi để khử silic ở áp suất 0,6 - 0,7 MPa

$$5Na_2SiO_3 + 3\ Na_2O.Al_2O_3 \rightarrow (3\text{-}4)Na_2O.3Al_2O_3 + \underbrace{5SiO_2.nH_2O + (8\text{-}10)NaOH}_{\text{Bùn lắng}}$$

Dung dịch được cacbonat hóa bởi khói lò thiêu kết:

$$Na_2O.K_2O.Al_2O_3 + 2CO_2 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3 + K_2CO_3$$

Để thu được $Al(OH)_3$, người ta tiến hành lọc dung dịch. Trong phần nước lọc, ngoài Na_2CO_3, còn có $NaHCO_3$, $KHCO_3$ và K_2SO_4 do trong khí lò có SO_2.

$$NaHCO_3 + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$KHCO_3 + KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

Na_2CO_3 và K_2CO_3 được tách ra khỏi dung dịch dựa trên sự khác biệt của độ hòa tan theo nhiệt độ.

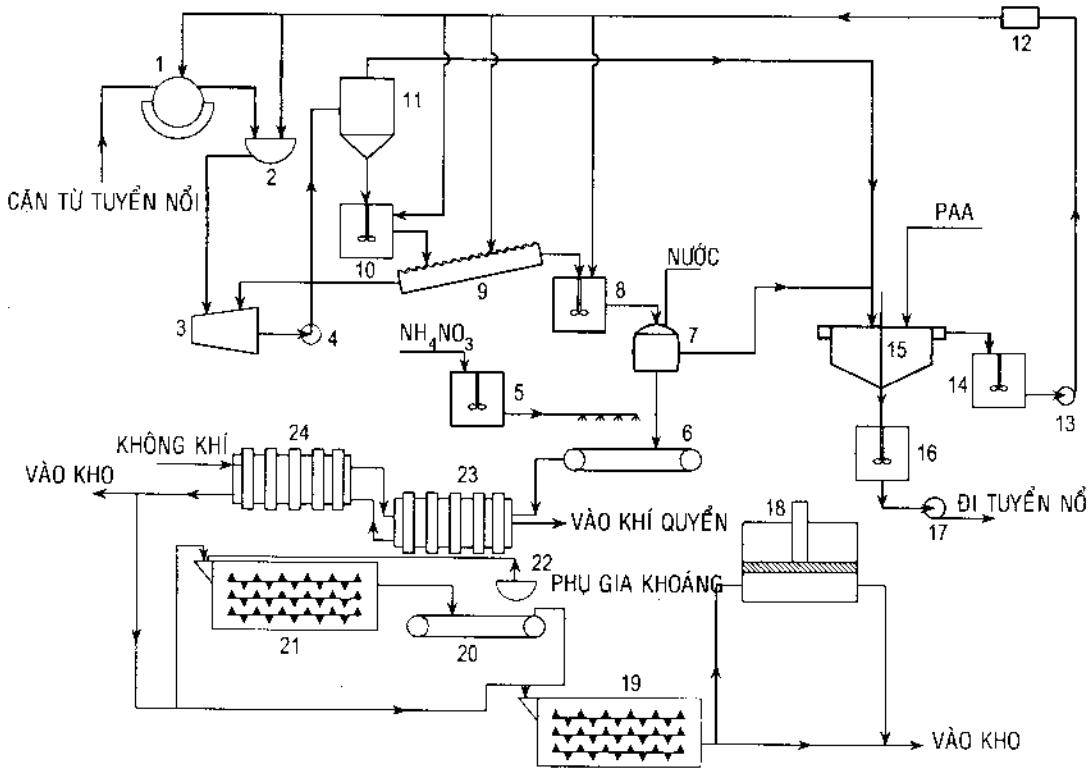
17.3. XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN TỪ QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT PHÂN KALI

Hơn 90% muối kali, chủ yếu là KCl, khai thác từ lòng đất được sử dụng làm phân bón. Khoáng sản kali là hỗn hợp KCl và NaCl cùng các tạp không tan. Phần khoáng sản không tan còn lại thường được chế biến thành Al_2O_3 và đồng thời thu được sản phẩm phụ là KCl. Quá trình chế biến và tuyển nguyên liệu trong công nghiệp kali hàng năm thải ra hàng triệu tấn NaCl và hàng trăm ngàn tấn cặn muối đất sét.

Quặng kali được chế biến bằng các phương pháp khác nhau, thường dùng nhất là phương pháp kết tinh từ dung dịch và tuyển nổi. 1 tấn KCl thành phẩm tạo ra 3 - 4 tấn muối phế thải với các tạp chất như NaCl, $CaSO_4$, $MgCl_2$, Brôm và các chất không tan khác. Thành phần chất thải như sau: 89 - 90% NaCl, 4,4 - 5% NaBr, 1,1%$CaSO_4$, $MgCl_2$ 0,1%, 4,4 - 4,8% chất không tan. Trong thực tế, một lượng nhỏ phế thải muối được dùng để sản xuất muối ăn, còn đa số thải vào nguồn nước mặt, biển, lấp khoảng trống của các xí nghiệp mỏ.

Muối phế thải chứa đến 90% NaCl có thể dùng để sản xuất soda, clo... Tuy nhiên, điều này chỉ thích hợp cho các nhà máy ở gần mỏ Kali vì việc vận chuyển nguyên liệu rẻ tiền như thế không có hiệu quả kinh tế. Cần phải để ý là việc sử dụng trực tiếp các phế thải này trong công nghiệp clo sẽ gặp khó khăn do trong thành phần muối có chứa sunphat, chất không tan và KCl. Phế liệu thải ra từ việc tuyển nổi KCl còn chứa các amin được sử dụng làm tác nhân nổi. Dưới đây chúng ta sẽ khảo sát một số công nghệ tái sử dụng phế thải muối.

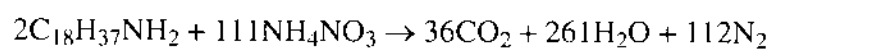
Trên hình 17.7 trình bày sơ đồ công nghệ quá trình sản xuất muối ăn cho gia súc từ muối phế thải. Phân đoạn 5mm và 0,1 mm có hàm lượng KCl và phần không tan lớn nhất.



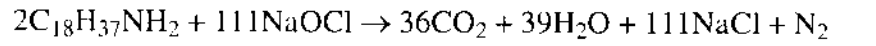
Hình 17.7. *Sơ đồ sản xuất muối ăn cho gia súc từ muối phế thải*

1- thiết bị lọc chân không; 2- máy khuấy ngang; 3- hồ; 4, 13, 17- máy bơm; 5, 8, 14, 16 - máy khuấy; 6, 20- băng tải; 7- máy li tâm; 9 - thiết bị phân loại thuỷ động; 10- thùng tiếp xúc; 11- xiclon nước; 12- bồn cao vị; 14- hệ thống làm nguội; 15- thiết bị ngưng kết; 18- máy ép; 19, 21- máy trộn vít tải; 22- thùng lường đa cấu tử; 23, 24- máy sấy dạng trống;

Quá trình công nghệ bao gồm khử cặn của phế thải, trích KCl bằng dung dịch NaCl, sấy, đun nóng muối, thêm phụ gia khoáng và đóng khối. Dung dịch được lắng trong nhằm mục đích tuần hoàn. Các công đoạn quan trọng là tách ẩm và loại các amin ra khỏi sản phẩm, sấy, đun muối. Amin chỉ có thể được tách hoàn toàn khi đun muối đến nhiệt độ $\geq 500^oC$. Với mục đích giảm nhiệt độ đun, ta có thể sử dụng chất oxi hóa như NH_4NO_3 và NaOCl, khi tác dụng phân hủy các tạp amin. Ví dụ:



$$2C_{18}H_{37}NH_2 + 111NH_4NO_3 \rightarrow 36CO_2 + 261H_2O + 112N_2$$

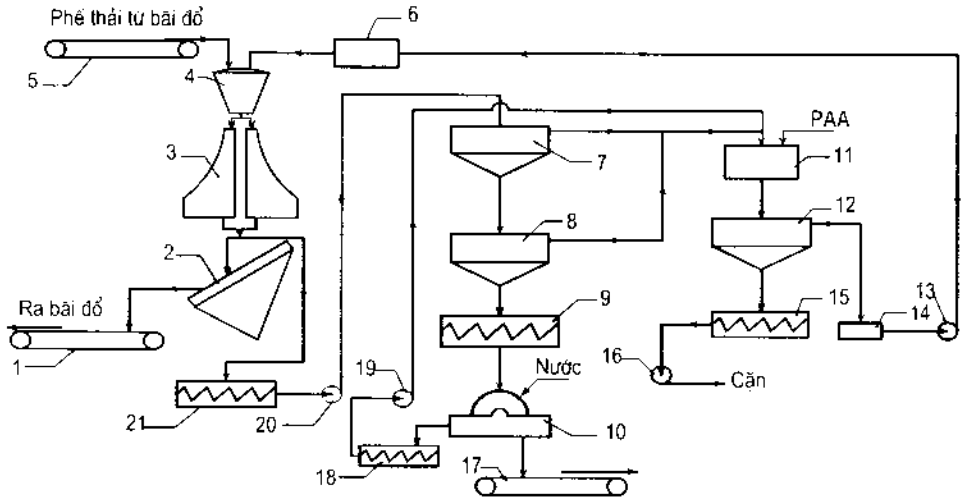


$$2C_{18}H_{37}NH_2 + 111NaOCl \rightarrow 36CO_2 + 39H_2O + 111NaCl + N_2$$

Sử dụng lượng NH_4NO_3 gấp đôi lý thuyết sẽ tách amin hoàn toàn trong vòng 15 phút ở nhiệt độ 300^oC; sử dụng NaOCl còn cho phép giảm nhiệt độ xuống còn 150 - 200^oC. Việc sử dụng các chất oxi hóa này không tạo ra tạp chất phụ cho sản phẩm.

Một ví dụ của việc sử dụng muối thải để sản xuất muối công nghiệp được trình bày trên hình 17.8. Trong trường hợp này, lượng tạp chất tối đa tập trung trong phân đoạn

0,315 - 3 mm. Muối thải được cho vào phễu nhập liệu chung với nước, tạo thành bùn với tỉ lệ lỏng:rắn = 0,8 -1, tự chảy vào lưới để phân loại. Hạt lớn hơn 3 mm được phân loại tiếp trên sàng và thải bỏ. Bùn với hạt nhỏ hơn 3mm được tập trung vào máy trộn, bơm vào thiết bị lắng 7. Cặn ngưng kết ở đây sẽ được phân loại tiếp trong thiết bị lắng 8, có dạng bùn với tỉ lệ lỏng:rắn = 1,5:1. Từ đó, bùn được đưa qua máy trộn 9 và cho vào máy li tâm. Ở đây, các tinh thể muối tách ra khỏi dung dịch nước cái và được rửa bằng nước muối sau li tâm có độ ẩm 5 - 7%. Sau ly tâm, muối được sấy để thu sản phẩm thỏa mãn yêu cầu trong kỹ thuật (97,82% NaCl, 0,48% chất không tan, 0,43% Ca^{2+}, 0,02% Mg^{2+}, 0,9% H_2O). Nước từ các thiết bị và dung dịch nước cái của công đoạn li tâm được tiến hành lắng trong bể lắng 12. Polyacrilamit để châm vào để thúc đẩy quá trình lắng. Phần nước sau lắng chứa 0,1 kg/m^3 SS đưa vào bể chứa để tuần hoàn trong quá trình sản xuất, còn phần bùn lắng có nồng độ các hạt đất sét cao được đưa vào hầm lưu trữ.

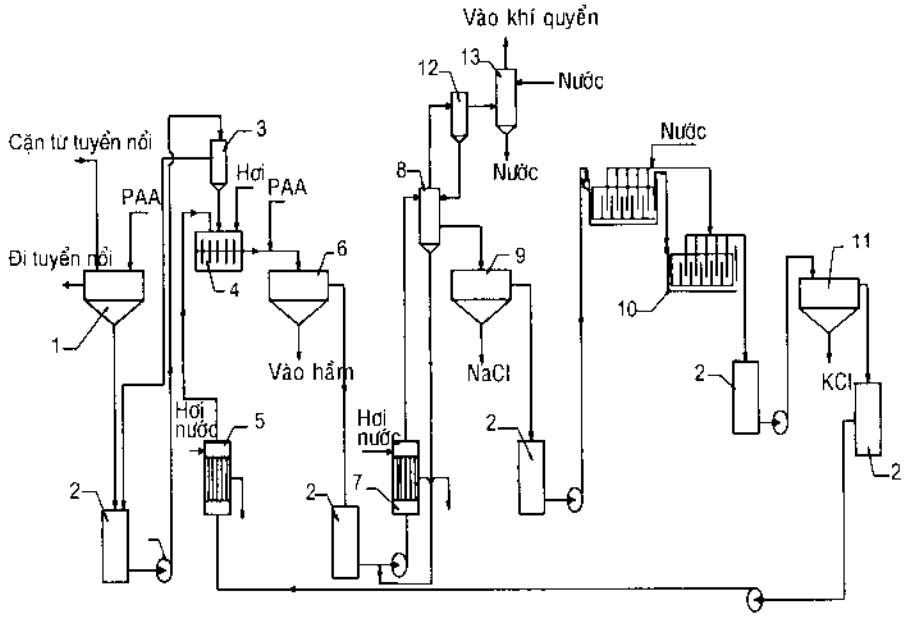


Hình 17.8. *Sơ đồ sản xuất muối công nghiệp từ muối phế thải*
1, 5, 17 - băng tải; 2 - sàng; 3 - rây; 4 - phễu nhập liệu; 6, 11, 14 - thùng chứa;
7, 8, 12 - bể lắng; 9, 15, 18, 21 - máy trộn; 10 - máy li tâm; 13, 16, 19, 20 - máy bơm.

Cặn muối, đất sét hình thành trong sản xuất KCl là huyền phù phân tán cao, chứa các thành phần không tan và có hàm lượng muối khoảng 200 g/l. Cặn bùn lơ lửng gồm 9,8 - 11,5% KCl, 18,5 - 20% NaCl, 0,3 - 1,5% $MgCl_2$, 0,2 - 0,5 $CaSO_4$, 0,1 - 0,4% $CaCl_2$. Huyền phù này có tỷ lệ lỏng: rắn = 1,7 - 2,5.

Từ cặn này, ta có thể sản xuất các sản phẩm như KCl, NaCl, dung dịch kiềm clomagezit. Sơ đồ chế biến bùn đất sét - muối bằng phương pháp hòa tan-kết tinh được trình bày trên hình 17.9. Theo sơ đồ này, sau khi ngưng kết trong thiết bị lắng, bùn đất sét-muối ở dạng huyền phù được đưa vào bể chứa trung gian. Máy đo liều lượng dung dịch nước cái kiềm được cho vào thiết bị phản ứng - hòa tan để kiểm soát quá trình trích li KCl ra khỏi pha rắn. Nồng độ KCl trong dung dịch bão hòa kiềm (ở 85°C) phụ thuộc tỷ lệ lỏng - rắn trong bùn ban đầu, thông thường thay đổi trong khoảng 211,7-281g/1000 g H_2O. Huyền phù nóng này được tiếp tục cho qua bể lắng, ở đây được cho thêm dung dịch PAA 0,5% (300 - 400g/tấn chất không tan) để thúc đẩy quá trình ngưng kết. Từ đó, phần

bùn được cho vào hầm lưu trữ, phần nước trong được cho vào bể chứa trung gian. Sau đó dung dịch được cô đặc đến độ quá bão hòa theo KCl từ 0,97 - 1,09. Dung dịch sau cô đặc là huyền phù (pha rắn gồm 99 - 99,8% NaCl, 0,1 - 0,9% KCl, 0,03 - 0,15% $CaSO_4$, 0,1 - 0,5% phần không tan) chứa đến 20g $MgCl_2$/1000g H_2O được cho vào bể lắng 9. Các tinh thể được tách ra khỏi chất lỏng. Phần nước trong được kết tinh khi làm nguội bằng nước sẽ thu được các tinh thể KCl nhuyễn (0,2 - 0,38 mm). KCl được ngưng kết ở trong sản phẩm từ 95,3 - 100%, còn phần lỏng được quay trở lại thiết bị phản ứng hòa tan.



Hình 17.9. *Sơ đồ chế biến bùn đất sét - muối bằng phương pháp hòa tan - kết tinh*
1, 6, 9, 11 - thiết bị lắng; 2 - thùng chứa; 3 - bộ định lượng huyền phù; 4 - thiết bị phản ứng - hòa tan; 5 - thiết bị đun; 7 - thiết bị cô đặc; 8 - bộ phân li; 10 - thiết bị kết tinh; 12 - bộ thu hồi bọt; 13 - baromet.

17.4. XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN DO SẢN XUẤT TÔN TRÁNG KẼM

17.4.1. Quá trình hình thành chất thải rắn do sản xuất tôn tráng kẽm

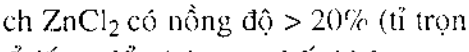
Công nghệ sản xuất tôn tráng kẽm cơ bản như sau: kẽm ở dạng thỏi được nung nóng chảy rồi phủ lên bề mặt thép đã được tẩy sạch. Để đun nóng chảy kẽm, người ta dùng chất trợ dung là NH_4Cl và lưu huỳnh để chống oxy hoá trên bề mặt kẽm. Các phản ứng giữa kẽm và các chất này tạo ra hỗn hợp dạng bọt nổi lên trên bề mặt kẽm nóng chảy. Nó không có ích cho quá trình mạ kẽm nên được vớt ra liên tục và chứa vào các thùng kim loại. Chất thải này phát sinh ở dạng lỏng và có màu đen nên được gọi là nước đen. Khi để nguội, nước đen hoá rắn và đó chính là chất thải rắn do sản xuất tôn tráng kẽm. Thời gian trước đây, ở một số xí nghiệp, chất thải này bị thải bỏ bừa bãi, số khác được chứa vào các thùng phuy kim loại rồi theo định kỳ chở đi đổ ở nhiều nơi khác nhau như bãi rác sinh hoạt, chôn lấp tạo mặt bằng xây dựng, đổ xuống sông, ao hồ và thậm chí đổ xuống ruộng ven đường. Theo số liệu thống kê năm 1998, lượng nước đen này vào khoảng 60 tấn/tháng.

Theo kết quả nghiên cứu của tài liệu [20], hàm lượng kẽm trung bình trong chất thải rắn (nước đen) vào khoảng 43,5% khối lượng, trong đó phần kẽm tan chiếm 24,78%, còn phần không tan chiếm 18,72%, ngoài ra trong thành phần của nước đen còn chứa một số nguyên tố khác như Zn 53,4%, Cl 14,8%, Fe 1,12%, Pb 0,03%. Lượng kẽm trong nước đen tương đương với quặng sunfua nghèo, nhưng so với quặng kẽm - chì, kẽm oxit thì hàm lượng này cao hơn hẳn. Với thành phần này, nếu đổ bỏ bừa bãi sẽ có tác hại rất lớn đến môi trường do $ZnCl_2$ dễ tan và phát tán vào trong môi trường nước. Tuy nhiên, nếu tận dụng nước đen như một nguồn nguyên liệu thì công nghệ chế biến sẽ đơn giản hơn rất nhiều so với việc chế biến từ quặng mỏ tự nhiên.

17.4.2. Quy trình công nghệ tái sử dụng chất thải rắn từ quá trình sản xuất tôn tráng kẽm

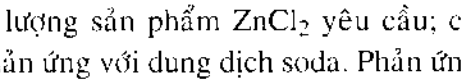
Công nghệ tái sử dụng toàn phần chất thải rắn nêu trên được trình bày trên hình 17.10.

Theo sơ đồ này, trước tiên xỉ kẽm được tách ra khỏi thùng chứa kim loại, đập đến kích thước càng nhỏ càng tốt (đường kính tương đương thường vào khoảng 10mm). Do tính dòn, dễ vỡ nên việc đập nhỏ được thực hiện khá dễ dàng. Tiếp theo, xỉ đã đập nhỏ được cho vào bể, ngâm nước để hòa tan các chất tan, chủ yếu là $ZnCl_2$. Quá trình này được thực hiện nhiều lần với dòng nước tuần hoàn nhằm mục đích hòa tan triệt để $ZnCl_2$ trong chất thải. Dung dịch $ZnCl_2$ có nồng độ > 20% (tỉ trọng >1,2) được khử sắt bằng oxi già H_2O_2 và dẫn qua bể lắng để tách tạp chất không tan. Thành phần cặn chủ yếu là $Fe(OH)_3$, tuy nhiên khối lượng không nhiều nên sẽ được tích lũy trong bể chứa và dùng để sản xuất bột màu. Còn dung dịch $ZnCl_2$ được đem đi cô đặc, kết tinh một lần hay nhiều lần tùy theo chất lượng sản phẩm $ZnCl_2$ yêu cầu; chế biến thành cacbonat kẽm $ZnCO_3$ bằng cách cho phản ứng với dung dịch soda. Phản ứng diễn ra như sau:



$$ZnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3\downarrow + 2\,NaCl$$

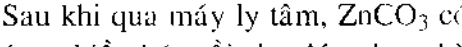
$ZnCO_3$ kết tủa được lấy ra khỏi dung dịch muối bằng cách rửa bằng nước nhiều lần rồi cho vào máy li tâm. Sau khi qua máy ly tâm, $ZnCO_3$ có độ ẩm khoảng 20% sẽ được sấy khô, nghiền trong máy nghiền búa rồi cho đóng bao thành phẩm. $ZnCO_3$ ít được ứng dụng trong thực tế nhưng khi nung ở nhiệt độ lớn hơn 400^0C ta sẽ thu được oxit kẽm.



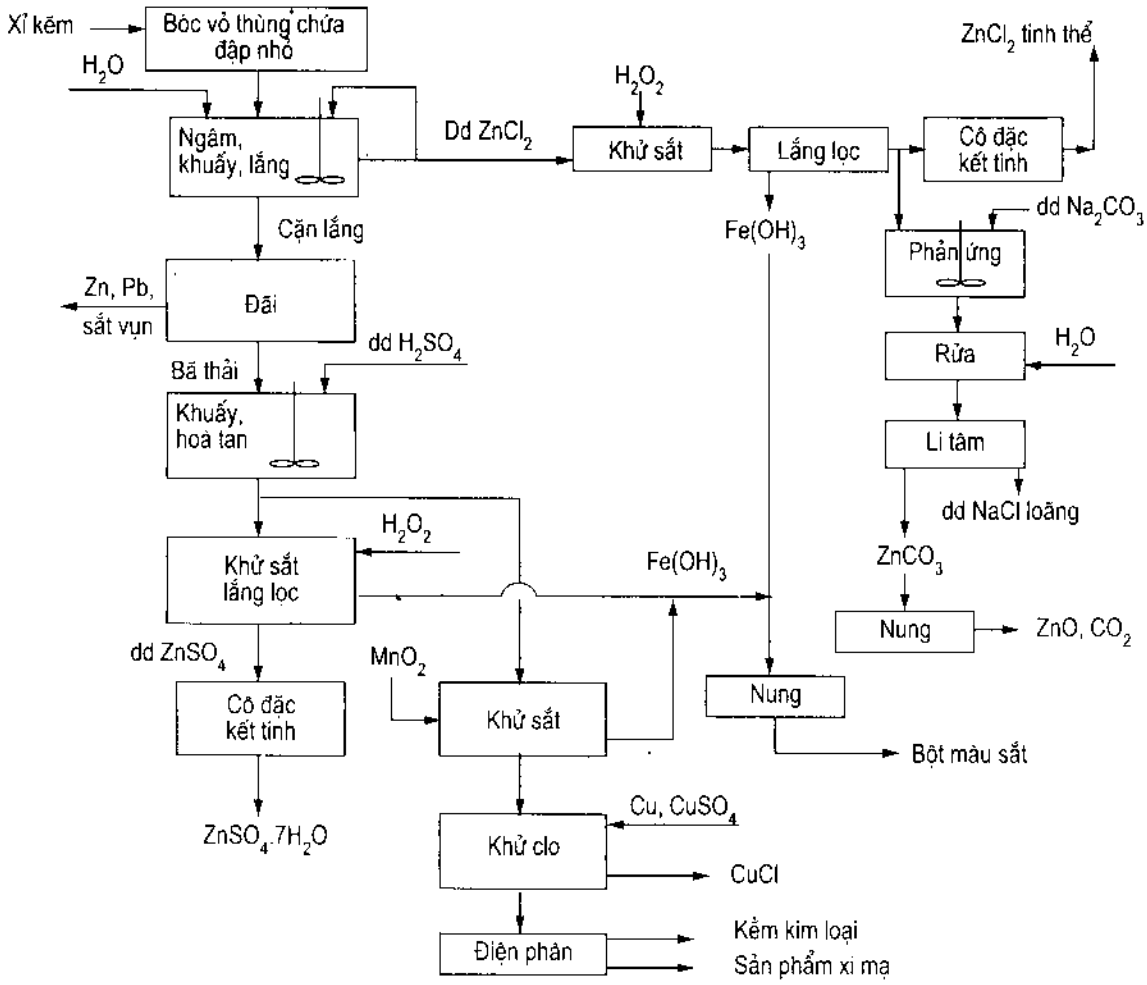
$$ZnCO_3 \xrightarrow{t>400^0C} ZnO + CO_2$$

ZnO là chất được sử dụng trong nhiều ngành sản xuất như sơn, lưu hóa cao su, bột màu, gốm sứ, thủy tinh...

Phần xỉ kẽm còn lại trong bể ngâm không tan trong nước chủ yếu là $4ZnO.ZnCl_2.nH_2O$ dạng bột nhão, Zn, Pb, Fe ở dạng mảnh vụn, một ít hợp chất sắt II. Chì, kẽm, sắt có kích thước lớn hơn muối kẽm nên được tách ra khỏi hỗn hợp dễ dàng bằng cách đãi và rửa nước. Chúng sẽ được thu mua bởi các lò luyện kim màu và đen. Còn $4ZnO.ZnCl_2.nH_2O$ có thể được chế biến thành sunphat kẽm ($ZnSO_4$) bằng cách hoà tan với dung dịch H_2SO_4 trong thiết bị phản ứng có lắp cơ cấu khuấy. Phản ứng như sau:



$$4ZnO.ZnCl_2.nH_2O + 4H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + ZnCl_2 + (n+4)\,H_2O$$



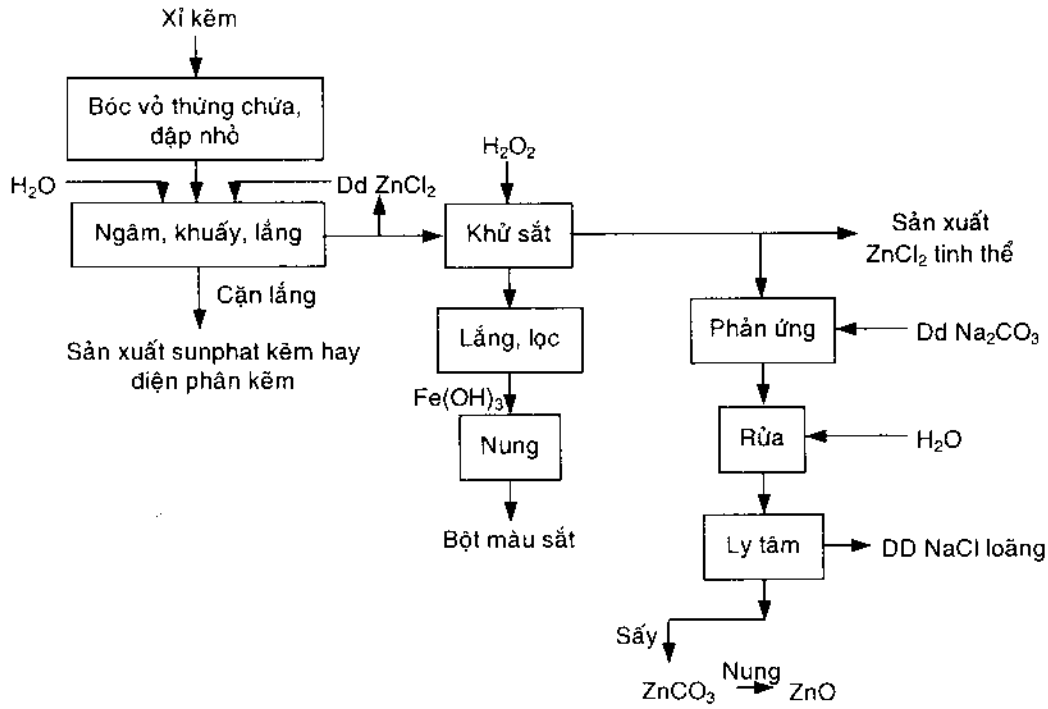
Hình 17.10. *Sơ đồ công nghệ tái sử dụng chất thải rắn của sản xuất tôn mạ kẽm*

Dung dịch $ZnSO_4$ cần được khử sắt bằng H_2O_2. Sắt II được oxy hoá thành hydroxit sắt III không tan $Fe(OH)_3$, được lắng và lọc để tách $Fe(OH)_3$ đem nung sản xuất hợp chất màu vô cơ. Dung dịch $ZnSO_4$ được cô đặc - kết tinh để thu các tinh thể $ZnSO_4.7H_2O$. Sunphat kẽm được dùng để sản xuất phân vi lượng.

Để điều chế dung dịch điện phân dùng cho xi mạ kẽm hoặc để thu hồi kẽm kim loại, dung dịch $ZnSO_4$ cần được khử sắt bằng MnO_2 ở pH = 1 rồi trung hoà tạo tủa hydroxit sắt III. Kết tủa $Fe(OH)_3$ cũng được lắng lọc để tách ra và dung dịch tiếp tục được tách loại Clo. Cho dung dịch sunphat đồng và đồng bột vào dung dịch để khử Clo. Khuấy trộn đủ thời gian phản ứng. Lắng lọc, tách cặn CuCl ra, đưa đi tái sinh đồng. Bổ sung axit sunfuaric vào dung dịch kẽm sunphat để điện phân. Thực hiện điện phân với điện cực catod bằng nhôm và anod bằng chì.

17.4.3. Sản xuất oxit kẽm

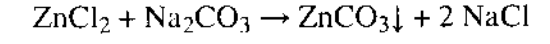
Quy trình công nghệ sản xuất oxit kẽm từ chất thải rắn của sản xuất tôn tráng kẽm được thể hiện trên hình 17.11.



Hình 17.11. *Sơ đồ sản xuất oxit kẽm từ dung dịch kẽm tan trong nước*

Xỉ đã đập nhỏ đến kích thước khoảng 10mm được cho vào bể, ngâm nước để hòa tan các chất tan, chủ yếu là $ZnCl_2$. Quá trình này được thực hiện nhiều lần với dòng nước tuần hoàn nhằm mục đích hòa tan triệt để $ZnCl_2$ trong chất thải. Dung dịch $ZnCl_2$ có nồng độ > 20% (tỉ trọng >1,2) được khử sắt bằng oxi già H_2O_2 và dẫn qua bể lắng để tách tạp chất không tan. Thành phần cặn chủ yếu là $Fe(OH)_3$, tuy nhiên khối lượng không nhiều nên sẽ được tích lũy trong bể chứa và dùng để sản xuất bột màu.

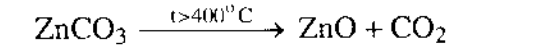
Dung dịch $ZnCl_2$ được chế biến thành cacbonat kẽm $ZnCO_3$ bằng cách cho phản ứng với dung dịch soda. Phản ứng diễn ra như sau:



$$ZnCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3\downarrow + 2\ NaCl$$

$ZnCO_3$ kết tủa được lấy ra khỏi dung dịch muối bằng cách rửa bằng nước nhiều lần rồi cho vào máy li tâm. Đối với dung dịch soda 55g/l, lượng nước rửa cần dùng là 40ml/1 lần rửa, và rửa 3 lần. Đối với dung dịch soda 110g/l, lượng nước rửa cần dùng là 35ml/1 lần rửa, và rửa 4 lần.

Sau khi qua máy ly tâm, $ZnCO_3$ có độ ẩm khoảng 20% sẽ được sấy khô, nghiền mịn và nung ở nhiệt độ lớn hơn 400^oC để thu được oxit kẽm.

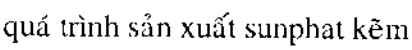


$$ZnCO_3 \xrightarrow{t>400^oC} ZnO + CO_2$$

Hiệu quả thu hồi đạt trên 99%. ZnO là chất được sử dụng trong nhiều ngành sản xuất như sơn, lưu hóa cao su, bột màu, gốm sứ, thủy tinh...

17.4.4. Sản xuất sunphat kẽm

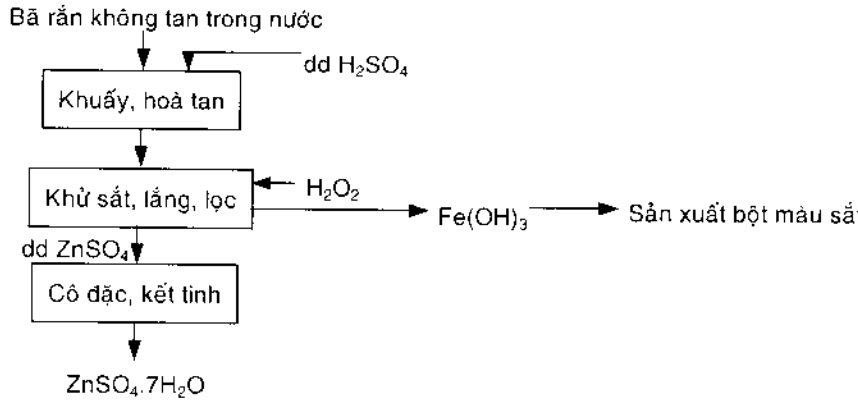
Xỉ kẽm hoà tan trích ly $ZnCl_2$ để sản xuất oxit kẽm. Phần xỉ kẽm còn lại trong bể ngâm không tan trong nước chủ yếu là $4ZnO.ZnCl_2.nH_2O$ dạng bột nhão, Zn, Pb, Fe ở dạng mảnh vụn, một ít hợp chất sắt II. Chì, kẽm, sắt có kích thước lớn hơn muối kẽm nên được tách ra khỏi hỗn hợp dễ dàng bằng cách đãi và rửa nước. Chúng sẽ được thu mua bởi các lò luyện kim màu và đen. Còn $4ZnO.ZnCl_2.nH_2O$ có thể được chế biến thành sunphat kẽm ($ZnSO_4$) bằng cách hoà tan với dung dịch H_2SO_4 25% trong thiết bị phản ứng có lắp cơ cấu khuấy. Lượng dung dịch axit sử dụng là 3l/1 kg bã. Phản ứng như sau:



$$4ZnO.ZnCl_2.nH_2O + 4H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + ZnCl_2 + (n+4)\,H_2O$$

Dung dịch $ZnSO_4$ cần được khử sắt bằng H_2O_2. Sắt II được oxy hoá thành hydroxit sắt III không tan $Fe(OH)_3$, được lắng và lọc để tách $Fe(OH)_3$ đem nung sản xuất hợp chất màu vô cơ. Dung dịch $ZnSO_4$ được cô đặc - kết tinh để thu các tinh thể $ZnSO_4.7H_2O$. Sunphat kẽm được dùng để sản xuất phân vi lượng.

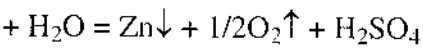
Sơ đồ công nghệ quá trình sản xuất sunphat kẽm được trình bày trên hình vẽ.



Hình 17.12. Sơ đồ công nghệ sản xuất sunphat kẽm từ bã rắn không tan trong nước

17.4.5. Quy trình điện phân tái sinh kẽm

Phương trình điện phân tổng quát:



$$ZnSO_4 + H_2O = Zn\downarrow + 1/2O_2\uparrow + H_2SO_4$$

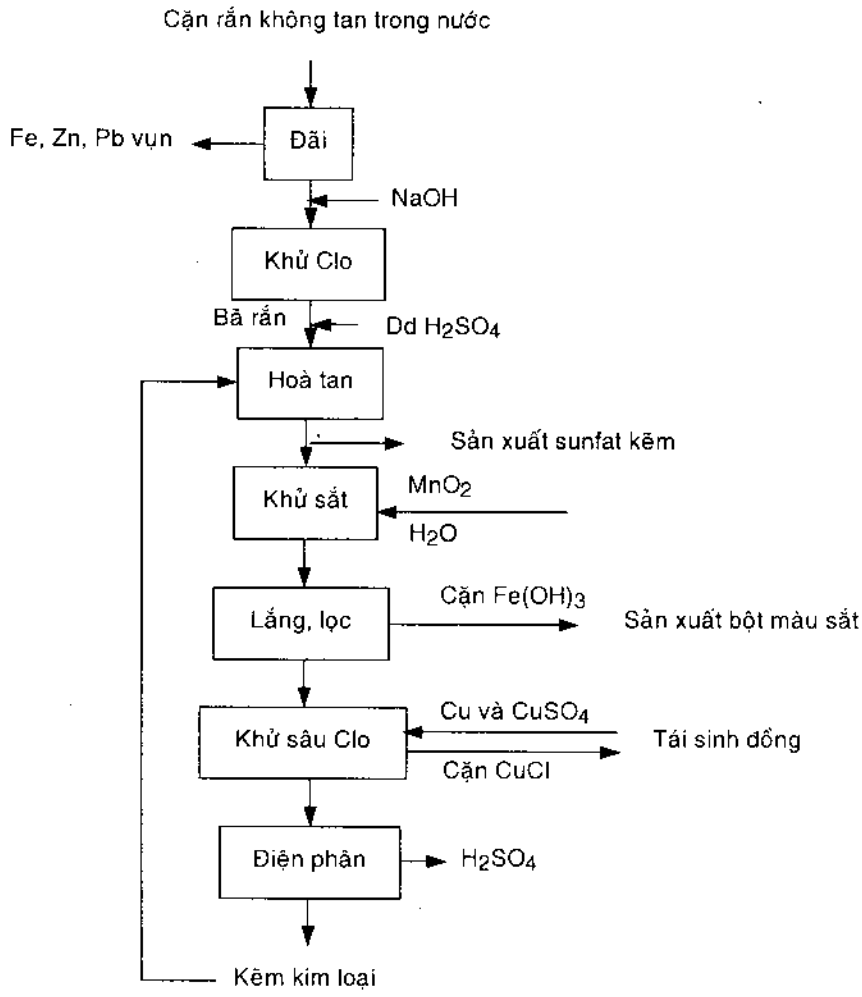
17.4.5.1. Quy trình công nghệ

Phần xỉ kẽm còn lại trong bể ngâm sau khi trích $ZnCl_2$ chủ yếu là $4ZnO.ZnCl_2.nH_2O$ dạng bột nhão, Zn, Pb, Fe ở dạng mảnh vụn, một ít hợp chất sắt II. Chì, kẽm, sắt có kích thước lớn hơn muối kẽm nên được tách ra khỏi hỗn hợp dễ dàng bằng cách đãi và rửa nước. Chúng sẽ được thu mua bởi các lò luyện kim màu và đen. Phần bã rắn còn lại sẽ điều chế dung dịch điện phân để thu hồi kẽm kim loại.

Đầu tiên, bã rắn sẽ được rửa bằng dung dịch kiềm đặc ở 100^oC để khử Clo. Tỷ lệ mol NaOH: Cl trong bã = 1,2:1 (tương đương 1,35g NaOH/g Cl). Sau đó, tiến hành rửa nước bã rắn để khử lượng NaOH còn trong bã.

Tách phần muối kẽm không tan trong nước bằng dung dịch H_2SO_4 120-150g/l, chuyển kẽm về dạng muối sunphat $ZnSO_4$. Sau đó, dung dịch $ZnSO_4$ cần được khử sắt bằng MnO_2. Lượng MnO_2 sử dụng bằng 10-12 lần lượng lý thuyết (7.8-9.3 g MnO_2/g Fe). Quá trình được thực hiện ở pH =1 trong thời gian 60 phút. Trung hoà dung dịch bằng NaOH để tạo tủa hydroxit sắt. Tủa $Fe(OH)_3$ tách ra sau khi lắng lọc được dùng trong sản xuất bột màu. Tiến hành bổ sung sunphat đồng và đồng bột vào dung dịch để khử Clo. Lượng sunphat đồng lấy bằng 2 lần lý thuyết (9.0 g $CuSO_4$/g Cl), lượng đồng bột sử dụng bằng 8 lần lượng lý thuyết (14.4g Cu/g Cl). Khuấy trộn cho phản ứng trong 4 giờ. Lắng lọc để tách cặn CuCl, CuCl được đưa đi tái sinh thành kẽm kim loại.

Phần dung dịch trong được pha loãng để nồng độ kẽm bằng 50g/l, bổ sung axit sunfuaric sao cho nồng độ axit trong dung dịch đạt 120-140g/l. Thực hiện điện phân với điện cực catod bằng nhôm và anod bằng chì, ở điều kiện mật độ dòng điện D_k = 555.55 A/m^2, điện thế điện phân U = 4-5V, khoảng cách giữa 2 điện cực là 60mm.



Hình 17.13. *Sơ đồ công nghệ tái sinh kẽm bằng phương pháp điện phân*

17.5. XỬ LÝ NHÔM PHẾ LIỆU

Căn cứ vào nguồn gốc phát sinh phế liệu, chúng ta có thể chia làm 2 nhóm chính:

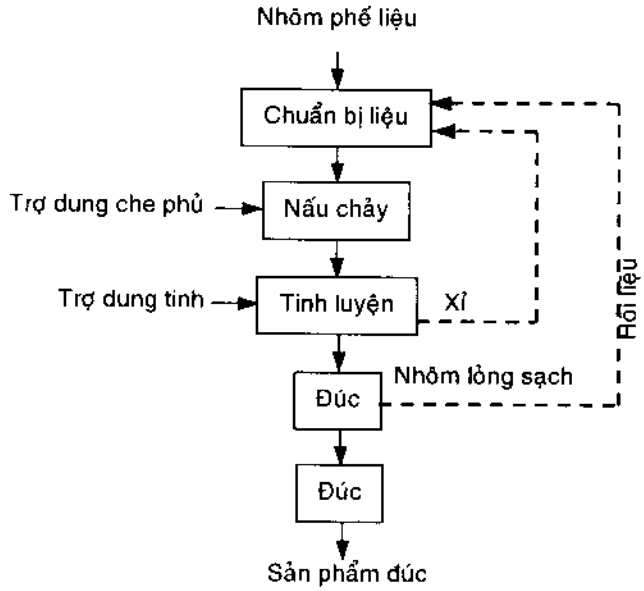
Nhóm a: Phế liệu phát sinh trong quá trình sử dụng, từ các chi tiết, phụ tùng và các thiết bị đã hư hỏng, bao gồm 3 loại chính:

- Phế liệu của ngành công nghiệp.
- Phế liệu dân dụng (trong đó có các vỏ lon bia phế liệu).
- Phế liệu quân dụng.

Nhóm b: Phế liệu sinh ra trong quá trình sản xuất, gia công kim loại, gồm các loại phế liệu luyện kim, phế liệu trong sản xuất cán, phế liệu sinh ra trong quá trình mạ, phủ tráng bề mặt...

Lượng phế liệu trong nhóm a và b phụ thuộc vào quỹ nhôm kim loại trong nền kinh tế quốc dân. Hiện nay, phế liệu nhóm a chiếm khoảng 40-50% tổng lượng phế liệu nhôm tái sinh. Xã hội càng phát triển cao, kỹ thuật càng hoàn thiện thì phế liệu nhôm của nhóm a tăng và của nhóm b giảm.

Việc thu hồi nhôm sạch từ nhôm phế liệu có ý nghĩa về mặt kinh tế và môi trường rất lớn, giảm được giá thành nguyên liệu đầu vào sản xuất đồng thời tiết kiệm ngoại tệ để nhập nhôm thương phẩm. Sơ đồ quy trình công nghệ tái sinh nhôm phế liệu bao gồm các giai đoạn sau:



Hình 17.14. *Sơ đồ tái sinh nhôm từ phế liệu*

Đầu tiên, nhôm phế liệu được phân ra thành 2 loại: nhôm dẻo (biến dạng được) và nhôm cứng (chứa nhiều Silic) chỉ được dùng để đúc sản phẩm nhôm. Nhôm được làm sạch khỏi đất, cát, bụi, vỏ nhựa, sắt thép, đồng, dầu mỡ bằng các biện pháp cơ học và hoá học.

Sau đó, phế liệu phải được rửa sạch bằng nước và sấy khô ở 150°C. Các phế liệu dạng rẻo, lon, phoi... cần đem đóng bánh cỡ 2-3 kg, khối lượng riêng phải đạt 1,5-1,8 kg/dm^3.

Nấu chảy một phần phế liệu trong lò nấu luyện, bổ sung chất trợ dung vào nồi. Chất trợ dung có thành phần như sau: 30% NaCl, 47% KCl, 23% Na_3ClF_3. Trong quá trình nấu luyện cần đảm bảo khuấy trộn hiệu quả nhằm tránh tình trạng phế liệu không nóng chảy hết và gạt lớp màng xỉ trên bề mặt nhôm lỏng tránh lớp nhôm oxit lẫn vào nhôm lỏng hay lắng xuống đáy nồi. Vào cuối quá trình nấu, ta bổ sung thêm chất biến tính vào nồi để tinh luyện nhôm. Nhôm lỏng sau khi tinh luyện được đổ vào khuôn đúc.

17.6. XỬ LÝ BÙN ĐỎ

17.6.1. Nguồn gốc phát sinh bùn đỏ

Bùn đỏ là loại chất thải rắn sinh ra từ quy trình sản xuất nhôm hydroxyt từ quặng bôxit. Khối lượng bùn đỏ khoảng 30 tấn/ngày và ngay tại bãi chứa, lượng chất rắn này đang tồn đọng khoảng 7.500 tấn. Bùn đỏ thải ra môi trường sẽ là tác nhân gây ô nhiễm, ảnh hưởng đến cây trồng, làm bẩn nguồn nước, gây các bệnh về da...

Thực tế, bùn đỏ ở dạng huyền phù có thành phần trung bình như sau:

- Phần lỏng: 1-3 g/l Na_2O, 1-3 g/l Al_2O_3;

- Phần rắn: 18 - 22 % Al_2O_3; 40 - 50% Fe_2O_3; 2 - 4% SiO_2; 2 - 5% TiO_2 và một số kim loại khác như Ca, Cu, Mg ...

Bùn đỏ chứa hàm lượng nhôm và sắt cao, cần có biện pháp thu hồi nhằm đem lại lợi ích về kinh tế và đảm bảo an toàn về mặt môi trường.

17.6.2. Các công nghệ xử lý bùn đỏ trên thế giới

17.6.2.1. Tách lỏng, thu hồi bùn đặc

Có nhiều phương pháp tách lỏng nhằm thu hồi bùn đặc, đã áp dụng trên thế giới như:

- Lắng: có khả năng thu hồi bùn rắn với hàm lượng chất rắn vào khoảng 25%. Ngoài ra, có thể áp dụng một số phương pháp như điều chỉnh pH, phương pháp từ, bổ sung kim loại hoặc sử dụng các polyme trợ keo tụ, tuy nhiên, hiệu quả lắng tăng không đáng kể mà chi phí hóa chất khá cao, nên không được ứng dụng.

- Phương pháp lọc ép bùn ở áp suất 13 kg/cm^2, thu bùn ở dạng bánh rắn

- Phương pháp ly tâm có bổ sung chất keo tụ có thể đạt nồng độ chất rắn lên đến 38%.

17.6.2.2. Đóng rắn

Bùn đỏ được trộn với than non hay than nâu với tỉ lệ (0,5-10):1. Chất lỏng trong bùn đỏ sẽ kết dính với hạt than tạo thành hỗn hợp dễ lưu trữ và vận chuyển, ứng dụng cho quá trình hydro hoá than hoặc làm chất xúc tác.

Bùn đỏ được trộn với muối amon bậc 4 với liều lượng 20-200g/tấn bùn đỏ. Sau đó hỗn hợp được khuấy trộn liên tục cho đến khi bùn đỏ trở thành khối cứng.

17.6.2.3. Tồn trữ và thải bỏ bùn đỏ

Tồn trữ: yêu cầu bùn đỏ phải được trung hòa, nơi chứa kín, gần nhà máy để giảm chi phí vận chuyển

Thải bỏ: thải xuống biển, thải vào sông, thải bùn trên đất liền.

Xử lý thải bỏ:

• *Xử lý bằng phương pháp sinh học:* Sử dụng vi khuẩn sắt, tham gia phản ứng tạo axit sunfuaric và Fe^{3+}. Sau đó axit sunfuaric sẽ kết hợp với nhôm tạo thành muối nhôm sulfat hoà tan. Công nghệ trên cho giá thành xử lý, chi phí nhân công thấp.

• *Đốt:* trộn bùn đỏ với than, ép, sau đó đóng gói cho vào lò đốt bằng gas và than cốc. Khí sinh ra được ngưng tụ và rửa bằng dung dịch $FeSO_4$ theo tỉ lệ lý thuyết. Nước chảy ra được tách dầu, hắc ín. Dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ được tuần hoàn đến nồng độ 30% bão hoà. Dung dịch bão hoà được tận dụng để sản xuất phân bón hay nitơ. Cặn ở dạng than cốc được làm nguội bằng khí trơ và nghiền để tạo thành sản phẩm, có hàm lượng cacbon cao dùng cho nhà máy điện. Khí sau khi ngưng rửa được làm lạnh và đưa vào hệ thống phân phối khí dưới dạng tinh khiết và khô. Dầu cặn, hắc ín tách ra từ bể lắng được tận dụng làm chất kết dính hay đốt tận dụng năng lượng.

17.6.2.4. Xử lý tận dụng

Bùn đỏ sử dụng trong công nghệ sản xuất vật liệu phải được xử lý trước bằng HCl để hoà tan cấu tử natri, sau đó trộn với đất sét, sấy để hạ độ ẩm, tránh biến dạng rồi đưa vào nung.

• *Sản xuất tấm lợp cách âm:* Bùn đỏ được trộn với thủy tinh và một số chất thải rắn khác tạo thành sản phẩm là tấm lợp cách âm có khả năng chống cháy, chịu được thời tiết tốt hơn tấm lợp làm bằng xenlulose và nhựa truyền thống.

• *Sản xuất vật liệu composit:* Hỗn hợp composit gồm có: bùn đỏ, polyme, sợi thiên nhiên. Quá trình sản xuất vật liệu này không cần gia nhiệt. Hỗn hợp composit chứa sắt, nhôm, titan, 82,5% xenlulo, 11,3% lignin được ứng dụng làm các phụ kiện xây dựng như: cửa, sàn nhà, hộp cắm điện, bảng. Công nghệ này được ứng dụng phổ biến tại Ấn Độ.

• *Thu hồi kim loại dùng trong luyện kim:* Bùn đỏ trước tiên được trộn với axit và đun nóng để hoà tan các cấu tử canxi, sắt, nhôm, magiê. Phần rắn thu được là silica được tách khỏi dung dịch. Sau đó, điều chỉnh pH để kết tủa lần lượt sắt, nhôm ở dạng hydroxit và các muối khác.

• *Thu hồi Natri aluminat:* Bùn đỏ được đem nung với vôi ở nhiệt độ 280^oC và thu được sản phẩm là canxi aluminat. Bùn đỏ có thể còn được phân hủy bằng SO_2 và nước để hoà tan soda, nhôm và silica trong bùn. Gia nhiệt sản phẩm, tách phần không tan là silica và thu dung dịch là soda và aluminat. Kiềm hóa dung dịch để thu được canxi sunfit kết tủa và tách khỏi dung dịch natri aluminat. Canxi sunfit được nung để tạo vôi và SO_2. Dung dịch được kiềm hóa và đưa trở lại giai đoạn phân hủy bùn đỏ.

• *Ứng dụng trong công nghệ môi trường:* Bùn đỏ sau khi xử lý với canxi được sấy khô, dùng làm chất hấp phụ SO_2 trong khói thải công nghiệp. Bùn đỏ có khả năng xử lý đến 90% SO_2.

17.6.3. Các nghiên cứu xử lý bùn đỏ ở Việt Nam

17.6.3.1. Sản xuất gạch

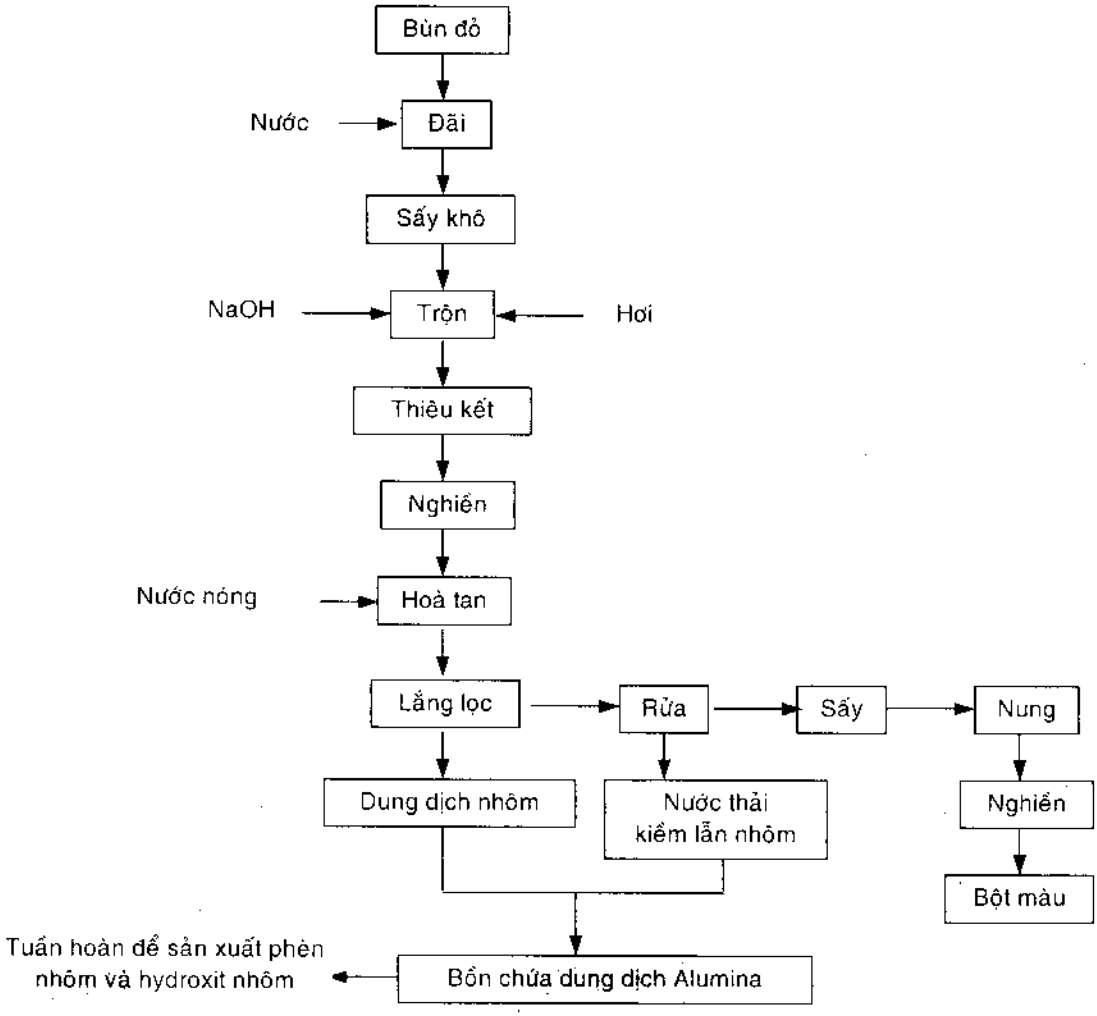
Bùn đỏ được phơi khô, đập nhỏ, nghiền mịn sau đó phối liệu với đất sét, trong đó bùn chiếm từ 10 - 50%, phun ẩm và ép hình ở áp suất 150 - 200 kg/cm^2 rồi đưa vào sấy và nung đến nhiệt độ 950 - 1100°C trong vòng 7 giờ. Làm nguội tự nhiên. Sản phẩm có độ hút nước đạt tiêu chuẩn gạch xây dựng.

17.6.3.2. Sản xuất PAC

Bùn đỏ được phơi phô tự nhiên, sấy, nghiền mịn. Cho bùn đỏ phản ứng với $HCl_{đđ}$ ở nhiệt độ 155 ^{o}C, áp suất 5at trong thời gian 3 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc tách phần bã không phản ứng và thu được dung dịch là PAC.

17.6.4. Quy trình sản xuất bột màu và thu hồi nhôm từ bùn đỏ

Quy trình sản xuất bột màu và thu hồi nhôm từ bùn đỏ được thể hiện trên hình 17.15.



Hình 17.15. *Sơ đồ sản xuất bột màu và thu hồi nhôm từ bùn đỏ.*

Trước tiên, bùn đỏ được ngâm trong nước để tách silic hạt lớn. Chúng được sấy khô rồi nghiền trộn với xút rắn theo tỉ lệ khối lượng 1:1, sau đó đem đi thiêu kết ở nhiệt độ 700°C trong thời gian 1 giờ. Sản phẩm thiêu kết được nghiền mịn, hoà tan bằng nước và lắng lọc để tách phần dung dịch nhôm. Bã rắn được rửa bằng NaOH với nồng độ 40 g/l để tách nhôm còn trong bã và phần bã rắn còn lại tiếp tục được rửa bằng nước nóng để loại NaOH cho đến pH = 7. Dung dịch nhôm được tuần hoàn về dây chuyền sản xuất nhôm. Phần rắn không tan thu được là $Fe(OH)_3$ được sấy ở 120°C rồi đem nung ở 700-800°C trong 1 giờ. Cuối cùng sản phẩm được nghiền tạo thành bột màu dạng bột mịn.

Quy trình sản xuất bột màu từ bùn đỏ có nhiều triển vọng do công nghệ đơn giản, sản phẩm có chất lượng và giá trị cao (88% Fe_2O_3), có khả năng cạnh tranh trên thị trường. Tuy nhiên, giai đoạn nung bùn đỏ với xút rắn có tính ăn mòn cao, nhanh chóng gây hư hỏng thiết bị nên là một trở ngại lớn.

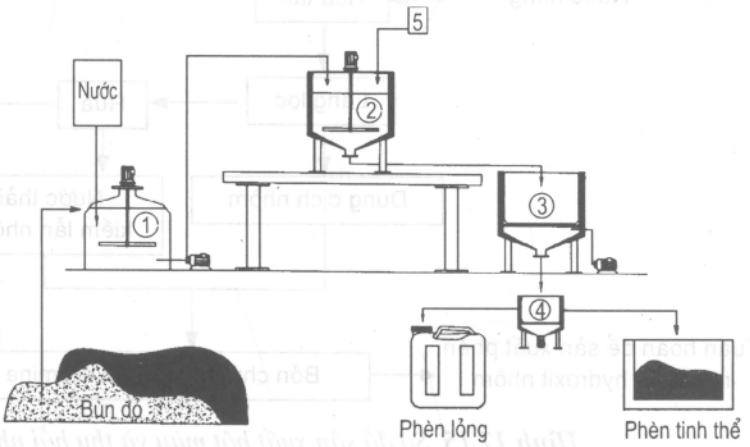
17.6.5. Sản xuất hỗn hợp chất keo tụ từ bùn đỏ

Bùn đỏ được pha với nước, khuấy trộn trong khoảng 10 - 15 phút, sau đó cả bùn đỏ và axit được bơm đồng thời vào bồn phản ứng. Tại bể phản ứng, phản ứng hoá học xảy ra rất mãnh liệt và toả nhiệt. Nhiệt độ lúc đầu 115-120°C và giảm còn 100°C sau 3 giờ. Sau đó, hỗn hợp phèn được xả qua bồn lọc chân không. Các thiết bị phản ứng và lọc được bảo ôn để giữ nhiệt, giúp cho quá trình phản ứng và lọc diễn ra dễ dàng. Do nhiệt độ lọc cao nên phèn không kết tinh và quá trình lọc diễn ra dễ dàng. Dung dịch thu được sau lọc chính là hỗn hợp chất keo tụ (gọi là phèn Bách Khoa). Phần bã lọc tại bể lọc chân không được rửa nhiều lần bằng nước sạch nhằm tận thu triệt để phần phèn còn lại trong bã. Phần lỏng sau khi rửa bã được hoàn lưu trở lại bể phối trộn bùn đỏ, do đó, không thải ra ngoài.

Dung dịch hỗn hợp các chất keo tụ được làm nguội tự nhiên trong các khay chứa, lúc này phèn kết tinh. Hỗn hợp phèn tinh thể được tách ra khỏi dung dịch nhờ máy li tâm.

Như vậy, sản phẩm thu được ở 2 dạng:

- Phèn lỏng (có nồng độ bão hoà ở nhiệt độ thường): Fe (4-6%), Al(2-2,5%) tương ứng Fe_2O_3 (6,5-7,34%), Al_2O_3 (4-4,7%), tỷ trọng 1,4-1,45.



Hình 17.16. Sơ đồ công nghệ sản xuất hỗn hợp keo tụ từ bùn đỏ

1. thùng khuấy trộn;
2. thiết bị phản ứng;
3. thiết bị lọc chân không;
4. máy ly tâm;
5. thùng axit H_2SO_4.

• Phèn tinh thể: Fe (2,5-3,8%), Al(5.4-6.1%) tương ứng Fe_2O_3 (3,71-5,4%), Al_2O_3 (10,2-11,5%)

Phèn Bách khoa sau khi điều chế được ứng dụng thử cho keo tụ nhiều loại nước thải công nghiệp. Kết quả nghiên cứu [18] từ phòng thí nghiệm và thực tế cho thấy:

• pH keo tụ tối ưu của phèn bùn trên tất cả nước thải dao động trong khoảng 4,5-5,5.

• Hàm lượng phèn tối ưu phụ thuộc vào tính chất từng loại nước thải. Nhìn chung, keo tụ nước thải bằng phèn bùn cho hiệu quả khử COD, độ màu, SS bằng hoặc cao hơn so với keo tụ bằng phèn sắt và nhôm.

Bảng 17.1. Kết quả keo tụ của phèn Bách Khoa trên các loại nước thải

Loại nước thải	Chất keo tụ	C (mg/l)	COD (mg/l)			Độ màu	SS
			vào	ra	E(%)	E%	E%
Giấy An Bình	Phèn nhôm	600	1732.5	419	76,2	98,2	99,4
	Phèn Bách khoa			419	76,2	98,4	99,5
Kênh Tân Hoá Lò Gốm	Phèn nhôm	400	490	196	60,0	96,3	95,8
	Phèn sắt			140	71,4	90,1	77,0
	Phèn Bách khoa			138	71,8	96,7	89,5
Rác Đông Thạnh	Phèn nhôm	2000	1082	454	58,1	-	96,0
	Phèn Bách khoa			436	59,7		96,3
Dệt Gia Định	Phèn nhôm	2000	1860	232	87,5	95,0	96,5
	Phèn Bách khoa			232	87,5	97,2	98,0
Thuốc trừ sâu Thanh Sơn	Phèn Bách khoa	1500	1980	929	53,0	78,0	99,0
Nước thải thuỷ sản (nhà máy JS Vina)	Phèn nhôm	700	3545	1071	69,7	-	-
	Phèn Bách khoa			923	74,0		
Nước thải kênh Tham Lương	Phèn nhôm	300	240	42,6	82,3	87,3	85,0
	Phèn Bách khoa			38	84,2	88,7	89,4

Nhìn chung, phèn Bách Khoa có hiệu quả tương đương hoặc tốt hơn phèn nhôm và phèn sắt truyền thống.

17.7. XỬ LÝ BÙN XI MẠ

Nước thải xi mạ thường có 2 dòng khác nhau:

Dòng 1: Nước thải chứa xyanua (CN^-) phát thải từ công đoạn mạ xyanua.

Dòng 2: Nước thải mang tính axít, thải ra từ các công đoạn mạ dùng axit H_2SO_4.

Nước thải chứa xyanua được xử lý bằng phương pháp oxy hóa với tác chất là Javel còn nước thải chứa axít được xử lý bằng biện pháp trung hòa bằng xút. Hệ thống xử lý được lắp đặt bao gồm 1 bồn khuấy trộn phản ứng và một bồn lọc kết hợp để xử lý đồng thời cả nước thải cyanua và nước thải axít.

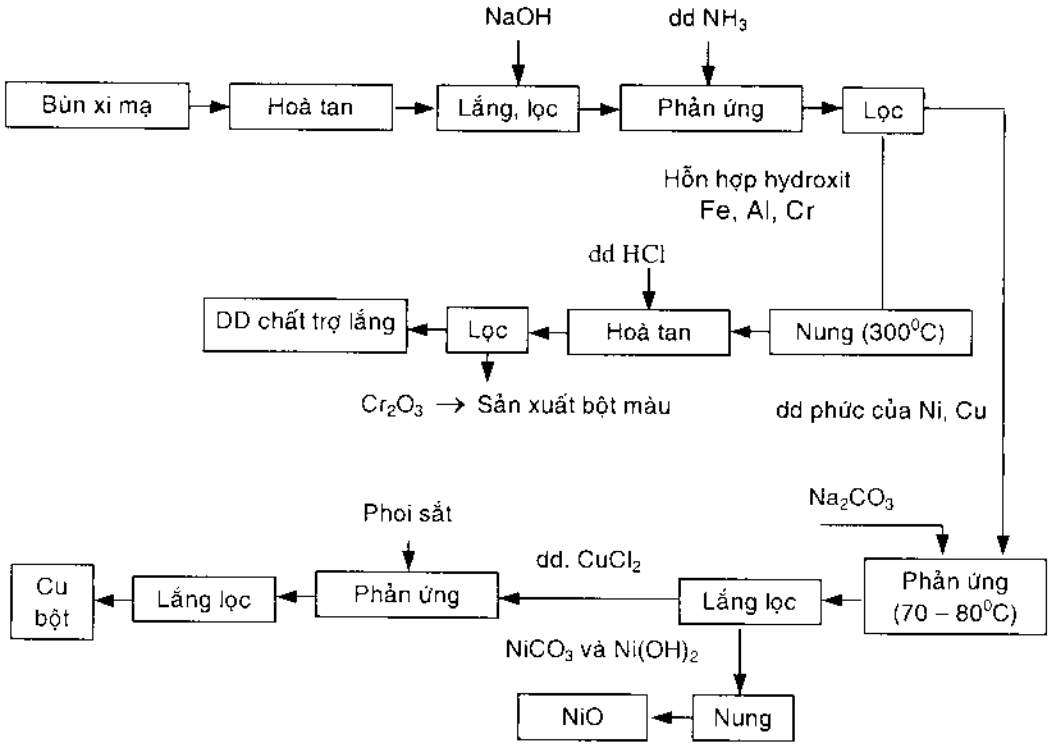
Khi đó, kim loại nặng trong nước thải được tách ra nhờ quá trình kết tủa trong môi trường kiềm.

- Crom: Cần khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} rồi kết tủa bằng kiềm tạo thành crom hydroxit.
- Sắt: oxy hoá chuyển Fe^{2+} thành Fe^{3+} và được loại ra ở dạng kết tủa $Fe(OH)_3$.
- Niken: kết tủa niken bằng dung dịch kiềm ở pH = 10-10,5.

Các kim loại này kết tủa và lắng, tích lũy dưới đáy bể, theo chu kỳ được xả ra sân phơi. Đó là bùn xi mạ. Theo kết quả nghiên cứu [21], bùn xi mạ chứa thành phần chính có giá trị thu hồi không cao gồm Al 3%, Cu 0,96%, Ni 3,87%, Cr 5,61% và các thành phần không giá trị là Si 10%, Fe 5%, Ca 3%. Có nhiều phương pháp khác nhau để tận dụng bùn xi mạ.

17.7.1. Xử lý " BÙN XI MẠ" thành bột màu

Bùn xi mạ đầu tiên được hoà tan bằng dung dịch HCl và tiến hành lắng, lọc nhằm tách riêng hai pha rắn và lỏng. Phần rắn phản ứng với dung dịch NH_3 và lọc, phần dung dịch chứa các phức của Ni, Cu được cho phản ứng với Na_2CO_3. Nhiệt độ của thiết bị phản ứng giữ ổn định ở 70 -80°C. Sản phẩm phản ứng là $Ni(OH)_2$, được đem nung để thu NiO dùng làm bột màu. Phần lỏng là dung dịch $CuCl_2$ cho phản ứng với phoi sắt thu được đồng kim loại. Riêng phần chất rắn thu được sau khi lọc bùn và phản ứng với NH_3 là hỗn hợp hydroxit của Fe, Al, Cr được nung ở nhiệt độ 300°C, sau đó hoà tan trong dung dịch HCl. Đem lọc hỗn hợp thu được Cr_2O_3 (rắn) dùng để sản xuất bột màu. Dung dịch nhôm, sắt qua lọc được sử dụng như dung dịch hỗn hợp các chất trợ lắng.



Hình 17.17. Sơ đồ công nghệ xử lý bùn xi mạ

17.7.2. Xử lý bùn xi mạ bằng phương pháp chôn lấp

Bùn xi mạ nếu có hàm lượng kim loại quý thấp, việc thu hồi không hiệu quả kinh tế thì sẽ được xử lý bằng chôn lấp. Tuy nhiên, trước khi chôn lấp chất thải cần được đóng rắn nhằm cô lập kim loại nặng, hạn chế khả năng hòa tan khi gặp nước xâm nhập. Phương pháp này được gọi là đóng rắn hay cố định chất thải. Có 2 khuynh hướng công nghệ cố định - hoá rắn:

- *Thêm hoá chất:* chất thải được trộn với một số hoá chất có tính khử (như $FeSO_4$, Na_2S, Na_2SO_3, NaOCl) và các chất có tính kiềm và kết dính như vôi, xi măng. Các chất ô nhiễm chủ yếu là các oxyt kim loại mang tính oxy hoá dễ hoà tan trong nước như Cr^{3+}, trong môi trường kiềm và có sự hiện diện của các tác nhân có tính khử sẽ giảm khả năng hoà tan vào nước. Phương pháp này phức tạp do phải bổ sung một số hoá chất vào trong chất thải, thiết bị nghiền trộn hiện đại, đắt tiền và phải kiểm tra quá trình xử lý liên tục. Tuy nhiên, phương pháp này có ưu điểm là không làm tăng khối tích cần chôn lấp do lượng phụ gia đưa vào chỉ khoảng 20%. Công nghệ này được ứng dụng phổ biến tại Nhật, Mỹ.

- *Thêm phụ gia hoá rắn:* chất thải rắn được trộn với một số chất như cát, xi măng, vôi, nước nhằm hoá rắn - bê tông hoá, nhằm giảm khả năng phát tán chất ô nhiễm vào môi trường nước. Phương pháp này đơn giản do không sử dụng nhiều hoá chất, thiết bị nghiền trộn đơn giản và công tác kiểm tra quá trình xử lý dễ dàng, tuy nhiên, phương pháp này sẽ làm tăng khối tích cần chôn lấp, do lượng phụ gia đưa vào khá nhiều, khoảng 220% ($1m^3$ chất thải đưa vào xử lý thành $2,2m^3$ chất thải chôn lấp).

Công thức phối trộn (phần trăm khối lượng tính theo chất thải) hiện đang được áp dụng.

Chất thải	100%
Tro lò đốt	20%
Vôi	10%
Xi măng	35%
Cát	100%
Nước	65%

17.8. THU HỒI CRÔM TỪ PHẾ THẢI NHÀ MÁY THUỘC DA

Nguồn chất thải rắn của nhà máy thuộc da chủ yếu là muối, da thừa của công đoạn xén ướt, xén khô, đệm... Lượng chất thải rắn này thay đổi tuỳ vào nguồn nguyên vật liệu đầu vào và công nghệ sản xuất. Tính trên cả nước Việt Nam, trong năm 2000 có 4.300 tấn da phế thải, tức 11,8 tấn/ngày. Trong đó, TP.HCM là 1500 tấn, tương đương 4,1 tấn/ngày.

Chất thải phát sinh chủ yếu từ quá trình thuộc da là nước thải và chất thải rắn, có tác động rất lớn đến môi trường.

- Nước thải thuộc da có chứa nhiều chất hữu cơ và Crom với nồng độ từ 70 ÷ 100g/m^3.

- Sau khi thuộc, da cần phải trải qua quá trình hoàn thiện, bào mòn để đạt chiều dày mong muốn. Ước tính khoảng 40% lượng da đã thuộc được thải bỏ ở giai đoạn này với hàm lượng Crom khoảng 1,96% khối lượng da.

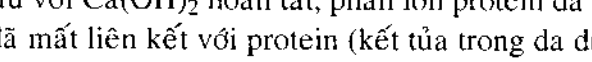
Trong da bào và bùn, Crom chỉ tồn tại ở dạng Cr (III), gặp điều kiện thuận lợi có thể bị chuyển hoá thành Cr (VI), là chất độc, có thể gây ung thư, tử vong cho sinh vật.

Bùn có độ ẩm và hàm lượng nitơ tổng thấp, tuy nhiên, độ tro lại rất cao (53,55%) vì trong thành phần của bùn có nhiều kim loại khác nhau, đặc biệt là Crom (6,99%).

17.8.1. Thu hồi Crom từ da bào

Thu hồi Crom từ da bào trải qua 2 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: giai đoạn nấu sôi da với $Ca(OH)_2$, giai đoạn này chỉ tách protein ra khỏi da mà không tách Crom vì tính ít tan của $CaSO_4$ cạnh tranh với quá trình kết tủa $Cr(OH)_3$, làm cho Crom trong da không tan vào trong dung dịch. $Ca(OH)_2$ làm cho quá trình thuỷ phân trở nên ổn định hơn nhờ vào tính đệm của mình. $Cr(OH)_3$ lưỡng tính và sẽ tan khi pH của hỗn hợp dưới 5,5 hay cao hơn 12 theo phản ứng sau:



$$Cr^{3+} \leftarrow Cr(OH)_3 \rightarrow CrO_2^-$$

Nếu dùng NaOH là chất kiềm mạnh, pH của hỗn hợp sẽ tăng nhanh và hoà tan Crom tan vào trong dung dịch. Điều này sẽ không xảy ra khi dùng $Ca(OH)_2$.

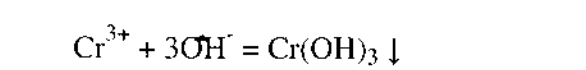
- Giai đoạn 2: giai đoạn khuấy bã trong axit có tác dụng hoà tan Crom vào dung dịch. Khi giai đoạn nấu với $Ca(OH)_2$ hoàn tất, phần lớn protein đã ra khỏi da. Trong da chỉ còn lại Crom tự do đã mất liên kết với protein (kết tủa trong da dưới dạng $Cr(OH)_3$) và rất dễ hoà tan. Khi môi trường pH = 1, hiệu suất tách Crom ra khỏi da dưới dạng Cr^{3+} là khoảng 80%. Lượng Crom thu được có thể tăng khi tối ưu hoá các điều kiện như thời gian khuấy, pH... Hơn nữa, hỗn hợp axit-da rất dễ lọc, dung dịch Crom thu được hầu như loại bỏ được protein. Ưu điểm của phương pháp này là quy trình đơn giản, sử dụng hoá chất rẻ tiền và phổ biến, hiệu quả thu hồi Crom cao.

17.8.2. Thu hồi Crôm từ bùn xử lý nước thải

Thu hồi Crom từ bùn diễn ra qua các giai đoạn sau:

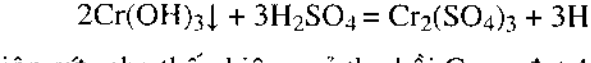
Bùn được nghiền kỹ, hoà trộn với dung dịch H_2SO_4 ở pH = 0,75 và thời gian khuấy 1 giờ để Crom hoà tan hết vào dung dịch.

Lọc hỗn hợp, ta thu được dung dịch Crom (III). Ở đây, ta tiến hành hiệu chỉnh pH về 4,5 bằng dung dịch NaOH nhằm kết tủa Crom thành $Cr(OH)_3$. Phần bã sau lọc được thải bỏ, chôn lấp.



$$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3 \downarrow$$

- Lọc và rửa sạch kết tủa, dùng H_2SO_4 đậm đặc hoà tan kết tủa, ta thu được dung dịch $Cr_2(SO_4)_3$. Phản ứng diễn ra như sau:



$$2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả thu hồi Crom đạt 44%.

Chương 18

XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN HỮU CƠ

18.1. XỬ LÍ NHỰA ĐƯỜNG CHUA

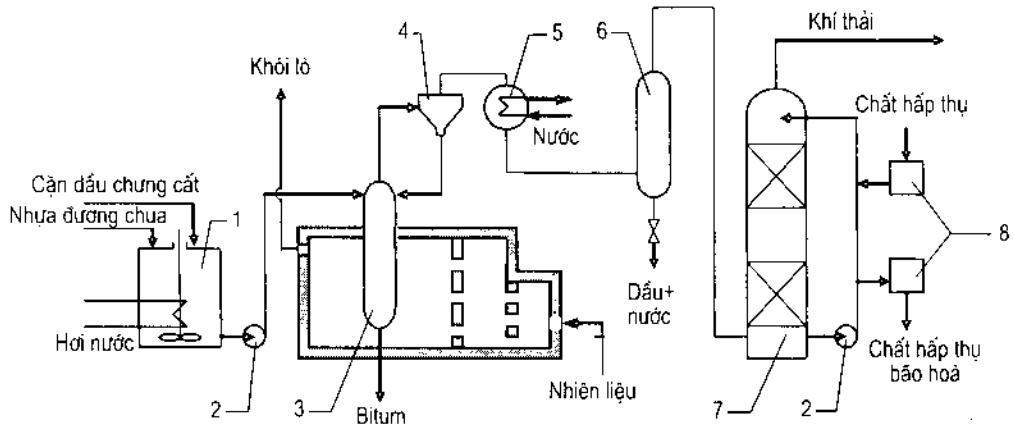
Một trong những chất thải rắn chủ yếu được tạo ra trong công nghiệp chế biến dầu mỏ, hóa dầu là nhựa đường chua. Chất này có nguồn gốc từ quá trình tẩy rửa sản phẩm dầu mỏ bằng H_2SO_4 hoặc từ quá trình sản xuất chất tẩy rửa tổng hợp và chất tạo bọt. Nhựa đường chua tồn tại ở dạng keo, có độ nhớt cao. Thành phần chủ yếu của nhựa đường chua là H_2SO_4, nước và các chất hữu cơ với hàm lượng trong khoảng 10-93%.

Nhựa đượng chua được phân loại dựa vào hàm lượng chất chiếm ưu thế. Thường có 2 loại: nhựa đường chua có nồng độ axit lớn (≥ 50%) và nhựa đường chua có nồng độ chất hữu cơ lớn (≥ 50%). Bằng cách dựa vào thành phần của nhựa đường chua, người ta có thể xác định hướng sử dụng nó như chế biến thành sunphat amôni, làm nhiên liệu hoặc làm tác chất để tẩy sạch sản phẩm có nguồn gốc từ dầu mỏ. Tuy nhiên, do tính phức tạp của công nghệ sản xuất sunphat amôn, thị trường tiêu thụ ít, chi phí cho việc xử lý khí thải cũng như nước thải lớn nên ít được áp dụng trong công nghiệp

Phương pháp khác sử dụng nhựa đường chua để thu hồi SO_2, than cốc giàu lưu huỳnh, nhựa đường (bitum)... tỏ ra nhiều ưu thế hơn phương pháp kể trên. Đối với quy trình thu hồi SO_2, người ta cho vào nhựa đường chua dung dịch axit đã qua sử dụng hoặc chất thải lỏng từ quá trình sản xuất H_2SO_4. Trong lò đốt 800 - 1200^oC, chất hữu cơ bị đốt cháy hoàn toàn và hỗn hợp nhựa đường chua với H_2SO_4 sẽ bị cắt mạch để tạo thành SO_2. Một số nước đã sử dụng công nghệ này để tận dụng nhựa đường chua với công suất 700 - 850 tấn/ngd với tỉ lệ thu hồi H_2SO_4 hoặc ôlêum là 98 - 99%.

Phần hữu cơ của nhựa đường chua gồm hợp chất lưu huỳnh, các chất thể asphant rắn... Với thành phần này, nhựa đường chua sẽ được chế biến thành bitum. Đây là vật liệu được sử dụng rộng rãi làm đường giao thông. Khi nhựa đường chua bị đun nóng, các hợp chất lưu huỳnh và H_2SO_4 tự do sẽ cắt mạch hữu cơ, làm cho khối chất bị ép chặt và tạo thành hỗn hợp dị thể có các chất thể asphant ở nồng độ cao. Để thu khối bitum đồng thể, người ta trộn nhựa đường chua với nhựa đường chưng cất (dạng keo, thu được sau quá trình chưng cất đuổi phân đoạn nhiên liệu và dầu mỡ). Với hỗn hợp này, phản ứng nén ép cũng như keo và các asphanten sẽ được tạo ra với nồng độ thấp hơn rất nhiều. Sơ đồ công nghệ của quá trình được trình bày trên hình 18.1.

Quá trình nấu gián đoạn bitum được tiến hành trong bình đun ở 280 - 320^oC. Trước tiên, nước sẽ bay hơi ra khỏi hỗn hợp nhựa đường chua và nhựa đường chưng cất. Với nhựa đường chua có từ công đoạn tẩy rửa dầu mỡ, quá trình đun được tiến hành ở vận tốc 0,2 - 0,4^oC/ph và 2 - 4^oC/ph cho nhựa đường chua từ quá trình tẩy rửa dầu hỏa. Từ bình phản ứng, hỗn hợp khí được cho qua thiết bị tách khí-lỏng. Quá trình làm lạnh sẽ tách riêng dầu mỡ và khí SO_2. Khí SO_2 hình thành sẽ được xử lý bằng phương pháp hấp thụ với soda hay dung dịch amoniac. Các hydrocacbon không ngưng và CO_2 sẽ được thải vào khí quyển.



Hình 18.1. *Sơ đồ công nghệ điều chế bitum từ nhựa đường chua*

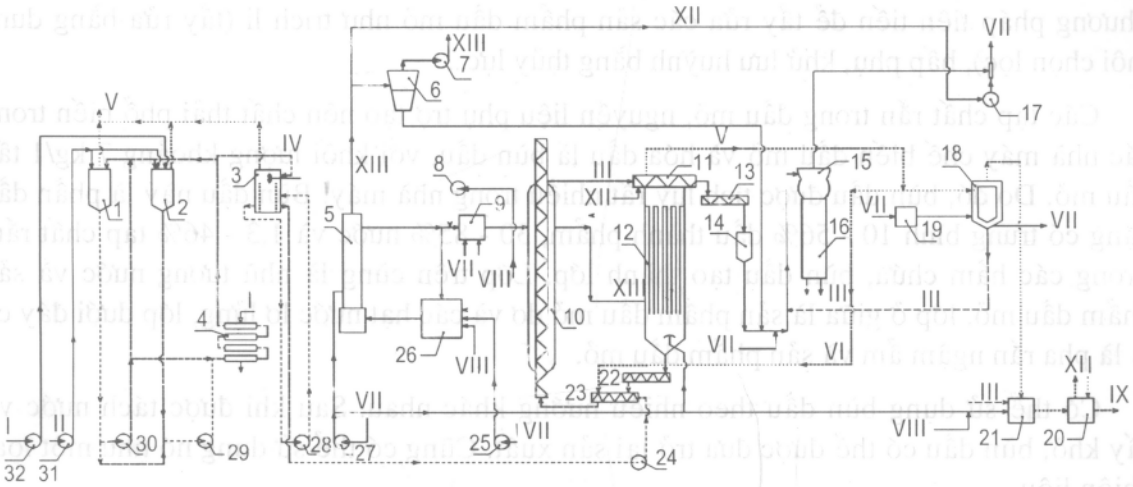
1- bình trộn; 2- bơm; 3- bình phản ứng; 4- bình tách khí - lỏng; 5- máy lạnh ngưng tụ; 6- bình tách dầu và nước; 7- tháp hấp thụ; 8- thùng chứa.

Quá trình này có năng suất thấp và gây ô nhiễm không khí vì là quy trình gián đoạn và không có sự khuấy trộn khối chất phản ứng.

Do đặc tính của nhựa đường chua là dễ phân huỷ ở 160 - 350°C, tạo thành SO_2 và than cốc giàu lưu huỳnh nên nó được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp sản xuất các chất này.

Phổ biến nhất trong công nghiệp là hệ thống phân huỷ nhựa đường chua ở nhiệt độ thấp có sử dụng than cốc làm chất tải nhiệt. Hệ thống trên còn có thể phân huỷ hỗn hợp H_2SO_4 với nhựa đường giàu chất hữu cơ hay H_2SO_4 và bùn dầu. Một trong các sơ đồ xử lý được trình bày trên hình 18.2. Nguyên liệu ban đầu (nhựa đường chua và H_2SO_4 đã qua sử dụng) được trộn chung trong hệ thống. Hệ thống gồm có bình chứa, thiết bị làm nguội, máy bơm để tạo hỗn hợp có độ axit gần 50%. Khi nồng độ $H_2SO_4 < 40\%$, việc vận chuyển nhựa đường chua trong hệ thống sẽ khó khăn. Nếu nồng độ $H_2SO_4 > 60\%$, sẽ có sự tách hơi - khí mãnh liệt do quá trình tạo thành bụi than cốc vì vậy cũng gây khó khăn cho quá trình vận chuyển. Ngoài ra, với nồng độ $H_2SO_4 \approx 50\%$, nhựa đường chua còn có khả năng phản ứng ở nhiệt độ 150 - 250°C. Sau đó, hỗn hợp đi vào bình lưu lượng.

Sự phân huỷ nhựa đường chua được tiến hành trong hệ thống tuần hoàn than cốc. Hệ thống gồm có máy định lượng cốc, thiết bị trộn, băng tải, máy nâng vít tải, băng tải cắt ngang và lò chưng. Nhựa đường chua ở 60 °C từ bình lưu lượng được cho vào thiết bị 23. Tại đây, nó được trộn chung với than cốc nóng 340 - 350°C theo tỉ lệ 1:8, đi ra từ lò chưng, sẽ phân huỷ. Khi di chuyển tiếp tục lên phía trên lò nung trong thiết bị 10, nhựa đường chua sẽ bị phân huỷ hoàn toàn. Phần than cốc ở băng tải sẽ được cho vào lò nung. Trong lò nung, một phần than cốc và các chất dễ bay hơi sẽ bị cháy, hỗn hợp sẽ được làm nóng đến 340 - 350°C, phần khác đưa đi làm nguội. Khí phân huỷ từ thiết bị 23 và 11 được cho qua xiclon 18, lò đốt để được đốt cháy tiếp tục ở 1000 - 1050°C. Phần tạp hữu cơ được cho qua lò tận dụng nhiệt, sau đó đi qua công đoạn sản xuất axit H_2SO_4.



Hình 18.2. Sơ đồ hệ thống phân huỷ nhựa đường chua nhiệt độ thấp trên than cốc tải nhiệt

1, 2- máy trộn; 3- bình chứa; 4- máy lạnh; 5- máy đun không khí; 6, 18- xiclon; 7- bơm khí; 8, 17, 25, 27- quạt; 9, 19, 21, 26- lò; 10- máy nâng vít tải; 11- băng tải cắt ngang; 12- lò nung; 13- băng tải; 14- thùng trung gian; 15- máy phân riêng; 16- thùng chứa than cốc thành phẩm; 20- lò tận dụng nhiệt; 22- thiết bị định lượng than cốc; 23- băng tải - trộn; 24, 28, 32- máy bơm. I- H_2SO_4 phế thải; II - nhựa đường chua; III - than cốc; IV - nhựa đường chua hoạt hóa; V, VI - khí phân huỷ; VII - không khí; VIII - khí tự nhiên; IX - SO_2 đưa đi sản xuất H_2SO_4; X - nước; XI - hơi nước; XII - không khí nóng; XIII - khói lò

Với nhà máy có công suất chế biến 40 tấn nhựa/ ngày đêm, lượng khí tạo thành sẽ là 84.000m^3. Khí này có thành phần theo thể tích như sau: 6,5% SO_2, 24% H_2SO_4, 10% CO_2, 59,5%N_2. Nhiệt lượng của khí từ hệ thống tuần hoàn than cốc được sử dụng để đun nóng không khí trong các lò 9, 19, 26 và thiết bị tận dụng nhiệt 5. Sau khi qua xiclon 6 và bơm khí 7, nó được thải vào khí quyển.

Lượng than thường chiếm 27 - 30% tải trọng thiết bị. Với than có chứa 8 - 12% S, 7 - 75% cacbon liên kết, hiệu suất chất bay hơi 17 - 22%, nhiệt trị nhỏ nhất là 30,2 MJ/kg.

Nhược điểm đáng kể của công nghệ trên là sự ăn mòn hóa học mạnh, quá trình gia nhiệt và vận chuyển chất tải nhiệt rắn phức tạp...

Than cốc dầu mỏ giàu lưu huỳnh thu được bằng hệ thống cốc hóa có thể được sử dụng trong quá trình hỏa luyện của luyện kim màu, làm tác nhân sunfua hóa (cùng với các chất bổ sung chứa lưu huỳnh đặc biệt - pirit, thạch cao...), tác nhân khử trùng trong một số ngành công nghiệp hóa chất (điều chế Na_2S, CS_2)...

Việc sản xuất than cốc dầu mỏ giàu lưu huỳnh từ nhựa đường chua đã được tiến hành ở Liên Xô và một số nước khác. Người ta cũng đã phân riêng nhựa đường chua bằng phương pháp trích li hoặc hấp phụ để tái sử dụng riêng lẻ các phần axit và hữu cơ có chứa trong phế thải này.

Những khó khăn trong việc tái sử dụng nhựa đường chua đã thúc đẩy sự áp dụng các công nghệ không thải vào công nghiệp chế biến dầu mỏ. Người ta đã ứng dụng nhiều

phương pháp tiên tiến để tẩy rửa các sản phẩm dầu mỏ như trích li (tẩy rửa bằng dung môi chọn lọc), hấp phụ, khử lưu huỳnh bằng thủy lực...

Các tạp chất rắn trong dầu mỏ, nguyên liệu phụ trợ tạo nên chất thải phổ biến trong các nhà máy chế biến dầu mỏ và hóa dầu là bùn dầu, với khối lượng khoảng 7 kg/1 tấn dầu mỏ. Do đó, bùn dầu được tích luỹ rất nhiều trong nhà máy. Bùn dầu này là phần dầu nặng có trung bình 10 - 56% dầu thành phẩm, 30 - 85% nước và 1,3 - 46% tạp chất rắn. Trong các hầm chứa, bùn dầu tạo thành lớp. Lớp trên cùng là nhũ tương nước và sản phẩm dầu mỏ, lớp ở giữa là sản phẩm dầu mỏ dơ và các hạt nước lơ lửng, lớp dưới đáy có ¾ là pha rắn ngậm ẩm và sản phẩm dầu mỏ.

Có thể sử dụng bùn dầu theo nhiều hướng khác nhau. Sau khi được tách nước và sấy khô, bùn dầu có thể được đưa trở lại sản xuất. Cũng có thể sử dụng nó như một loại nhiên liệu.

18.2. XỬ LÝ CẶN DẦU DO SÚC RỬA TÀU CHỞ DẦU THÔ

Ngành công nghiệp dầu khí của Việt Nam đã liên tục phát triển trong hơn hai mươi năm qua, nhất là từ 1986 đến nay, bao gồm các hoạt động khoan, thăm dò khai thác, tồn trữ và vận chuyển dầu khí, dịch vụ dầu khí trên biển, chế biến dầu khí ven bờ. Ngành công nghiệp dầu khí phát triển đã đóng góp to lớn trong nền kinh tế quốc dân nhưng bên cạnh đó cũng tạo một áp lực lớn về mặt môi trường, đặc biệt là các chất thải do hoạt động khai thác dầu khí sinh ra. Trong đó, chất thải sinh ra từ quá trình súc rửa tàu chở dầu thô (thường được gọi là cặn dầu) cho tới nay vẫn chưa có biện pháp xử lý triệt để.

18.2.1. Tình hình súc rửa tàu chở dầu thô tại Việt Nam

Các tàu chở dầu bắt buộc phải thực hiện việc súc rửa sau một thời gian nhất định để bảo đảm sức chứa hiệu dụng và bảo đảm chất lượng sản phẩm. Việc súc rửa tàu chứa dầu đã có từ nhiều năm qua và tập trung tại các cảng lớn của Việt Nam như Hải Phòng, Hạ Long, Đà Nẵng, Vũng Tàu. Các tàu chứa dầu này là các tàu chứa dầu thương phẩm (DO, FO....), có sức chứa nhỏ, từ vài nghìn đến vài chục nghìn tấn. Còn việc súc rửa tàu chứa dầu thô chỉ thực hiện trên vùng biển Bà Rịa - Vũng Tàu với những tàu có sức chứa lên đến 15 vạn tấn.

Các tàu chứa dầu thô hiện nay được sử dụng làm kho nổi chứa dầu thô tại khu vực khoan khai thác dầu khí ở vùng mỏ Bạch Hổ, định kỳ khoảng 3 năm chúng được súc rửa một lần và bảo dưỡng tại Singapore. Nhưng từ năm 1994, Singapore không chấp nhận cho súc rửa mà Việt Nam phải tự thực hiện. Việc thực hiện súc rửa được tiến hành tại phao số 0 khu vực Vịnh Giành Rái, tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu.

Trong thực tế, việc súc rửa được tiến hành bằng phương pháp thủ công giản đơn, phần lỏng khó lấy được trộn với mạt cưa thành khối đặc sệt được cho vào các bao tải, chứa trên boong tàu. Do không sử dụng hóa chất hoặc hơi nước để rửa nên hàm lượng nước và các tạp chất hóa học chứa trong cặn dầu Việt Nam sẽ thấp hơn so với cặn dầu

được thống kê trên thế giới. Việc sử dụng mạt cưa để trộn vào cặn dầu trong quá trình nạo vét làm tăng thành phần tạp chất cơ học khó lắng, gây phức tạp cho quá trình tách cơ học trong giai đoạn xử lý về sau.

18.2.2. Các phương pháp xử lý trên thế giới

18.2.2.1. Quy trình Texacoing: gồm hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: trộn cặn dầu với phân đoạn nhẹ hydrocacbon, sa lắng tách lớp: pha lỏng (dầu - phân đoạn nhẹ), pha rắn (sáp - nước).

Giai đoạn 2: sử dụng dung môi aromatic để tách sáp ra khỏi nước, sau đó trích li sáp từ hỗn hợp sáp - dung môi.

18.2.2.2. Quy trình Beck - Jacker

Cặn dầu được gia nhiệt và lọc sơ bộ để tách tạp chất có kích thước lớn, sau đó tạp chất nhuyễn được tách bằng xiclon. Kết quả thu được dầu lẫn nước và được xử lý tiếp theo.

18.2.2.3. Xử lý cặn dầu bằng dung môi keo silicat (Haxa -100), Nhật Bản

Sử dụng đặc tính của keo Haxa-100 là khả năng xâm nhập vào giữa bề mặt của các chất cặn đặc và dầu (bằng lực hút tĩnh điện), kéo dầu ra khỏi bề mặt của các chất cặn đặc và phá vỡ nhũ tương.

Ưu điểm:

- Thu hồi dầu thô triệt để từ cặn dầu.
- Dung môi xử lý không gây ô nhiễm trong quá trình tái chế.
- Nước thải ít.
- Diện tích xây dựng nhỏ.

Khuyết điểm:

- Vốn đầu tư cao.
- Chất thải rắn nhiều cần phải xử lý.

18.2.2.4. Công nghệ xử lý và chuyển hóa cặn dầu

Cặn dầu được chưng cất nhiều lần để tách cặn, phân đoạn nặng, nước và xử lý bằng hóa chất để tạo ra dầu diesel.

Ưu điểm: nước thải ít, khí thải tập trung và được xử lý, tạo sản phẩm có giá trị kinh tế cao: dầu diesel Cetan 38-40, dầu nhiên liệu, than cốc, kỹ thuật vận hành đơn giản, ít gây ô nhiễm môi trường.

Khuyết điểm:

- Vốn đầu tư xây dựng lớn.
- Diện tích xây dựng lớn.

18.2.3. Các phương pháp xử lý ở Việt Nam

18.2.3.1. Tận dụng cặn dầu (do súc rửa bồn chứa dầu FO) làm chất độn bê tông

Nguyên tắc: sử dụng dầu lẫn bùn làm chất phụ gia cho bê tông.

Ưu điểm: công nghệ đơn giản, xử lý hoàn toàn cặn dầu.

Khuyết điểm: do dầu bị vi sinh phân hủy nên độ bền bê tông giảm theo thời gian, sản phẩm có giá trị thấp.

18.2.3.2. Xử lý cặn dầu bằng phương pháp đốt

Nguyên tắc: cặn dầu được tách thành hai pha lỏng và rắn dưới nhiệt độ cần thiết, sau đó sẽ được lọc riêng để đốt (dầu) hoặc chôn lấp, san lấp mặt bằng (cặn rắn)

Ưu điểm: thiết bị chế tạo trong nước, ít chất thải, vốn đầu tư thiết bị thấp.

Khuyết điểm: đốt ở nhiệt độ cao (>1000°C), thiết bị chế tạo bằng vật liệu đắt tiền, dễ hỏng, kỹ thuật vận hành phức tạp, chi phí vận hành cao, không thu hồi được sản phẩm.

18.2.3.3. Xử lý cặn dầu bằng phương pháp vi sinh

Nguyên tắc: cặn dầu có bổ sung nước ngọt, enzim GBE, men Petro BAC và thức ăn nhân men. Sau đó hỗn hợp được lên men theo nguyên tắc phân hủy màng mỏng. Kết quả thu được dung dịch lỏng có thể dùng làm phân vi sinh.

Ưu điểm: thiết bị xử lý cặn được chế tạo trong nước, khí thải ít (đã qua quá trình xử lý), hiệu quả xử lý cao, sản phẩm có giá trị (phân bón).

Khuyết điểm: diện tích mặt bằng xây dựng lớn, nước và rác thải nhiều, chi phí đầu tư cao.

18.2.3.4. Sản xuất thanh đốt từ cặn dầu

Nguyên tắc: cặn dầu được trộn với bã mía để tăng hàm lượng chất khô, sau đó được dùn ép dưới áp lực cơ học, tạo thành sản phẩm là thanh đốt (tương tự như củi)

Ưu điểm: công nghệ đơn giản, dễ thực hiện, cho phép xử lý hoàn toàn cặn dầu, không phát sinh chất thải.

Nhược điểm: phương pháp xử lý không triệt để, cặn dầu chỉ mới được đóng rắn cơ học, sản phẩm trong quá trình sử dụng sẽ tạo ra chất thải có tải lượng ô nhiễm lớn, sản phẩm có giá trị thấp (tương đương củi).

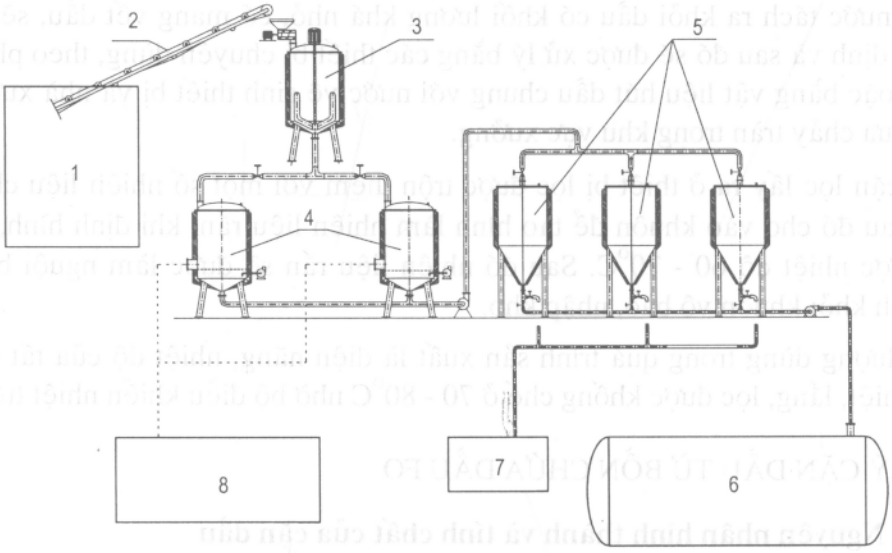
Nhận xét chung: Các công nghệ xử lý cặn dầu trên thế giới áp dụng các quy trình cơ bản trong công nghệ hóa học và lọc hóa dầu hiện đại, cho phép xử lý triệt để cặn dầu, tạo sản phẩm có chất lượng cao. Tuy nhiên, các công nghệ này yêu cầu chi phí đầu tư khá cao (khoảng 2 triệu USD cho mỗi công nghệ), vì vậy trong điều kiện Việt Nam chưa thể áp dụng được. Trong khi các công nghệ đã áp dụng ở nước ta còn tùy tiện, thiếu cơ sở khoa học nên hiệu quả thấp về mọi mặt mà nhất là phát sinh các vấn đề về môi trường. Do đó cần có biện pháp xử lý hiệu quả hơn về mặt môi trường, kỹ thuật cũng như kinh tế.

Theo các kết quả nghiên cứu cho thấy cặn dầu do súc rửa tàu chở dầu thô chứa chủ yếu dầu thô (80%), tạp cơ học gồm mạt cưa, giẻ lau, đất sét, cát ...(15%) và 5% nước. Thành phần có giá trị của cặn dầu chính là dầu thô, nếu được thu hồi nó có thể tái xuất khẩu cùng với dầu thô chính phẩm hoặc được sử dụng như nhiên liệu, luôn được thị trường sẵn sàng tiếp nhận. Do đó, công nghệ thu hồi dầu thô đã được nghiên cứu và triển khai áp dụng trong thực tế, được mô tả dưới đây.

18.2.4. Thu hồi dầu thô từ cặn dầu thô

Cặn dầu từ kho chứa của công ty súc rửa tàu dầu được tập kết về xưởng và lưu trữ trong bể chứa (1). Bể này được xây bằng bê tông cốt thép có các lớp chống thấm, chống rò rỉ để loại trừ triệt để khả năng thẩm thấu dầu cặn ra ngoài làm ảnh hưởng đến môi trường. Bể này cũng cần có mái che để tránh mưa và tránh nắng nhằm hạn chế khả năng bay hơi các phần nhẹ. Đồng thời bể được bố trí ở một khoảng cách an toàn đối với các nguồn điện, nơi sinh hoạt của công nhân. Từ bể chứa, cặn dầu được đưa lên máy gia nhiệt (3) theo nhiều cách khác nhau, phụ thuộc vào trạng thái của cặn dầu. Cặn dầu ở dạng đóng rắn được đưa lên bằng băng tải, nếu là dầu sệt, hơi chảy, dạng nhão, ta dùng bơm để vận chuyển cặn dầu. Ở thiết bị gia nhiệt, cặn dầu được đun nóng đến nhiệt độ 70 -80°C, với nhiệt độ này, cặn dầu hóa lỏng hoàn toàn, độ nhớt của nó giảm đáng kể sẽ giúp cho các công đoạn sau đó được tiến hành một cách dễ dàng.

Nhiệt cung cấp cho thiết bị này bằng điện năng nhờ điện trở. Điện trở được điều chỉnh sao cho nhiệt độ của dây điện trở không quá cao để tránh xảy ra hiện tượng quá nhiệt cục bộ trong thiết bị cũng như không quá thấp làm cho thời gian gia nhiệt phải kéo dài. Để tăng cường hiệu quả của quá trình truyền nhiệt, bên trong thiết bị gia nhiệt có lắp cánh khuấy quay với vận tốc được xác định sao cho vừa tiết kiệm năng lượng vừa đảm bảo hiệu quả truyền nhiệt cần thiết.



Hình 18.3. Sơ đồ công nghệ xử lý cặn dầu thô

1- bể chứa cặn dầu; 2- băng tải; 3- thiết bị gia nhiệt; 4- thiết bị lọc; 5- thiết bị lắng nước; 6- bồn chứa dầu thành phẩm; 7- bể chứa nước nhiễm dầu; 8- bể chứa bã lọc.

Ngoài ra thiết bị còn trang bị bộ ngưng tụ phần nhẹ dễ bay hơi của cặn dầu để tránh ô nhiễm không khí. Trong thiết bị ngưng tụ tác nhân lạnh được sử dụng là nước, còn phần nhẹ sau khi ngưng tụ tuần hoàn về thiết bị khuấy trộn gia nhiệt.

Cặn dầu từ thiết bị gia nhiệt nhờ thế năng chảy qua máy lọc chân không (4). Màng lọc là lưới kim loại và được giữ nhiệt độ 70 - 80°C để tránh cặn dầu đông đặc, bít kín lưới lọc. Quá trình lọc được điều chỉnh ổn định nhờ bơm chân không. Bơm này có thể tạo áp suất chân không đến 10mmHg. Dầu sau khi qua lưới lọc sẽ được lấy ra ở đáy thiết bị. Sau một thời gian làm việc nhất định hay sau mỗi mẻ làm việc, các lỗ trên lưới lọc bị chứa đầy cặn nên cần phải làm vệ sinh bằng cách mở cửa bên hông thiết bị. Nếu muốn quá trình hoạt động liên tục hoặc khi có nhu cầu tăng năng suất, ta cần trang bị thêm một số máy lọc giống nhau. Máy lọc cũng được giữ nhiệt bằng điện năng, tiếp nhiệt bằng điện trở để dầu luôn trong trạng thái lỏng.

Phần bã tách ra từ máy lọc chân không được lấy ra bằng phương pháp thủ công sau khi lọc và chứa trong bể (8), bã này còn ngậm nhiều dầu, dễ cháy, sẽ trộn thêm với mạt cưa, trấu hoặc lõi ngô làm giảm độ dẻo và được tiêu thụ, nhờ các lò gạch, lò gốm, đốt kèm với củi.

Sau khi lọc, cặn dầu được đưa qua thiết bị tách nước (5). Ở đây nhờ sự chênh lệch khối lượng riêng, nước sẽ tách khỏi dầu, lắng xuống đáy và được xả ra ngoài bồn chứa (7). Thiết bị này có đáy chóp với góc đáy nhỏ để tách nước ra dễ dàng. Nước sẽ được tháo ra van xả ở đáy đến khi thấy dầu xuất hiện thì đóng van lại. Tiếp theo, dầu lỏng được bơm vào bồn chứa (6). Dầu lỏng thu được có thể trộn với phụ gia để giảm độ nhớt. Thiết bị trộn có cơ cấu giống như thiết bị gia nhiệt, nhưng không có hệ thống dây điện trở và cánh khuấy có dạng chân vịt để tạo dòng chuyển động hướng trục. Vận tốc quay của cánh khuấy lớn để tạo ra sự đồng nhất cho hỗn hợp nhiên liệu. Phụ gia chứa trong bồn, nhờ bơm định lượng dẫn vào thiết bị khuấy trộn.

Phần nước tách ra khỏi dầu có khối lượng khá nhỏ, có mang vết dầu, sẽ được chứa vào bể ổn định và sau đó sẽ được xử lý bằng các thiết bị chuyên dùng, theo phương pháp sinh học hoặc bằng vật liệu hút dầu chung với nước vệ sinh thiết bị và nhà xưởng nếu có và nước mưa chảy tràn trong khu vực xưởng.

Phần cặn lọc lấy ra ở thiết bị lọc được trộn thêm với một số nhiên liệu cháy như đã nói trên, sau đó cho vào khuôn để tạo hình làm nhiên liệu rắn, khi định hình, nhiên liệu rắn đạt được nhiệt độ 60 - 70°C. Sau đó nhiên liệu rắn sẽ được làm nguội bằng không khí, rồi tách khỏi khuôn vô bao, nhập kho.

Năng lượng dùng trong quá trình sản xuất là điện năng, nhiệt độ của tất cả các quá trình gia nhiệt, lắng, lọc được khống chế ở 70 - 80°C nhờ bộ điều khiển nhiệt tự động.

18.3. XỬ LÝ CẶN DẦU TỪ BỒN CHỨA DẦU FO

18.3.1. Nguyên nhân hình thành và tính chất của cặn dầu

Trong quá trình vận chuyển và tồn trữ các sản phẩm dầu bị lẫn nước (do xử lý khi khai thác, do vệ sinh đường ống) tạo thành lớp hơi nước trong bồn dầu. Do đó bồn bị gỉ

sét, chủ yếu ở nắp và các tầng thép phía trên thành bể là nơi tiếp xúc thường xuyên với không khí.

Trong nước ngưng tụ từ không khí và nước lót bồn có chứa nhiều loại muối hoà tan. Dung dịch muối này là nguyên nhân gây rò gỉ dưới dạng cặp điện phân giữa các tấm kim loại làm đáy bể và tầng dưới thành bể với kim loại của mối hàn.

Các loại axit, kiềm tan trong nước cũng như các axit hữu cơ có trong thành phần của các sản phẩm dầu là nguyên nhân làm bể bị gỉ. Trong đó, gây gỉ mạnh nhất là các hợp chất lưu huỳnh có trong thành phần của sản phẩm dầu. H_2S tách ra từ sản phẩm dầu hoà tan trong nước ngưng tụ trên mặt trong của nắp bồn và thành trên của bể, cùng với các axit trong không khí tạo thành H_2SO_4 và FeS gây ăn mòn thành bể và làm nhiễm bẩn dầu, đọng lại dưới đáy bể. FeS sinh ra gây ăn mòn điện hoá mạnh, phá hủy bồn sinh ra các sản phẩm do ăn mòn khác làm nhiễm bẩn dầu.

Đối với sản phẩm tồn trữ là xăng, hợp chất tetraetyl chì phân hủy (mạnh dưới ánh sáng mặt trời) tạo ra các hạt chì màu trắng lắng xuống đáy và xăng trở nên trong.

Bùn còn sinh ra trong quá trình xử lý đường ống và bồn chứa. Sản phẩm dầu được bơm hết ra khỏi đường ống bằng nước sông để tiến hành sửa chữa, lắp ráp... dùng nước sông, do có chứa nhiều muối hoà tan nên tạo lượng cặn và tạp chất trong dầu và bồn chứa.

Các loại cặn trong bồn chứa

Có thể chia làm các loại cặn: vô cơ, hữu cơ và hỗn hợp của hai nhóm trên.

Cặn vô cơ: các oxy sắt, sunphua sắt (FeS), gỉ kim loại màu, kim loại. Rỉ kim loại hình thành trên thành và nắp bồn và lắng xuống đáy bồn. Cặn còn chứa đất, cát...

Cặn hữu cơ: hydrocacbua (carbene, carboid...) dễ hoà tan trong xăng, dầu hoả, hoặc các dung môi hoá học khác, cặn nhựa hắc ín.

Cặn đáy trong bồn chứa dầu trắng chứa chủ yếu là các sản phẩm do ăn mòn (vẩy gỉ sắt) và các tạp chất cơ học khác. Tạp chất do ăn mòn nằm lẫn trong khối sản phẩm dầu dưới dạng các hạt nhỏ trong suốt quá trình sử dụng bồn. Trong đó, các sản phẩm oxy hoá chiếm phần lớn.

Cặn trong bể chứa dầu nhờn gồm các tạp chất gây ra do ăn mòn, tạp chất cơ học và nhũ tương dầu trong nước.

Cặn trong các bể chứa dầu thô gồm đầy đủ các thành phần hữu cơ và vô cơ trên. Trong thời gian tồn chứa trong bồn ở những điều kiện nhiệt độ áp suất nhất định, những hydrocacbua cao phân tử loại ceresin và parafin dưới dạng tinh thể cứng tách ra khỏi dầu mỏ. Chúng có thể lẫn trong dầu mỏ hoặc lắng xuống đáy bồn. Đồng thời cặn lắng xuống đáy bồn còn có lẫn đất cát, nham thạch... từ lòng đất theo dầu mỏ chảy vào cùng với nước và tạp chất khác.

Các tinh thể parafin do đông tụ thành những hệ phức riêng có đường kính đến 0,5-1mm nên lắng xuống đáy bồn. Ở đây, chúng dần dần liên kết chặt với các phần tử cát, bụi và các tạp chất cơ học khác tạo thành một lớp cặn bền vững, làm giảm thể tích sử dụng bồn, khó tẩy rửa bồn.

Tại các bồn chứa dầu mỏ, sau khi chuyển tải hết lượng dầu trong đó, đáy bồn còn lại chủ yếu là parafin, hắc ín hoặc nhựa asphalt, cùng với cát, vẩy gỉ sắt và các tạp chất khác tạo thành một khối liên kết chặt. Phần chưa kịp lắng kết chặt thì dễ dàng tan ra khi có dòng dầu mới phun tiếp vào bồn. Do hiện tượng trên và do dòng dầu chảy xoáy vào bồn nên xuất hiện khối kết lắng không đồng đều dưới đáy bồn, thông thường tại vùng ống dẫn xuất nhập, lớp cặn tương đối thấp hơn so với phía đối diện.

Kết quả theo dõi tính chất kết tụ của các loại cặn đáy trong các bể chứa dầu mỏ tại trạm tiếp nhận của đường ống dẫn dầu.

Bảng 18.1. Tính chất kết tụ của các loại cặn đáy trong các bể chứa dầu

STT	Thời gian sử dụng bể sau mỗi lần súc rửa (tháng)	Khoảng cách từ đáy bể tới tim ống nhập (mm)	Độ cao trung bình của lớp cặn đáy (V)
1	12	590	740
2	6	370	360
3	12	370	770
4	1	420	200
5	2	600	300

(Nguồn: Khizghilov, I. Kh. "Bảo quản phẩm chất xăng dầu trong quá trình tồn chứa và vận chuyển". Tổng công ty xăng dầu. 1975).

Kết quả trên cho thấy, hai tháng đầu sau khi súc rửa bể, tức là lúc mức cặn thấp hơn ống nhập, là lúc tốc độ lắng tụ cặn lớn nhất. Giai đoạn sau, khi mức cặn cao hơn ống nhập, mức cặn giảm đi rõ rệt do cặn bị xói mòn bởi dòng dầu đi vào bể.

Cặn trong bể chứa mazut có những điểm khác biệt. Thành phần chính của cặn là các hợp chất cao phân tử dạng asphalt, phần còn lại gồm carbene và cacboid có tỉ trọng cao. Nhìn bề ngoài cặn có màu đen, đặc sệt và rất nhớt. Quá trình lắng các asphalten, carbene và carboid diễn ra khi tăng nhiệt độ hâm nóng mazut tại bể chứa. Đặc biệt khó ổn định nhất là loại cặn cracking có chứa trên 1% carboid.

Như vậy, chính chế độ nhiệt dùng để bảo quản và vận chuyển mazut là một yếu tố quan trọng đẩy mạnh quá trình tách carboid và lắng kết chúng trên bề mặt kim loại của bể chứa. Một yếu tố quan trọng nữa tạo nên cặn là sự hút bám các loại nhựa trung tính và những cao phân tử (có trong mazut) trên bề mặt các phân tử asphalten và carboid. Do sự đông tụ các phân tử này, quá trình tạo cặn càng mạnh thêm. Ngoài ra, hàm lượng các chất lưu huỳnh cũng gây khó khăn thêm cho quá trình vệ sinh cặn đáy trong các bể chứa mazut.

Bảng 18.2. Thành phần cặn đáy trong các bể chứa mazut

STT	Thành phần	Hàm lượng, %	STT	Thành phần	Hàm lượng, %
1	Nước	6,0	5	Carboid và tạp cơ học	36,4
2	Asphalten	8,1	6	Than cốc	45,9
3	Nhựa	4,8	7	Tro	6,8
4	Parafin	1,3	8	Lưu huỳnh	3,8

(Nguồn: Khizghilov, I. Kh. "Bảo quản phẩm chất xăng dầu trong quá trình tồn chứa và vận chuyển". Tổng công ty xăng dầu. 1975).

Cặn đáy trong bể chứa mazut là một khối đặc sệt. Nhựa asphalt lắng xuống đáy bể lâu dần dính với nhau tạo thành lớp cặn vững chắc. Khi tồn tại lâu trong bể, cặn trở thành một loại nhựa asphalt cứng.

Tóm lại, các loại cặn dưới đáy bồn chứa và các tàu chở dầu hình thành và tích tụ ngày càng nhiều không chỉ trực tiếp ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm mà còn làm giảm khả năng sử dụng các bồn chứa hay của tàu. Khi thải bỏ các loại cặn này nếu không qua xử lý sẽ gây ô nhiễm môi trường đặc biệt là đối với nguồn nước và đất. Do đó, vấn đề đặt ra trong quá trình vận chuyển và tồn chứa dầu là xử lý lượng bùn dầu mỗi lần vệ sinh bồn chứa và tàu chở dầu.

Theo kết quả phân tích cặn dầu của Tổng kho xăng dầu Petrolimex Nhà Bè, thành phần của dầu cặn bao gồm:

+ Tại bồn chứa: FO: 60 -70 %; nước và tạp chất: 30 - 40%

+ Tại các hố chứa: FO: 40 - 50%; nước và tạp chất: 50 - 60%

Bảng 18.3. Tính chất cặn dầu thu tại tổng kho xăng dầu Nhà Bè

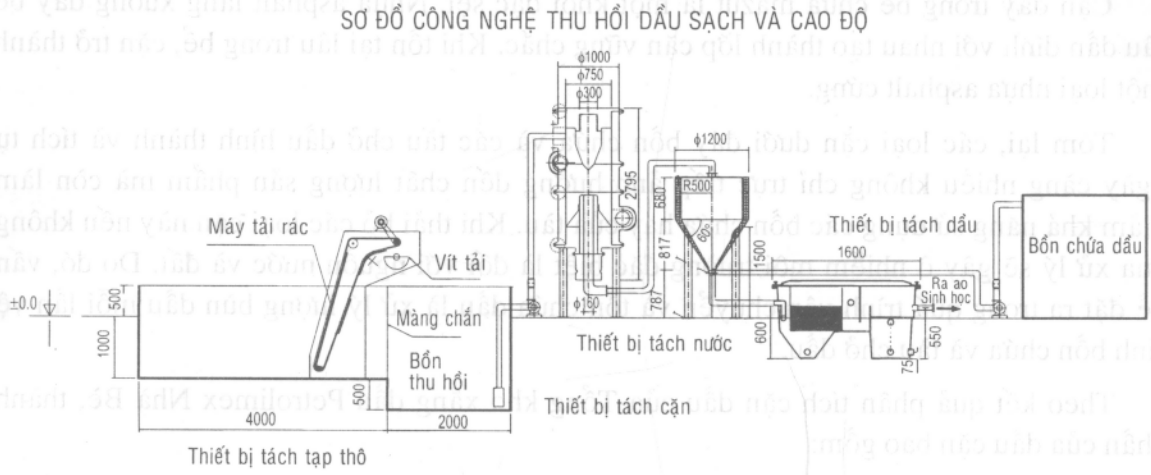
TT	Chỉ tiêu	Ký hiệu	Đơn vị tính	Giá trị
1	Khối lượng riêng	ρ^{20}	g/cm^3	0,95
2	Độ nhớt	η_{50}	cP	68 -93,5
3	Hàm lượng tro		% kl	0,34 (6,89)
4	Hàm lượng nước		% kl	8
5	Hàm lượng lưu huỳnh	S	% kl	2,01 - 2,04
6	Nhiệt trị	Q	kCal/kg	9400 -9500

Với thành phần của dầu cặn là dầu sản phẩm bị nhiễm nước và các tạp chất cơ học khác, việc thải bỏ trực tiếp cặn dầu sẽ gây ra các sự cố môi trường. Vì vậy, cần có các giải pháp xử lý. Hiện nay, đã có rất nhiều nghiên cứu về vấn đề này nhưng chung quy lại có 2 hướng xử lý cặn dầu là: thu hồi dầu sạch và tiêu hủy dầu.

18.3.2. Thu hồi cặn dầu

Thực chất cặn dầu gồm dầu sạch, nước và chất rắn lơ lửng vô cơ hoặc hữu cơ, do đó việc thu hồi, tái sử dụng cặn dầu không chỉ mang lại lợi ích to lớn về mặt môi trường mà còn mang lại hiệu quả về kinh tế. Công nghệ thu hồi dầu điển hình như sau:

Cặn dầu từ các nguồn khác nhau được thu gom bằng xe bồn hoặc xe tải, vận chuyển về xưởng, bơm hoặc đổ vào thiết bị tách tạp thô. Tại đây, các tạp thô được tách ra nhờ lưới lọc và dầu được gia nhiệt đến nhiệt độ khoảng 70 ^{o}C. Sau đó cặn dầu được bơm vào thiết bị tách cặn theo nguyên lý li tâm. Dầu và nước đi vào thiết bị tách nước còn cặn rắn ngậm dầu đưa đi đốt. Nước tách ra từ dầu đưa đi xử lý trong thiết bị tách dầu, còn dầu sạch được bơm vào bồn chứa. Tro còn lại sau khi đốt cặn dầu là chất trơ có thể dùng làm vật liệu san lấp mặt bằng. Chi tiết các quy trình công nghệ được mô tả dưới đây.



Hình 18.4. Quy trình công nghệ xử lý cặn dầu

18.3.2.1. Quy trình thu hồi dầu sạch

Cặn dầu tại xưởng xử lý được chứa thiết bị tách cặn thô, bao gồm ngăn chứa và ngăn khuấy trộn - gia nhiệt. Cặn dầu tự chảy từ thùng chứa qua lưới chắn bằng kim loại vào ngăn gia nhiệt. Lưới kim loại này có nhiệm vụ tách các tạp thô, tạp chất bám trên lưới được nâng lên trên và đổ vào thùng chứa tự động nhờ cơ cấu lưới quay. Trong ngăn gia nhiệt dầu được nung đến nhiệt độ 70°C nhờ hệ thống điện trở. Hệ thống này tự động ngắt khi nhiệt độ đạt yêu cầu, do đó luôn bảo đảm an toàn cháy nổ.

Tiếp theo, dầu được bơm qua xiclon thủy lực. Trong xiclon dầu chuyển động xoáy, tạo ra lực li tâm. Dưới tác dụng của lực li tâm các tạp rắn sẽ di chuyển ra thành thiết bị và rơi vào thùng chứa. Còn dầu sạch cùng với nước tập trung tại phần tâm của thiết bị và đi vào thiết bị tách nước. Trong thiết bị tách nước hỗn hợp dầu và nước được ủ nhiệt ở 70°C trong điều kiện tĩnh, khi đó nước nặng hơn nên sẽ lắng xuống đáy với thời gian khoảng 1 ngày và được xả gián đoạn vào thiết bị tách dầu. Phần dầu sạch sau khi tách nước được bơm vào các bồn chứa.

Riêng tạp thô và hạt rắn ngậm dầu được tiêu hủy bằng phương pháp đốt với một quy trình công nghệ riêng, việc lựa chọn công nghệ đốt hợp lý phụ thuộc nhiều yếu tố, cụ thể các công nghệ đốt cặn dầu được giới thiệu trong phần phương pháp đốt dầu.

18.3.2.2. Quy trình xử lý nước thải nhiễm dầu

Nước thải nhiễm dầu tách ra từ thiết bị tách nước được xả trực tiếp vào thiết bị tách dầu. Thiết bị tách dầu hoạt động theo nguyên lý nổi vách nghiêng kết hợp với nguyên lý tuyển nổi áp lực. Các bọt khí cực nhuyễn được tạo ra từ đáy của thiết bị sẽ nâng các hạt dầu lên trên bề mặt nước. Lớp dầu nổi trên mặt nước theo ống dẫn chảy vào ngăn thu hồi, còn nước sạch qua ngăn chắn dầu chảy vào ao sinh học. Tại ao sinh học hệ thực vật nước phát triển dưới tác dụng ánh sáng mặt trời sẽ giúp phân hủy các chất hữu cơ hoà tan trong nước thải, còn các cặn rắn sẽ sa lắng tạo thành lớp bùn dưới đáy ao.

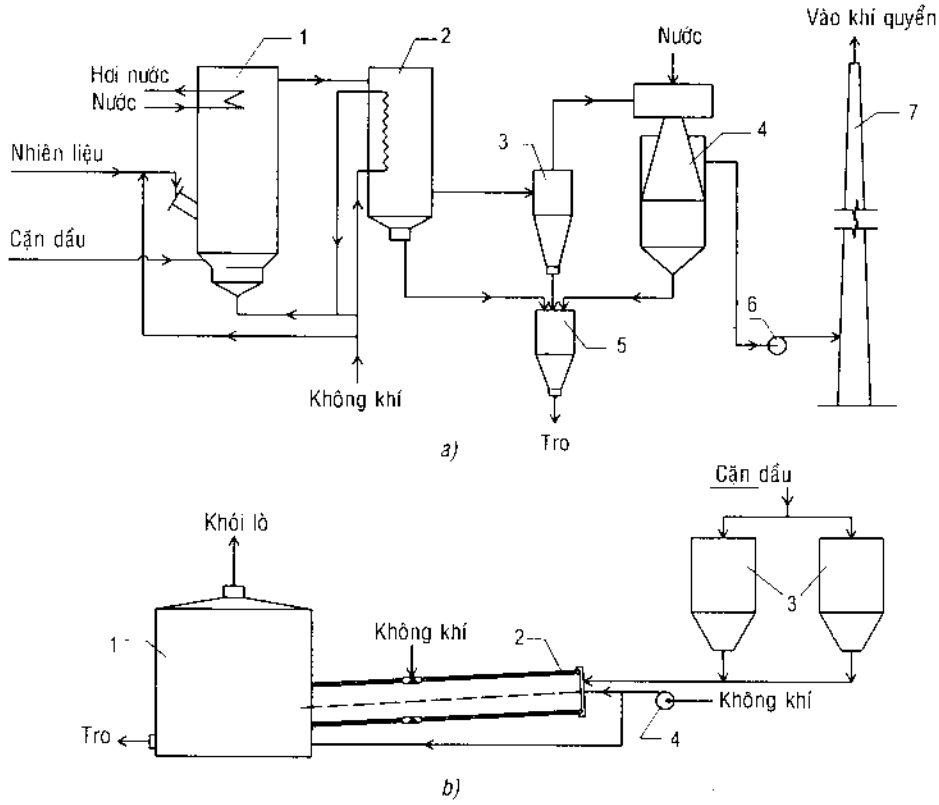
Ao sinh học ngoài nhiệm vụ xử lý nước thải nhiễm dầu và nước thải sinh hoạt của xưởng còn có chức năng chứa nước, cung cấp cho lò đốt.

18.3.3. Xử lý cặn dầu bằng phương pháp đốt

Phương pháp phổ biến nhất của tận dụng và khử độc cặn dầu là phương pháp đốt. Hiện nay có rất nhiều công nghệ đốt như đốt tầng sôi, đốt thùng quay, đốt thanh ghi, đốt nhiệt phân,... nhưng phương án đốt hiệu quả được lựa chọn căn cứ trên thành phần dầu.

Để đốt cặn dầu chứa ít hơn 20% tạp chất rắn, người ta thường sử dụng lò đốt tầng sôi. Sơ đồ công nghệ đốt cặn dầu trong lò tầng sôi được trình bày trên hình 18.4.

Nhằm tăng hiệu quả cháy trong lò, có thể sử dụng cát thạch anh có phân đoạn 2 - 3 mm làm chất tải nhiệt. Khi đốt cặn với nhiệt trị dưới 2,09 MJ/kg, người ta cho thêm khí đốt vào lò và đun nóng không khí. Khi đốt cặn có nhiệt trị cao hơn, cần phải làm nguội tầng sôi. Khói lò cháy trong thiết bị đun nóng không khí truyền nhiệt lượng của mình cho không khí. Sau khi được làm sạch bụi và tro, nó được thải qua ống khói. Khi nồng độ trong cặn dầu là 67 - 83% nước, 8 - 12% sản phẩm dầu mỏ, 6 - 15% khoáng sản sẽ tạo thành tro chứa 23,5% SiO_2, 0,2% CuO, 0,59% ZnO, 1,22% Al_2O_3, 44,8% Fe_2O_3, 16,75% CaO, 1,73% MgO, 1,2% Na_2O, 4,66% P_2O_5, 0,25%H_2O.



Hình 18.5. *Sơ đồ thiết bị đốt cặn dầu*

a- lò nung tầng sôi: 1- lò nung tầng sôi; 2- máy đun không khí; 3- xiclon; 4- ống venturi; 5-thùng chứa tro; 6- quạt; 7- ống khói.

b-lò nung dạng thùng quay: 1- buồng đốt bổ sung; 2- lò nung thùng quay; 3- thùng đựng cặn dầu; 4- quạt.

Khi đốt cặn dầu có chứa 70% tạp chất rắn, người ta thường sử dụng lò đốt thùng quay vì lò đốt này cho phép đốt chất thải với mọi thành phần theo các kích thước khác nhau. Theo đó, cặn dầu được bơm vào bình chứa và nén bằng không khí, đưa vào lò nung. Ở phần đầu của lò, hơi nước từ cặn dầu sẽ bay hơi và tại đây diễn ra quá trình hóa hơi phần sản phẩm dầu mỏ. Phần giữa của lò bắt đầu giai đoạn đốt các cấu tử có thể cháy được của cặn. Tro tạo thành do quá trình cháy sẽ đi vào buồng đốt bổ sung. Ở đây, nhờ đèn xì, quá trình đốt bổ sung sẽ đốt cháy hoàn toàn các hạt rắn và khí đi ra từ lò nung thùng quay. Buồng đốt bổ sung được thông với ống khói. Nhiệt lượng tỏa ra do đốt được dùng cho nhà máy nhiệt điện.

Ngoài ra, hiện nay đốt cặn dầu bằng hiệu ứng nhiệt phân là một công nghệ tiên tiến được thế giới (đặc biệt là các nước phát triển) sử dụng rộng rãi. Công nghệ đốt nhiệt phân còn được gọi là công nghệ đốt có kiểm soát không khí. Trong Công nghệ đốt nhiệt phân chất thải được đốt trong hai buồng đốt:

- Buồng đốt thứ nhất (gọi là buồng đốt sơ cấp): đốt ở nhiệt độ thấp, dùng để phân hủy cặn dầu thành các khí cháy như: CO, H_2, CH_4,... Nếu các khí này không được xử lý mà thải thẳng ra (như công nghệ đốt cổ điển) thì sẽ gây ô nhiễm môi trường.

- Buồng đốt thứ hai (gọi là buồng đốt thứ cấp): đốt ở nhiệt độ cao, dùng để đốt cháy hoàn toàn các khí sinh ra từ buồng sơ cấp.

Nhờ cách đốt này, khói thải chứa ít bụi và các chất ô nhiễm hữu cơ. Tuy nhiên, khí thải còn chứa các khí axit nên lò đốt được trang bị một hệ thống làm nguội và xử lý khí thải axit bằng dung dịch kiềm.

18.4. XỬ LÝ PHẾ THẢI CAO SU

Chất thải rắn của công nghiệp sản xuất vật liệu cao su kỹ thuật (cao su lưu hóa và chưa lưu hóa, cao su - vải) được tạo thành trong giai đoạn chuẩn bị hỗn hợp cao su, tạo phôi lưu hóa và xử lý thành phẩm.

Thành phần có giá trị trong chất thải là cao su và vải. Phần lớn chất thải của ngành sản xuất dụng cụ cao su kỹ thuật được đổ bỏ hoặc đốt (khoảng 20 - 30% chất thải, 60% đối với cao su chưa lưu hóa), phần còn lại được sử dụng ngay trong các xí nghiệp để sản xuất các đồ dùng có nhu cầu lớn như thảm, ống, bao tay, ủng, nón cao su... Các chất thải có thành phần tương tự là vỏ xe hơi, vỏ máy bay, vỏ máy kéo, đồ dùng cá nhân.

Vỏ xe phế thải chiếm 15 - 20% khối lượng ban đầu, phần còn lại được tái sinh. Cao su tái sinh sau xử lý có thể dùng để sản xuất các đồ dùng cao su kỹ thuật. Ví dụ, khi tái sinh một vỏ xe có kích thước trung bình, ta có thể thu được gần 10 kg cao su.

Cần phải chú ý rằng không phải tất cả các đồ dùng cao su đều có thể tái sinh. Các đồ dùng cao su không thể tái sinh gồm có: đồ dùng đã mất tính dẻo và trở nên dòn do lão hoá, đồ dùng có hàm lượng cao su thấp hoặc đồ dùng được chế tạo từ cao su tái sinh.

Trước khi tái sinh, cao su cần phải qua giai đoạn chuẩn bị bao gồm nghiền cao su thành hạt, tách vải, trộn phụ gia, chất làm mềm, chất hoạt hóa của quá trình khử lưu

huỳnh, thúc đẩy cao su chuyển vào trạng thái dẻo. Chất làm mềm cho quá trình khử lưu huỳnh là sản phẩm hữu cơ (nhựa thông, nhựa lò hơi, dầu mỡ kỹ thuật...) với nhiệt độ sôi lớn hơn 300°C, vượt xa nhiệt độ khử lưu huỳnh.

Các phân tử của chất làm mềm xâm nhập vào giữa các phân tử cao su trong chất dẻo, tạo ra sự giãn nở do tăng khoảng cách phân tử, làm yếu lực liên kết phân tử. Do đó, làm giảm xác suất hư hỏng của quá trình tạo cấu trúc cao su. Chất làm mềm còn tạo thành một trong các cấu tử tái sinh, làm tăng tính đàn hồi của nó. Định lượng chất làm mềm khoảng 10 - 30% khối lượng chất dẻo.

Chất hoạt hóa của quá trình khử lưu huỳnh là disunfua pentaclorthiophenol, disunfua triclorthiophenol, muối kẽm của những chất trên và các chất tạo dẻo hóa học. Khi dùng các hợp chất này, nhiệt độ của quá trình giảm và thời gian khử lưu huỳnh giảm 40 - 50%. Lượng chất hoạt hoá thường chiếm 0,15 - 3,0%, phụ thuộc vào thành phần chất dẻo.

Quá trình cơ bản để sản xuất cao su tái sinh là khử lưu huỳnh. Quá trình này được thực hiện bằng cách nung cao su đã được nghiền với phụ gia trong khoảng thời gian xác định ở 160 - 190°C. Lúc này, quá trình phân hủy cao su lưu hóa sẽ xảy ra, cấu trúc không gian của cao su bị phân rã tại liên kết lưu huỳnh-cao su và cao su-cao su. Quá trình khử lưu huỳnh làm giảm khối lượng của cao su. Do đó, sau khi khử lưu huỳnh, có một phần cao su bị tan ra. Khối lượng phân tử cao su trung bình 6000 - 12000 g/mol.

Cao su thu được từ quá trình khử lưu huỳnh có lượng lớn nối đôi chưa bão hòa, đảm bảo khả năng tái lưu hóa cao khi sản xuất vật liệu tái sinh.

Có nhiều phương pháp điều chế cao su tái sinh như nhiệt cơ, trung hòa bằng hơi hay trung hòa bằng nước.

Không phụ thuộc vào phương pháp tái sinh trước đó, phế thải cao su đều phải qua công đoạn chuẩn bị giống nhau (hình 18.5). Chúng được lựa chọn theo hình dạng, chủng loại và nồng độ cao su, được tách kim loại có trong phế thải trên máy cắt ép thành 3 đến 4 phần, được nghiền trên máy cắt lớp thành các mảnh bán vành khuyên có chiều rộng 10-40 mm, và nghiền thành hạt trên máy đập, nghiền đũa (hoặc máy nghiền búa và nghiền đĩa). Sau các giai đoạn trên, các hạt cao su thu được sẽ có kích thước 1-2 mm với hàm lượng vải từ 2-10% (phụ thuộc vào phương pháp xử lý tiếp theo). Đây chính là vật liệu bán thành phẩm để sản xuất cao su tái sinh.

Trong phương pháp hơi nước, phần cao su hạt không chứa vải được trộn với chất tăng độ dai và được nhập vào lò khử lưu huỳnh. Ở đây, chúng được xử lý bằng hơi trực tiếp dưới áp suất 0,8-1,0 MPa ở 175-185°C trong 7-8 giờ (đối với vỏ xe). Với mục đích đồng thể hóa và dẻo hóa, hỗn hợp đã khử lưu huỳnh được chế biến nối tiếp trong các máy cán (cán hỗn hợp tái sinh và chuẩn bị cán tinh) rồi cho qua ép lọc trục vít. Việc xử lý cuối cùng khối cao su thành sản phẩm được tiến hành trên máy cán tinh.

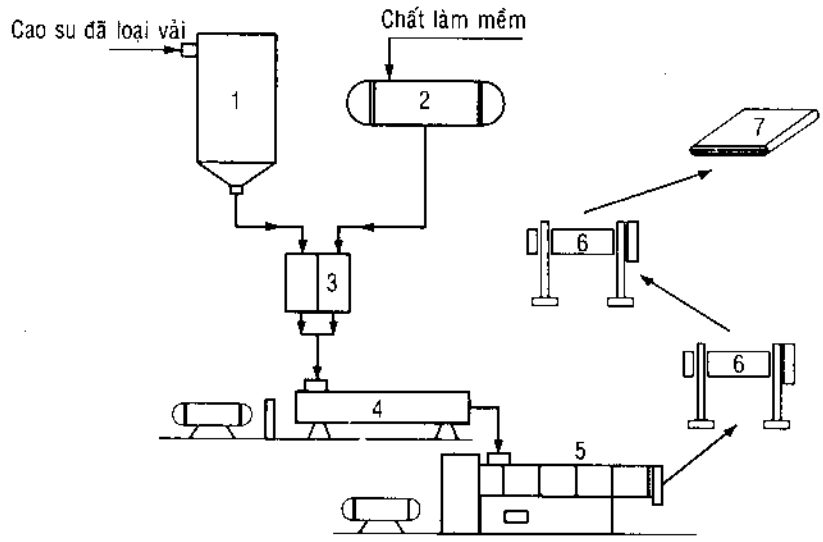
Vì có quá trình khuấy trộn khối chất khử lưu huỳnh nên cao su tái sinh thường không có tính dẻo đồng nhất. Đây chính là nhược điểm chính của phương pháp hơi nước. Với phương pháp nước, cao su tái sinh sẽ có chất lượng cao hơn. Quá trình khử lưu huỳnh theo

phương pháp trung hòa bằng nước đối với cao su đã được loại vải được tiến hành trong nồi hơi đứng có cánh khuấy với môi trường là chất nhũ tương nước - chất tăng dai ở 180-185°C trong vòng 5-8 giờ. Hơi nước có áp suất dư 1,2MPa ở 191°C được cho vào vỏ nồi hơi. Khi kết thúc quá trình khử lưu huỳnh, người ta tách nước ra khỏi cao su tái sinh trong thùng quay có vỏ xuyên lỗ. Để đạt đến độ ẩm 15-18%, người ta ép cao su tái sinh trong máy nén vít đẩy. Sau đó, cao su tái sinh được sấy trong máy sấy chân không hoặc băng tải. Việc xử lý cơ học tiếp theo để khử lưu huỳnh được tiến hành tương tự như trong phương pháp hơi.

Quá trình tái sinh cao su theo phương pháp trung hòa bằng nước, sự khuấy trộn liên tục thúc đẩy sự trương nở của cao su trong chất tăng dai. Ngoài ra, nếu sử dụng chất tăng dai là nhựa của cây gỗ lá nhọn có chứa nhiều axit tan trong nước, các sợi vải còn sót lại sẽ bị phân hủy (hiệu quả tương tự khi bổ sung clorua kẽm và canxi). Những yếu tố nói trên đều ảnh hưởng tốt đến chất lượng của cao su tái sinh.

Phương pháp tái sinh hoàn thiện nhất về mặt kỹ thuật là phương pháp nhiệt cơ. Phương pháp này cho phép tăng tốc độ đáng kể quá trình tái sinh, nhờ cơ khí hóa và tự động hóa tối đa quá trình sản xuất. Phương pháp nhiệt cơ làm cho quá trình tái sinh được thực hiện liên tục, giảm giá thành tái sinh.

Trong quy trình sản xuất cao su tái sinh bằng phương pháp nhiệt cơ (hình 18.6), các hạt cao su được loại vải để đạt hàm lượng sợi ≤ 2%. Sau đó, nó được trộn liên tục với chất tăng dai trong khoảng 4-12h. Cao su tiếp tục được cho qua máy ép trục vít ở 140-210°C để khử lưu huỳnh. Từ máy ép, cao su đã khử lưu huỳnh được tiếp tục xử lý trên máy cán tinh để được cao su tái sinh. Cao su tái sinh được sản xuất theo phương pháp này đồng nhất hơn và dẻo hơn cao su tái sinh thu được theo phương pháp trung hòa bằng nước.



Hình 18.6. *Sơ đồ sản xuất cao su tái sinh bằng phương pháp nhiệt cơ*

1. thùng chứa cao su đã nghiền; 2. thùng chứa chất làm mềm; 3. thiết bị định lượng; 4. máy trộn; 5.thiết bị khử lưu huỳnh; 6. máy cán; 7. sản phẩm

Liên Xô đã sáng chế ra các phương pháp sản xuất cao su tái sinh mới: phương pháp phân tán và phương pháp bức xạ. Phương pháp phân tán được thực hiện bằng cách nghiền cao su đến trạng thái rất nhuyễn trong môi trường nước. Quá trình được tiến hành với sự có mặt của chất khử lưu huỳnh và chất hoạt động bề mặt ở nhiệt độ 40-60°C, do đó, ngăn chặn được sự hình thành các phản ứng oxi hóa và sự thay đổi đáng kể thành phần cao su trong thời gian tái sinh. Phương pháp bức xạ (với tác dụng của tia γ) có thể được sử dụng để tái sinh cao su trên cơ sở cao su butyl. Trong phương pháp này không cần phải nghiền cẩn thận cao su.

Ở Liên Xô, giá thành cao su tái sinh thấp hơn 4-6 lần giá thành cao su tổng hợp. Vì vậy, việc sử dụng nó để thay thế một phần hay toàn bộ cao su trong sản xuất đồ dùng bằng cao su kĩ thuật rất có lợi về mặt kinh tế. Việc sử dụng cao su tái sinh không chỉ đem lại lợi ích kinh tế mà còn đem lại lợi ích về mặt kỹ thuật như tăng vận tốc khuấy, giảm tiêu hao năng lượng, giảm độ co ngót của cao su thu được... Phế thải kim loại của quá trình sản xuất cao su tái sinh có thể được dùng trong công nghiệp luyện kim đen. Từ vải phế liệu, ta có thể làm các tấm cách nhiệt, cách âm, chất độn cho đồ gỗ...

Một hướng khác để chế biến cao su phế thải là nghiền chúng thành hạt. Các hạt cao su này có thể được chế biến thành nhiều loại vật liệu xây dựng có cao su chiếm 10-40% như màng bitum - cao su, vật liệu chống thấm, thảm lót, ván tường, vật liệu phủ đường hoặc được dùng để sản xuất bao bì bền hóa học và các mục đích khác.

Mặc dù quy mô tái sử dụng phế thải cao su trên thế giới khá lớn nhưng nguồn dự trữ của chúng vẫn tiếp tục tăng lên đáng kể. Vì vậy, người ta vẫn còn tiếp tục tìm kiếm các hướng tận dụng và chế biến mới.

Đối với các phế thải cao su không được sử dụng để sản xuất cao su tái sinh, có thể dùng phương pháp nhiệt phân để thu được các sản phẩm khác nhau. Bằng cách nhiệt phân phế thải cao su ở 400-450°C, ta có thể thu được dầu cao su, một chất được sử dụng làm chất tăng dai trong sản xuất cao su và cao su tái sinh.

Kết quả của quá trình nhiệt phân vỏ xe ô tô đã nghiền ở 593-815°C là hydrocacbon lỏng (được sử dụng như nhiên liệu), phần sản phẩm rắn có thể được sử dụng thay cho mồ hóng để sản xuất các đồ dùng cao su kĩ thuật.

Nếu nhiệt phân ở nhiệt độ cao (900-1200°C) hai giai đoạn, từ vỏ xe ô tô, ta có thể thu được mồ hóng (chất cần thiết cho công nghiệp cao su), than cốc có khả năng hấp phụ cao, khí và nguyên liệu cho luyện kim đen.

Hiện nay, quá trình nhiệt phân phế thải hữu cơ đang thu hút nhiều sự quan tâm.

18.5. XỬ LÝ PHẾ THẢI NHỰA

Tương tự phế thải cao su, phế thải nhựa cũng được chia ra phế liệu sản xuất và sinh hoạt. Trong sản xuất, chất thải rắn được tạo thành ở các dạng khác nhau như thỏi, cục, sợi... Chất thải của quá trình tạo hình vật liệu từ nhựa có dạng viền hoặc là vật liệu hỏng, các đoạn cắt... Chất thải công nghệ được sử dụng trực tiếp ở nhà máy là thích hợp nhất vì

không cần phải tinh luyện trước khi sử dụng và sử dụng thiết bị đặc biệt. Những chất thải này được sử dụng chủ yếu theo hai hướng:

1) Tạo ra sản phẩm chính hoặc các sản phẩm có công thức tương tự.

2) Sản xuất đồ dùng kém quan trọng hơn.

Ở hướng thứ nhất, phế thải thường được dùng ngay khi được hình thành. Trong một số trường hợp, chúng được thu gom tự động và cho vào thiết bị nghiền, sau đó được trộn chung với nguyên liệu chính và đưa vào máy ép, máy tạo hình. Hàm lượng phế liệu trong nguyên liệu thường khoảng 5-10%, nhưng có thể đạt đến 20% và lớn hơn.

Hướng chế biến chất thải ở công nghệ thứ hai bao gồm phân loại (tách tạp chất lạ và loại bỏ phần không thích hợp), nghiền và tạo hạt để sản xuất các đồ dùng có nhu cầu sử dụng rộng rãi (bao bì, tấm trải, đồ chơi, đồ kỷ niệm...). Nói chung, việc chế biến phế thải trong công nghệ sản xuất đồ dùng bằng nhựa đã giải quyết được các vấn đề tồn đọng trong phạm vi sản xuất riêng lẻ và chống ô nhiễm.

Vấn đề quan trọng hơn là quá trình loại tạp chất và sử dụng phế thải nhựa sinh hoạt. Đặc điểm nổi bật của vấn đề này là độ bền của phế liệu nhựa trong điều kiện tự nhiên và dẫn đến sự gây ô nhiễm môi trường rõ rệt. Năm1980, phế thải nhựa ở Anh có khối lượng khoảng 1,35 triệu tấn (sản xuất 2,145 triệu tấn), và ở Mỹ là 2,5 triệu tấn (sản xuất 17,5 triệu tấn).

Tồn tại một lượng lớn sản phẩm hữu cơ có giá trị trong nhựa phế thải. Các chất này sẽ làm giảm nhu cầu sử dụng các nguyên liệu tự nhiên như khí đốt, dầu mỏ và giảm ô nhiễm môi trường khi được tái sử dụng. Về mặt kinh tế, giá thành PVC, PE, PS thứ cấp thấp hơn vật liệu chính từ 2,5 - 6 lần, còn giá thành capron thứ cấp thấp hơn capron chính phẩm khoảng 12 lần.

Quá trình chế biến phế thải nhựa thành đồ dùng phải qua các giai đoạn chuẩn bị nguyên liệu như thu gom, lựa chọn, làm sạch các tạp chất, nén ép và tạo hạt. Phương pháp chế biến phụ thuộc chủ yếu vào độ sạch, kích thước hình học, hình dạng bên ngoài, tính chất và hàm lượng tạp chất trong nhựa và một số yếu tố khác.

Phế thải nhựa sinh hoạt trước khi được sử dụng lại thường phải tách ra khỏi các tạp chất sinh hoạt khác. Các phương pháp tách gồm có nghiền, sàng, phân loại, kết hợp với các dạng phân riêng khác (phân riêng bằng không khí, chân không, từ, tĩnh điện, thủy động) trích li, tuyển nổi...

Hình 18.7 trình bày sơ đồ tái sinh nhựa phế thải đang hoạt động ở Nhật. Nhựa phế thải chứa có tạp chất là cao su (≈ 10%), kim loại, thủy tinh và các vật liệu khác được đưa vào máy nghiền bằng băng tải 1. Hỗn hợp sau nghiền được rửa và vận chuyển bằng khí động đến thiết bị phân loại bằng không khí, ở đây sẽ loại gần 3% phế thải nặng. Sau đó, chất thải được nghiền bổ sung trong máy nghiền bậc hai. Tiếp theo, bằng dòng không khí, phế thải được vận chuyển qua máy phân riêng từ tính nhằm loại bỏ các kim loại còn sót. Phế thải được rửa lần nữa bằng chất hoạt động bề mặt và sấy. Sau khi sấy, nó được trộn trong máy nghiền để tránh vón cục, rồi được cho vào máy ép để tạo viên.

Các sơ đồ chế biến phế thải nhựa sản xuất thường đơn giản hơn do không cần phân riêng, chỉ cần phân loại theo hình dạng, sau đó được rửa và sấy.

Có thể để tách nhựa có tính dẻo nóng ra khỏi nền vải bằng các phương pháp phân riêng bằng không khí được nêu ở trên. Trong quá trình này, phế thải nhựa dẻo nóng dạng tấm trên nền vải (polime, vải băm nhỏ, bụi vải...) được tách bởi tia không khí trong xiclon phân riêng và phễu gió xoáy. Hỗn hợp polime vụn và vải băm được tách ra bởi dòng không khí và được đưa ra ống dẫn để trộn với bụi vải.

Khi sử dụng phương pháp tuyển nổi, sức căng bề mặt của hệ không khí-polime-nước thay đổi nhờ sự lựa chọn nồng độ các chất thấm ướt khác nhau. Khi đó, một phần nhựa đã được nghiền nổi lên nhờ tác động của bọt khí, còn một số khác cùng với tạp chất lắng xuống đáy. Chất thấm ướt có thể là ligninsunphat natri, axit tannic, keo động vật (gelatin), chất hoạt tính cation, anion và các chất gien không phân li.

Sự phân hủy một phần của phế thải nhựa đàn hồi dẻo (nhựa flo, capron) làm mất khả năng sử dụng chúng như là vật liệu chính phẩm. Phế thải này được sử dụng thích hợp nhất ở dạng bột để làm chất bao phủ không chịu mài mòn hoặc những chi tiết không quan trọng. Bột phế thải này có thể thu được nhờ nghiền phế thải ở nhiệt độ thấp hoặc trong máy nghiền búa với sự có mặt của nitơ lỏng (hoặc CO_2). Cách hiệu quả hơn cả là làm lạnh sơ bộ phế thải trước khi nghiền.

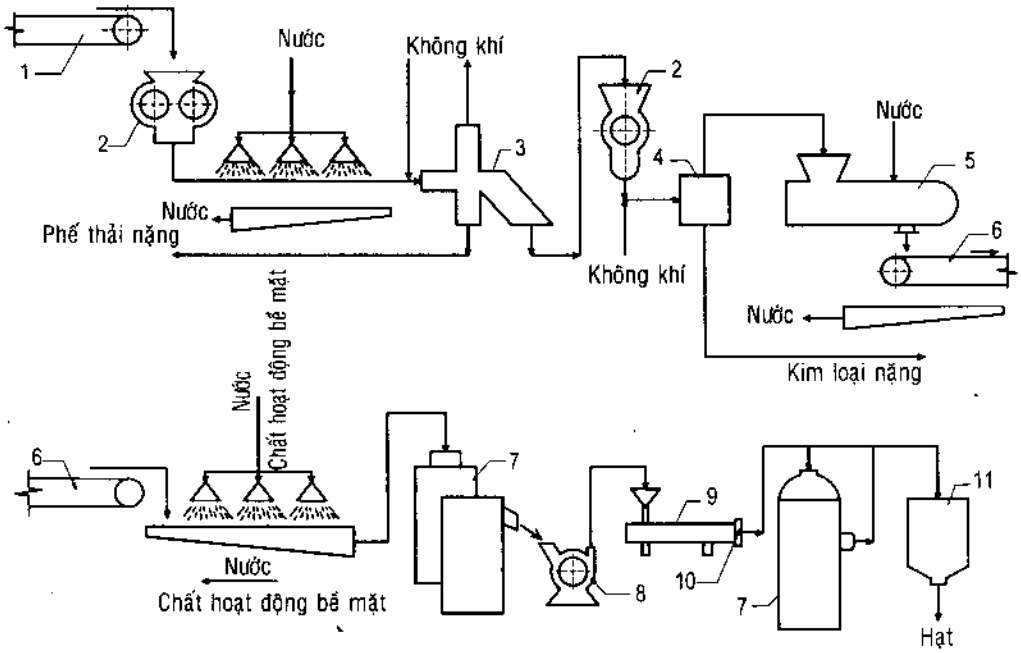
Nhiều phương pháp tái sinh các loại polime khác cũng đã được nghiên cứu. Người ta thường sử dụng phương pháp hoà tan để chuyển phế thải sang trạng thái thích hợp trước khi xử lý.

Phương pháp hòa tan được sử dụng để tách vỏ PVC của dây điện hoặc cáp điện ra khỏi kim loại. Theo phương pháp này, phế thải nghiền nhỏ được ngâm trong dioctylphtalat, tricrejylphotphat, dibutylphtalat, glixerin để lớp vỏ trở nên mềm và trương nở. Sau đó, chúng được tách bằng máy li tâm.

Khi nấu chảy phế thải, ta sẽ thu được nhựa capron thứ cấp. Phế thải được nung chảy trong ống gia nhiệt đứng, hỗn hợp nóng chảy được ép qua vòi ở phía đáy ống. Các sợi hình thành từ đây sẽ được làm nguội trong bể nước và nghiền nhỏ. Các hạt capron tiếp tục được rửa nhiều lần bằng nước nóng để loại các chất có khối lượng phân tử thấp, sấy dưới áp suất chân không, và cuối cùng chế biến thành sản phẩm tiêu dùng.

Cần chú ý là hỗn hợp chất phế thải của PE, PS, PVC khi nóng chảy có khả năng kết dính với cặn từ quá trình xử lý các ion kim loại nặng trong nước thải công nghiệp. Điều này cho phép ta tiến hành kết hợp đồng thời việc tái sử dụng các chất thải nêu trên bằng cách chế biến chúng thành vật liệu thứ cấp. Một ví dụ cụ thể là hỗn hợp cặn khô có chứa crom với polimetylen, polistyren, polivinylclorua theo tỉ lệ 3:1:1:1 sẽ được hóa lỏng và nhựa hóa trong hai máy đùn ép mắc nối tiếp, sau đó được đưa vào máy định hình.

Trong thực tế xử lý phế thải polime, thường chọn một trong các phương thức: chuyển chúng thành sản phẩm thứ cấp có thành phần hoá học tương tự polime ban đầu, phân huỷ bằng tác nhân hoá (hoặc nhiệt), tiêu huỷ.



Hình 18.7. *Sơ đồ tái sinh nhựa phế thải*

1- băng tải vận chuyển bao phế thải; 2- máy nghiền; 3- phân loại bằng không khí; 4- máy phân loại bằng từ; 5- máy rửa; 6- băng tải; 7- máy sấy; 8- máy nghiền; 9- máy ép; 10- cơ cấu tạo viên; 11- thùng chứa.

18.5.1. Tận dụng không thay đổi cấu trúc ban đầu

Phế thải polime được xử lý bằng nhiều phương pháp khác nhau như đùn ép, đổ khuôn dưới áp suất cao, cán để thu thành phẩm. Phế thải PVC cứng được nghiền thành các hạt 4 mm, trộn với phụ gia tạo dẻo, màu và chất ổn định ở 150°C trong 10 - 15 phút, khối chất thu được sau đó được đem đi chế biến thành đồ dùng.

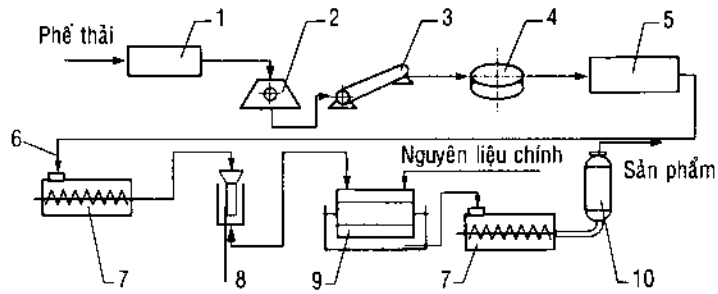
Phế thải nhựa không phân loại được có thể chế biến thành vật liệu xây dựng. Đối với trường hợp này, phế thải được rửa, nghiền, tạo hạt hoặc nén ép để tăng độ cứng cho vật liệu. Trong sản xuất vật liệu xây dựng, người ta thường áp dụng phương pháp nóng chảy, trộn, ép để sản xuất gạch, tấm lót, gạch blôc...

Tuy nhiên, hướng xử lý phế thải polime nhựa phổ biến nhất là chuyển chúng thành dạng nguyên liệu thứ cấp.

Một trong các vấn đề cấp bách cần được giải quyết là việc sử dụng lại bao nilon (polietylen). Đây là sản phẩm được sử dụng ngày càng nhiều trong các ngành sản xuất.

Sau đây là quy trình công nghệ để chế biến bao PE phế thải thành các vật liệu như ống nước, đồ tiêu dùng và bao nilon thứ cấp (hình 18.8). Từ kho nguyên liệu, bao nilon phế thải có hàm lượng tạp chất nhỏ hơn 5% được đưa đi phân loại. Quá trình này nhằm mục đích tách tạp chất và chất bẩn. Sau quá trình chọn lọc, nilon được nghiền trong máy nghiền dao ướt hoặc khô để đạt được kích thước 2-9 mm. Tiếp theo, chúng được rửa trong máy rửa vít tải hay máy giặt (đối với trường hợp nghiền khô). Quá trình rửa được tiến

hành bằng các hỗn hợp chất tẩy rửa đặc biệt. Khối vật liệu sau khi vắt khô có độ ẩm 10-15% sẽ được khử nước hoàn toàn trong máy sấy bằng không khí 65-75°C khoảng 30-60 phút. Sau khi sấy, khối vật liệu có độ ẩm nhỏ hơn 0,2% được nhập vào máy nén ép và tạo hạt.



Hình 18.8. *Sơ đồ sản xuất màng PE thứ cấp*

1- bộ phận loại phế thải; 2- máy nghiền; 3- máy rửa; 4- máy li tâm; 5- máy sấy; 6- nhập liệu; 7- máy ép đùn; 8- máy tạo hạt; 9- máy trộn; 10- máy tạo màng.

Trong máy ép, PE được ép chặt qua lưới lọc và lỗ khuôn để tạo thành dạng dây, rồi được kéo qua bể nước làm nguội (nhiệt độ giảm xuống 35 - 40°C) và đưa đến máy tạo hạt. Ở đây, các dây sẽ bị cắt thành hạt có chiều dài 3-6mm. Các hạt này được đi vào máy sàng rung. Tại đây, độ ẩm của hạt giảm xuống ≤ 0,2% nhờ dòng không khí nóng 80°C thổi qua. Hạt được cho vào máy trộn với các hạt PE chính phẩm theo tỉ lệ 6:4. Đây là tỉ lệ tối ưu để bảo đảm tính ổn định của bao nilon thứ cấp. Trong khi trộn, ta có thể cho thêm bột màu và tác chất tinh chế màng.

Hỗn hợp thu được sau đó được ép thành tấm nilon có chiều dày 80 - 200 μm. Từ quy trình trên, giá thành của bao nilon thứ cấp sẽ thấp hơn bao nilon được sản xuất từ nguyên liệu chính phẩm. Người ta tiến hành biến tính bao nilon phế thải bằng cách bổ sung các chất độn vô cơ như ZnO, TiO_2, tác chất nối và chất đàn hồi.

Bao nilon phế thải còn được chế biến thành đồ dùng bằng cách đổ khuôn dưới áp suất ở 150 - 200°C. Phế thải của bao PVC có thể được dùng để sản xuất vật liệu xây dựng như tấm lót PVC một lớp. Phế thải của thủy tinh hữu cơ là nguyên liệu rất tốt để sản xuất đồ lưu niệm và đồ chơi.

18.5.2. Tái sinh phân huỷ

Đối với một số dạng phế thải polime, việc xử lý bằng hoá và nhiệt (gồm quá trình chuyển hóa polime ban đầu thành nguyên liệu sản xuất hay các sản phẩm có giá trị khác) là phương pháp thích hợp nhất.

Quá trình khử và trùng ngưng phế thải capron dưới tác dụng của axit photphoric và hơi quá nhiệt đã được thực hiện trong quy mô công nghiệp. Ví dụ, phế thải capron rắn sẽ được phân hủy thành hỗn hợp hơi khí (chứa đến 25% caprolactam), sau đó được cô đặc đến 80% và làm sạch. Đơn phân tử thu được chiếm tỉ lệ 75 - 80%. Đây là tỉ lệ thích hợp cho tái sử dụng trong sản xuất.

Từ PE thứ cấp, ta có thể thu sáp PE bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Sáp này được sử dụng để làm khuôn đúc hoặc làm phụ gia cho hỗn hợp bitum atphan để tăng độ cứng và khả năng chịu mài mòn của lớp phủ trong làm đường giao thông.

Nhiệt phân là hướng chế biến phế liệu nhựa tiên tiến. Sản phẩm của quá trình này được dùng làm nguyên liệu để tổng hợp chất hữu cơ hoặc nhiên liệu. Quá trình nhiệt phân polime phế thải thường được tiến hành ở 300 - 900°C.

Bọt polipropan phế thải được thủy phân ở 290-320°C bằng hơi nước để tạo thành rượu đa nguyên tử, diamin và CO_2 dùng trong sản xuất bọt poliuretan.

Phần lớn phế liệu của ngành sản xuất nhựa là cặn từ quá trình xử lý nước thải có thành phần phức tạp và thường được thải bỏ.

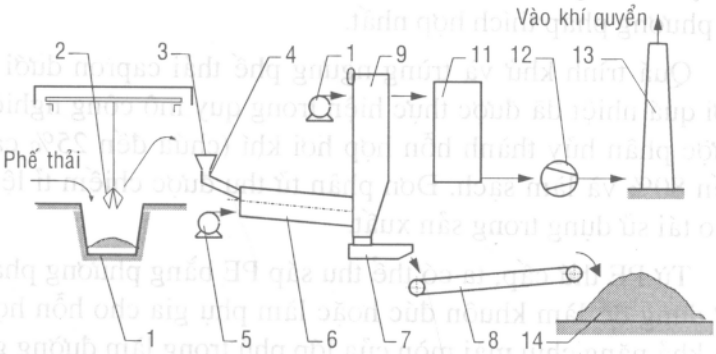
Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp, các phế thải trên có thể được tái sử dụng với hiệu quả rất cao. Ví dụ trong sản xuất tấm nhựa acrilic butadien styren, nước thải ở dạng dung dịch latex đục được xử lý bằng phương pháp hoá lý với chất keo tụ là sunphat amôn. Cặn hình thành ở dạng paste, màu trắng có chứa 5-10% polime latex, 4-5% $Al(OH)_3$, 5-7% bột gỗ và 78-86% nước. Thành phần của phần hữu cơ trung bình là: 46,7% C; 19,9% N_2; 17,0% O_2; 9,7% H_2; 5,4% Cl_2 và 1,3% S. Phần vô cơ có nhiệt độ nóng chảy lớn hơn 1 500°C chứa 91,9% Al_2O_3 (các oxit khác ở dạng Fe_2O_3, SiO_2, SO_3^{2-}, Na_2O, K_2O...).

Từ nhựa phế thải, có thể sản xuất than vô cơ để xử lý khí thải và nước thải sản xuất. Sự có mặt của ẩm và các khí từ quá trình nhiệt phân làm cho chất hấp phụ có cấu trúc xốp, có khả năng hấp phụ cao. Quá trình nhiệt phân thường được tiến hành ở 700-750°C. Các thử nghiệm đã cho thấy dạng than vô cơ này có khả năng hấp phụ rất hiệu quả kim loại nặng và dầu có trong nước thải.

18.5.3. Tiêu hủy chất thải

Một trong các phương pháp đơn giản để tiêu hủy nhựa phế thải là phương pháp đốt. Phế thải cần được nghiền mịn và phun bụi để chuyển hóa hoàn toàn thành CO_2 và H_2O ở nhiệt độ đủ cao. Tuy vậy, quá trình đốt cháy một số polime sẽ tạo các khí độc như HCl, NO_x, NH_3, hợp chất xianua... Do đó, cần phải có các phương pháp bảo vệ không khí khi sử dụng phương pháp này. Ngoài ra, tuy nhiệt lượng cháy của nhựa đáng kể nhưng hiệu quả kinh tế của quá trình này lại thấp nhất so với các phương pháp xử lý khác. Tuy nhiên, việc đốt phế thải khá đơn giản nên phương pháp này vẫn được phổ biến rộng rãi trong thực tế.

Sơ đồ công nghệ đốt nhựa phế thải được trình bày trên hình 18.9.



Hình 18.9. Sơ đồ hệ thống khử độc chất thải bằng nhiệt

1- thùng chứa; 2- máy cạp; 3- phễu nhập liệu; 4- thùng nhập liệu; 5- đèn khò; 6- lò quay; 7- thùng chứa; 8- băng tải vận chuyển; 9- buồng đốt bổ sung; 10- đèn khò; 11- bộ phận làm nguội; 12- quạt; 13- ống khói; 14- bãi chứa xỉ.

Phế thải từ thùng chứa nhờ máy cạp được cho vào phễu nhập liệu. Từ đây, phế thải được cho vào lò có dạng thùng quay. Tro của quá trình cháy sẽ theo dốc nghiêng 2-5° đi vào thùng chứa sản phẩm. Ở đây, tro được làm nguội và vận chuyển ra ngoài. Khí lò tiếp tục đi vào ngăn đốt bổ sung. Ở đó, nó được khử độc ở nhiệt độ hơn 800°C bằng lửa đèn khò. Sau đó, khí đi qua thiết bị làm nguội (lò tận dụng nhiệt, máy đun nước nóng...) và cuối cùng vào ống khói. Tro tạo thành thường chiếm 4-6% khối lượng chất thải và có thể được dùng làm chất độn trong sản xuất vật liệu xây dựng.

Do tính bền của nhựa phế thải trong điều kiện tự nhiên và sự khó khăn trong tổ chức thu gom phế thải sinh hoạt làm cho người ta nghĩ đến khả năng tự phân hủy của chúng ngay tại điểm thải. Các cuộc nghiên cứu cho thấy nhựa phế thải sẽ tự phân hủy trong điều kiện tự nhiên dưới tác dụng của các yếu tố như ánh sáng mặt trời, vi sinh vật, nước...

Một số nhựa phế liệu như PE, PP, PVC có thể phân hủy sinh học dưới tác dụng của vi khuẩn, nấm mốc thích hợp. Như vậy, ta có thể phân hủy nhựa phế thải bằng cách gieo cấy các vi khuẩn tương ứng. Tinh bột thực vật và hợp chất Fe (II) thường được cho vào nhựa để thúc đẩy sự phân hủy sinh học.

Ngoài ra, ta còn có thể dùng quang năng (tia cực tím) để phân hủy nhựa phế thải sinh hoạt. Chất hoạt động quang học được dùng để liên kết với mạch chính của polime trong lúc tổng hợp có thể hấp thu tia cực tím để phá hủy mạch, kết quả là đồ dùng trở nên dòn và phân rã dưới tác dụng của yếu tố tự nhiên. Do đó, ta phải chú ý thời hạn sử dụng của đồ dùng. Vì vậy, cùng với chất kích thích phân hủy, ta phải cho thêm phụ gia ổn định. Khi đó, tuổi thọ của vật liệu nhựa được xác định dựa trên bản chất hóa học của chất kích thích, chất ổn định phân rã quang học và tỉ lệ giữa chúng. Chất ổn định và chất kích thích phân rã quang học là các hợp chất hữu cơ thỏa mãn các yêu cầu nghiêm ngặt của công nghệ sản xuất vật liệu. Tuy nhiên, thời gian phân rã trung bình của phế thải gần bằng thời gian phân hủy giấy và cacton. Do đó, phương pháp này cũng không thể làm giảm được sự phát triển của các bãi rác.

Chương 19
TẬN DỤNG CHẤT THẢI RẮN TỪ CÁC QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI VÀ KHÍ THẢI

19.1. XỬ LÍ VÀ TÁI SINH BÙN HOẠT TÍNH

19.1.1. Xử lý bùn hoạt tính

Quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hình thành một khối lượng lớn bùn. Lượng bùn này cần phải được tận dụng hoặc xử lý để giảm ô nhiễm môi trường. Công đoạn này rất khó khăn vì bùn có thành phần, tính chất đa dạng, độ ẩm cao. Bùn được chia làm ba nhóm: bùn có thành phần chủ yếu là khoáng chất, chất hữu cơ, và hỗn hợp. Bùn được đặc trưng bởi nồng độ chất khô (g/l hoặc %), thành phần nguyên tố, độ nhớt biểu kiến, kích thước hạt.

Bùn từ bể lắng đợt 2 chủ yếu là bùn hoạt tính dư, có thể tích lớn hơn bùn từ bể lắng đợt 1 từ 1,5-2 lần. Trở lực riêng phần của bùn nước thải (r) thay đổi trong khoảng rộng. Đó là một trong các chỉ số dùng để chọn phương pháp xử lý bùn, đối với bùn hoạt tính ướt: $r = 72\times10^{10} - 7860\times10^{10}$ cm/g. Trong cấu trúc bùn có thành phần nước tự do và nước liên kết. Nước tự do, chiếm từ 60-65%, tương đối dễ tách, phần còn lại là nước liên kết, rất khó tách ra khỏi bùn.

Có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý bùn như: nhiệt, các biện pháp cơ học và hóa lý.

19.1.1.1. Tách nước bùn hoạt tính

Tách nước liên quan đến việc tách ẩm tự do và là giai đoạn cần thiết của tất cả các sơ đồ công nghệ xử lý bùn. Quá trình này tách được khoảng 60% ẩm và giảm khối lượng bùn 2,5 lần. Độ ẩm của bùn hoạt tính là 99,2 - 99,5%. Các hạt bùn lơ lửng có kích thước nhỏ và có đám mây hydrat dày đặc, làm cản trở quá trình tách nước.

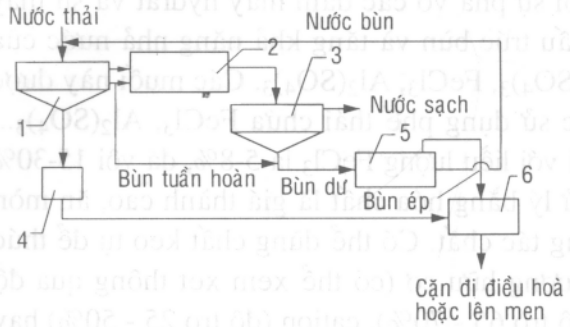
Để tách nước ra khỏi bùn, người ta dùng phương pháp lắng trọng lực, tuyển nổi, li tâm và rung. Phương pháp tách nước bằng trọng lực, dựa trên tính lắng của các hạt phân tán, được áp dụng phổ biến nhất để nén bùn hoạt tính và bùn kỵ khí. Tuy nhiên tách nước bằng trọng lực có hiệu quả không cao, nồng độ hạt lơ lửng còn nhiều, độ ẩm bùn sau xử lý lớn, do đó làm cho việc xử lý tiếp theo trở nên tốn kém. Để thúc đẩy quá trình, người ta sử dụng các biện pháp sau: đông tụ, khuấy trộn; xử lý chung bùn tươi và bùn hoạt tính; phương pháp nhiệt - trọng lực, dựa trên sự gia nhiệt bùn lỏng. Khi đó, đám mây hydrat bao quanh hạt bùn bị phá vỡ, một phần nước liên kết chuyển thành tự do và quá trình tách nước diễn ra tốt hơn. Nhiệt độ đun nóng tối ưu là 80 - 90°C.

Phương pháp tuyển nổi cũng được sử dụng dựa trên sự lôi cuốn hạt bùn hoạt tính với bọt khí và nổi lên bề mặt cùng với nó. Để tạo bọt khí, ta có thể áp dụng phương pháp

tuyển nổi áp suất, tuyển nổi chân không, tuyển nổi điện và tuyển nổi sinh học (nhờ sự phát triển và hoạt động sống của vi sinh vật khi đun nóng bùn đến 35-55°C). Ưu điểm của phương pháp này là giảm thời gian và tăng hiệu quả tách nước.

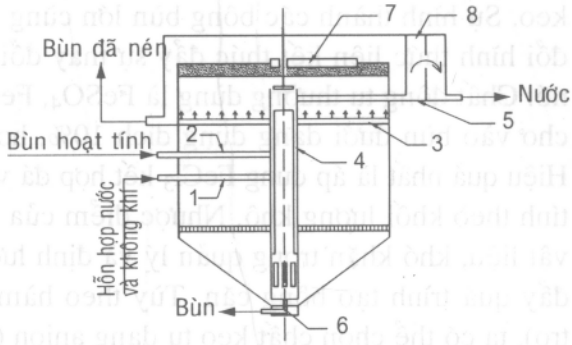
Phổ biến nhất trong thực tế là tuyển nổi áp suất. Nước sau khi được bão hòa không khí ở áp suất 0,4 MPa, được đưa vào bể tuyển nổi chứa bùn hoạt tính. Khi giảm áp suất, khí từ trạng thái hòa tan chuyển thành dạng bọt khí nhỏ li ti. Sơ đồ quá trình này được trình bày trên hình 17.1, còn sơ đồ thiết bị tuyển nổi bùn được thể hiện trên hình 17.2.

Lượng không khí tiêu hao cho quá trình này là 50 - 60 l/m^3 trong vòng 3 - 4 giờ với độ ẩm của bùn là 94,5 - 95%.



Hình 19.1. Sơ đồ ép bùn hoạt tính bằng tuyển nổi

1- bể lắng đợt 1; 2- bể sục khí; 3- bể lắng 2; 4- máy ép bùn từ bể lắng 1; 5- thiết bị tuyển nổi; 6- bể chứa bùn.



Hình 19.2. Sơ đồ thiết bị tuyển nổi bùn

1. ống nạp không khí, nước; 2. ống nạp bùn ban đầu; 3. ống xuyên lỗ; 4. cơ cấu phân phối; 5. ống dẫn nước trong; 6. ống dẫn bùn nén; 7. Cào; 8. Rãnh.

19.1.1.2. Ổn định bùn

Quá trình này được tiến hành để phân hủy sinh học một phần chất hữu cơ thành CO_2, CH_4 và nước. Ổn định bùn được tiến hành nhờ các vi sinh vật trong các điều kiện hiếu khí và kị khí. Sự lên men thường được tiến hành trong bể metan. Độ ẩm cao và nồng độ protit lớn trong bùn hoạt tính sẽ làm cho giảm hiệu quả của quá trình lên men yếm khí, vì vậy, bể metan thường được áp dụng để ổn định bùn từ bể lắng 1. Ổn định hiếu khí là quá trình sục khí bằng cơ học hay khí động nhằm ổn định bùn hoạt tính. Lượng khí tiêu hao cho quá trình ổn định bùn gần bằng 0,7 kg/kg chất hữu cơ.

Ổn định bùn hiếu khí còn có thể được thực hiện cho hỗn hợp bùn của bể lắng 1 và bể sục khí. Hiệu quả của quá trình phụ thuộc vào thời gian, cường độ và lưu lượng không khí, nhiệt độ, thành phần và tính chất bùn.

Sự phân hủy các tế bào vi sinh vật trong bùn diễn ra theo phản ứng:

$$C_5H_7NO_2 + 5O_2 \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O + NH_3$$

Sau đó, NH_3 bị oxi hóa thành NO_3^{3-}.

Nhược điểm của quá trình so với sự lên men kỵ khí là chi phí năng lượng lớn. Năng suất tối đa của thiết bị ổn định hiếu khí là 80.000 -100.000 m^3/ngày đêm.

Thời gian ổn định bùn hoạt tính là 7-10 ngày, lưu lượng không khí 1 m^3/m^3.h. Đối với hỗn hợp bùn tươi - thời gian ổn định là 10-12 ngày, lưu lượng không khí 1,2-1,5 m^3/m^3.h.

19.1.1.3. Điều hòa bùn

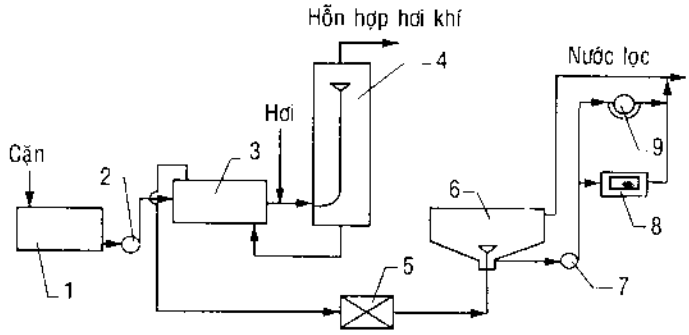
Là quá trình tạo điều kiện làm giảm trở lực riêng phần và thúc đẩy quá trình chuyển hóa từ nước liên kết sang nước tự do. Điều hòa bùn được tiến hành theo phương thức tác chất và không tác chất.

Xử lý bùn bằng tác chất là quá trình đông tụ, kết dính các hạt phân tán cao và các hạt keo. Sự hình thành các bông bùn lớn cùng với sự phá vỡ các đám mây hydrat và sự thay đổi hình thức liên kết thúc đẩy sự thay đổi cấu trúc bùn và tăng khả năng nhả nước của nó. Chất đông tụ thường dùng là $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$. Các muối này được cho vào bùn dưới dạng dung dịch 10%, hoặc sử dụng phế thải chứa $FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$... Hiệu quả nhất là áp dụng $FeCl_3$ kết hợp đá vôi với liều lượng $FeCl_3$ là 5-8%, đá vôi 15-30% tính theo khối lượng khô. Nhược điểm của xử lý bằng hóa chất là giá thành cao, ăn mòn vật liệu, khó khăn trong quản lý và định lượng tác chất. Có thể dùng chất keo tụ để thúc đẩy quá trình tạo bông cặn. Tùy theo hàm lượng hữu cơ (có thể xem xét thông qua độ tro), ta có thể chọn chất keo tụ dạng anion (độ tro 65 - 70%), cation (độ tro 25 - 50%) hay hỗn hợp (độ tro từ 25 - 50%). Trên thực tế, người ta sử dụng rộng rãi polyacrylamit (PAA), châm vào bùn dưới dạng dung dịch 0,01- 0,5%. Lượng chất keo tụ thêm vào trong quá trình tách nước bằng phương pháp lọc là 0,2-1,5%, còn bằng li tâm là 0,15-0,4% (theo chất khô). Áp dụng phương pháp này làm giảm đáng kể lượng chất keo tụ, hiệu quả cao và giá thành giảm gần 30%.

Phương pháp xử lý không dùng tác chất là xử lý bằng nhiệt kết hợp với lắng, keo tụ bằng điện và bức xạ nhiệt.

19.1.1.4. Xử lý bằng nhiệt

Một trong các biện pháp dùng nhiệt là nung bùn trong nồi hơi ở 170 - 200°C liên tục 1 giờ. Trong thời gian này, cấu trúc keo của bùn bị phá vỡ, một phần nước liên kết chuyển vào dung dịch, phần bùn khô còn lại dễ ép hơn. Mức độ phân hủy chất hữu cơ phụ thuộc vào dạng bùn và nhiệt độ. Trên hình 19.3 trình bày sơ đồ xử lý bùn bằng nhiệt.

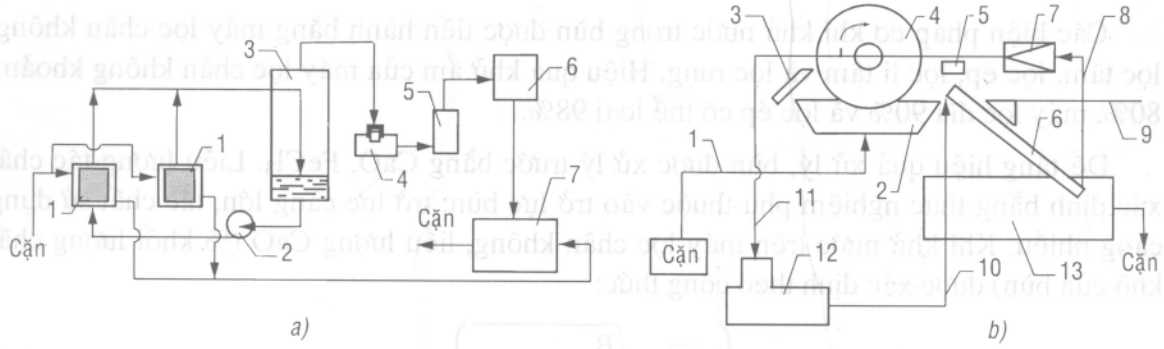


Hình 19.3. *Sơ đồ hệ thống xử lý bùn bằng nhiệt*

1- thùng chứa; 2, 7- máy bơm; 3- thiết bị truyền nhiệt; 4- thiết bị phản ứng; 5- cơ cấu để hạ áp suất; 6- máy ép; 8, 9- máy khử nước cơ học.

Bùn từ bể chứa bùn được nén với áp suất cao và được cho vào thiết bị truyền nhiệt. Ở đây, bùn được gia nhiệt và đưa vào bình phản ứng. Sau khi làm nguội và giảm áp suất, bùn được đưa vào thiết bị ép bùn, và đem đi khử nước. Gia nhiệt bùn được tiến hành bằng hơi trực tiếp trong vòng 2 - 4 giờ với độ ẩm ban đầu là 93 - 94%. Lượng hơi tiêu hao là 120 - 140 kg/ m^3 bùn. Quá trình khử nước được thực hiện trong máy lọc chân không và lọc ép.

Người ta cũng có thể hạ nhiệt độ bùn bằng máy lạnh amoniăc để chuyển nước liên kết thành nước tự do ở -5 ÷ -10°C trong 50 - 120 phút. Quá trình này sẽ làm giảm trở lực quá trình lắng và tăng khả năng keo tụ. Trên hình 19.4 trình bày sơ đồ thiết bị để đóng băng và lắng bùn.

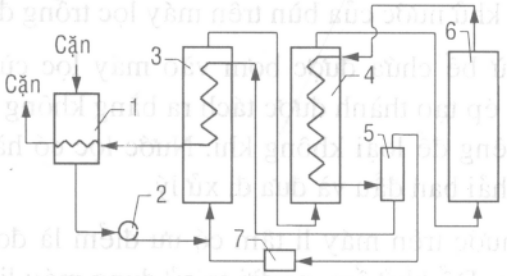


Hình 19.4. *Sơ đồ hệ thống động lạnh và lắng bùn*

1- thùng chứa; 2- bơm; 3, 4- thiết bị truyền nhiệt; 5- thiết bị phản ứng; 6- máy phân li; 7- máy nén.

19.1.1.5. Oxy hóa pha lỏng

Bản chất của phương pháp này là dùng oxy không khí để oxy hóa các chất hữu cơ ở nhiệt độ cao và áp suất cao. Sơ đồ hệ thống oxi hóa bùn được trình bày trên hình 19.5.



Hình 19.5. *Sơ đồ hệ thống oxi hóa pha lỏng*

1- thùng chứa; 2- bơm; 3, 4- thiết bị truyền nhiệt; 5- thiết bị phản ứng; 6- máy phân li; 7- máy nén.

Trong bình trữ, hỗn hợp bùn mới và bùn hoạt tính được đun nóng đến 45 - 50°C. Sau đó, bùn được đưa vào thiết bị truyền nhiệt, qua thiết bị phản ứng. Từ thiết bị phản ứng, hỗn hợp sản phẩm oxi hóa, không khí và tro đi qua thiết bị truyền nhiệt, nhả nhiệt, rồi đi vào máy phân riêng. Từ đây, bùn qua thiết bị truyền nhiệt, quay trở lại bể chứa, rồi sau đó được ép và khử nước. Khi xử lý bùn có độ ẩm khoảng 96%, lượng nhiệt sinh ra đủ để cung cấp cho quá trình làm việc. Khí thoát ra từ thiết bị phản ứng được tái sử dụng.

19.1.1.6. Khử nước cho bùn hoạt tính

Bùn được trải ra trên các sân phơi hoặc được xử lý bằng các phương pháp cơ học. Nếu đất có khả năng lọc nước tốt và nước ngầm ở độ sâu đủ lớn, sân phơi có thể được thiết lập trên nền đất tự nhiên. Nếu nước ngầm ở độ sâu dưới 1,5m, nước sau lọc phải dẫn ra bằng các ống dẫn hoặc phải làm nền nhân tạo. Thông thường, chiều sâu của sân phơi bùn từ 0,7 ÷ 1m. Diện tích sân phơi phụ thuộc vào khối lượng, tính chất bùn, đặc tính tự nhiên của đất và các điều kiện khí hậu. Nước sau lọc bùn được đưa trở lại xử lý.

Các sân phơi bùn được xây dựng đến độ sâu 2m với đáy và thành không thấm nước. Nguyên lý hoạt động dựa trên sự phân lớp của bùn khi lắng. Nước được lấy ra theo chu kỳ từ các độ sâu khác nhau, còn bùn được lấy ra bằng máy xúc.

Các biện pháp cơ khí khử nước trong bùn được tiến hành bằng máy lọc chân không, lọc tấm, lọc ép, lọc li tâm và lọc rung. Hiệu quả khử ẩm của máy lọc chân không khoảng 80%, máy lọc đĩa 90% và lọc ép có thể loại 98%.

Để tăng hiệu quả xử lý, bùn được xử lý trước bằng CaO, $FeCl_3$. Liều lượng tác chất xác định bằng thực nghiệm phụ thuộc vào trở lực bùn: trở lực càng lớn, tác chất sử dụng càng nhiều. Khi khử nước trên máy lọc chân không, liều lượng CaO (% khối lượng chất khô của bùn) được xác định theo công thức:

$$D = 0,3\times\left(\sqrt{R}+\sqrt{\frac{B}{C}+0,001S}\right) \qquad (19.1)$$

Với $R = r\times10^{-10}$, r - trở lực riêng phần của bùn, cm/g;

B - độ ẩm của bùn, %;

C - nồng độ chất khô của bùn, %;

S - độ kiềm của bùn, mg/l.

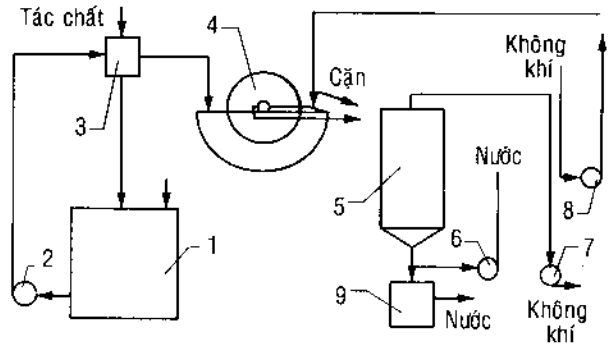
Liều lượng $FeCl_3$ là 30 - 40% liều lượng CaO tính theo công thức trên.

Sơ đồ khử nước của bùn trên máy lọc trống được trình bày trên hình 19.6.

Bùn từ bể chứa được bơm vào máy lọc cùng với các tác chất. Trên bề mặt trống quay, bùn ép tạo thành được tách ra bằng không khí nén. Nước sau lọc được đưa vào thiết bị phân riêng để loại không khí. Nước lọc có hàm lượng SS từ 50 - 1.000mg/l được trộn với nước thải ban đầu và đưa đi xử lý.

Khử nước trên máy li tâm có ưu điểm là đơn giản, kinh tế, độ ẩm của bùn thấp, dễ điều khiển. Để khử ẩm, người ta sử dụng máy li tâm vít tải. Năng suất khi xử lý bùn của bể lắng đợt một là 8-30 m^3/h, còn bùn kỵ khí là 12-40 m^3/h. Suất tiêu hao năng lượng riêng phần là 2,5-3,3 kWh/m^3 bùn. Độ ẩm của bùn sau xử lý phụ thuộc vào độ tro của bùn hoạt tính. Ví dụ khi độ tro của bùn hoạt tính là 28-35% thì độ ẩm của bùn là 70-80%, độ tro 38-42% thì độ ẩm của bùn là 44-47%, độ tro 65-75% thì độ ẩm của bùn là 50-70 %.

Để khử nước trong bùn nên dùng các sơ đồ công nghệ sau: 1) li tâm bùn mới và bùn hoạt tính; 2) li tâm bùn mới, lên men hiếu khí bùn.



Hình 19.6. *Sơ đồ hệ thống khử nước của bùn trong máy lọc dạng thùng quay*
1- bể chứa; 2- bơm; 3- máy định lượng; 4- lọc chân không; 5- thùng dự trữ; 6- bơm; 7- bơm chân không; 8- máy thổi khí; 9- van thủy lực.

Theo sơ đồ thứ nhất, nước tách bùn tươi được đưa trở lại bể lắng 1, còn nước tách bùn hoạt tính được tuần hoàn về bể sục khí. Theo sơ đồ này, trong thành phần của công trình xử lý không có máy ép bùn. Thời gian lắng trong bể lắng đợt 1 tăng đến 4 - 4,5 giờ.

Theo sơ đồ thứ hai, li tâm bùn tươi được tiến hành với sự lên men hiếu khí phần lỏng trong hỗn hợp với bùn hoạt tính dư chưa ép. Thời gian lên men 6-8 ngày, thời gian ép 6-8 h. Độ ẩm của bùn đã ép đạt 97,5%.

Chọn máy li tâm được thực hiện theo khả năng xuyên thấu của bùn ban đầu P_k. Khả năng cho xuyên thấu được tính theo công thức:

$$P_k = 10 \times P\,(100 - w_0)\rho_b\,\eta\,(100 - w_k) \qquad (19.2)$$

w_0, w_k - độ ẩm của bùn ban đầu, bùn sau khử nước, %

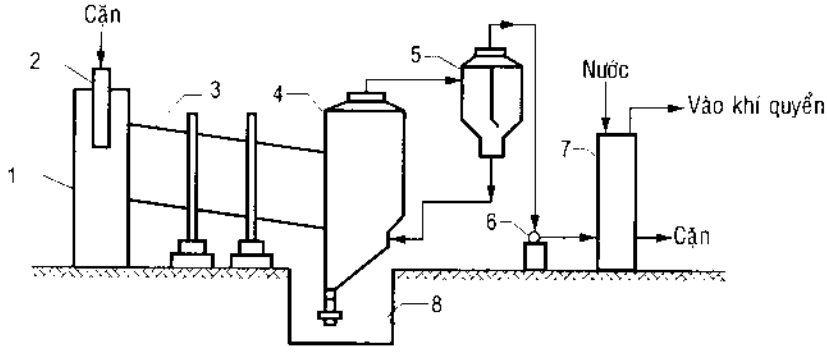
ρ_b - khối lượng riêng của bùn, tấn/m^3

η - hiệu quả giữ chất khô, %.

19.1.1.7. Xử lý bằng phương pháp nhiệt

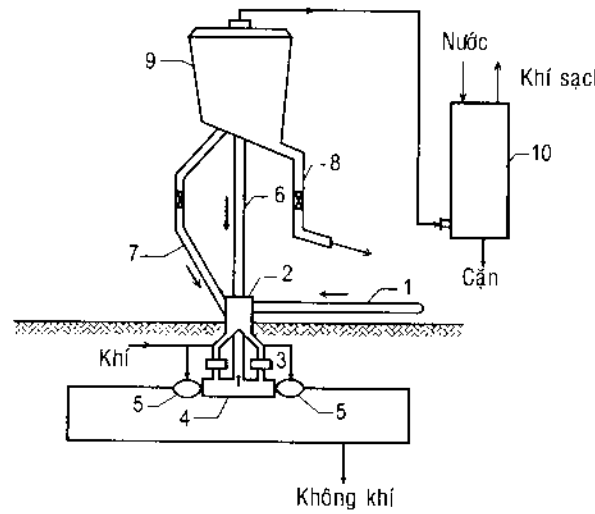
Giai đoạn sấy bùn được tiến hành nhằm chuẩn bị cho việc tái sinh. Người ta có thể áp dụng máy sấy đối lưu dạng trống, tia chảy ngược, tầng sôi, phun. Tác nhân sấy có thể là khói lò, hơi quá nhiệt hoặc không khí nóng, thường dùng khói lò có nhiệt độ 500 - 800°C.

Một số sơ đồ sấy bùn được trình bày trên hình 19.7.



Hình 19.7. *Sơ đồ máy sấy cặn thùng quay*
1- lò; 2- ống nhập liệu; 3- thùng sấy; 4- buồng tháo liệu; 5- hệ thống xiclon; 6- quạt; 7- tháp rửa; 8- vận chuyển bùn khô.

Phổ biến nhất là máy sấy dạng thùng quay đường kính 1-3,5 m và chiều dài 6-27m, đặt nghiêng dưới góc 3-40°, vận tốc quay 1,5-8 vòng/phút. Để phân bố đều bùn, trong thùng quay người ta bố trí vật liệu đệm. Vật liệu sau khi sấy được vận chuyển ra ngoài. Khí thải, sau khi được xử lý trong xiclon và tháp rửa trần, được thải vào khí quyển. Độ ẩm của bùn trước sấy là 80%, sau sấy là 30 - 35%. Năng suất máy sấy theo ẩm từ 0,3 đến 0,5 tấn/h. Tiêu hao nhiệt lượng riêng phần 4.600 - 5.000 kJ cho 1kg ẩm bay hơi. Nhược điểm cơ bản của máy sấy thùng quay là cồng kềnh, chi phí đầu tư, vận hành lớn.



Hình 19.8. *Máy sấy phun tia đối xứng*
1. băng tải; 2. buồng tiếp nhận; 3. vít tải; 4. buồng sấy; 5. buồng đốt; 6. ống đứng 7. ống hồi lưu; 8. van chặn; 9. thiết bị phân riêng; 10. tháp rửa khí

Hỗn hợp bùn tươi và bùn khô bằng nhập liệu bằng vít tải, phân bố đều trong ống thổi, được thổi bằng khí nóng với vận tốc cao 100 - 400 m/s. Bùn bị cuốn theo dòng khí và đi vào buồng sấy. Trong buồng sấy, hai dòng va chạm nhau, phá vỡ kết cấu bùn, tăng bề mặt truyền nhiệt và ẩm, do đó tăng hiệu quả sấy bùn. Hỗn hợp khí - bùn đi vào thiết bị phân riêng. Ở đây, bùn tiếp tục được sấy. Bùn được tách, đưa vào thùng chứa sản phẩm, còn khí được xử lý trong tháp rửa trần.

Năng suất máy sấy theo ẩm bay hơi 3 - 5 tấn/h. Tiêu hao nhiệt lượng riêng phần là 3800kJ/ kg ẩm bay hơi. Độ ẩm của bùn đi vào buồng sấy 60 - 65%, còn ẩm sau sấy là 30 - 35%.

Máy sấy phun áp dụng cho sấy bùn rất ẩm. Các thông số của sấy phun là: nồng độ bùn hoạt tính 50 - 80 g/l, nhiệt độ khí lò 350°C, độ ẩm bùn khô 8 - 10%. Năng suất máy sấy 2 -15 tấn/h theo ẩm bay hơi.

19.1.1.8. Đốt

Đốt bùn được thực hiện trong trường hợp không thể tận dụng và không có điều kiện lưu trữ. Khi đốt, thể tích bùn giảm 80-100 lần. Khói lò có chứa CO_2, hơi nước và các cấu tử khác. Trước khi đốt cần phải giảm độ ẩm của bùn. Bùn hoạt tính có nhiệt trị 15 - 19 MJ/1kg chất khô. Trong quá trình đốt, ta cần lưu ý đến tính độc hại của bùn.

Quá trình đốt bùn có thể chia thành các giai đoạn sau: đun nóng, sấy, đốt phần hữu cơ cháy được và nung ủ để đốt cacbon còn sót lại. Bùn được đốt trong các lò tầng sôi, nhiều đáy, thùng quay, xiclon và phun bụi.

Lò tầng sôi là ống trụ có vỏ bọc và lưới phân phối không khí. Trên lưới người ta đổ lớp cát dày 0,8-1 m (kích thước hạt 0,6-2,5mm). Tầng sôi được tạo thành khi thổi khí qua lưới phân phối. Bùn được cho vào lò, được hòa trộn mãnh liệt với cát nóng đỏ và cháy. Quá trình cháy kéo dài không quá 1-2 phút.

Lò nhiều đáy có hình trụ, vỏ bọc đường kính 6-8m. Không gian cháy của lò được chia thành 7-9 tầng. Ở tâm lò có trục quay được gắn cơ cấu cào. Bùn cho vào buồng ở phía trên lò, chuyển động xuống dưới qua các tầng xuyên lỗ. Ở buồng trên, bùn được sấy khô, và bị đốt cháy ở ngăn giữa. Lò này có đặc điểm là vận hành đơn giản, bền với sự thay đổi khối lượng và chất lượng của bùn xử lý, ít lôi cuốn bụi.

Lò thùng quay là tổ hợp của trống quay nghiêng với lò đốt ở phía ngoài, ở đó nhiên liệu lỏng hoặc khí cháy. Bùn đã khử nước được nhập từ đầu trống, đưa vào lò đốt và bị đốt cháy. Ưu điểm của lò là ít bụi, có khả năng đốt bùn với độ tro và độ ẩm lớn.

Lò xiclon và phun bụi được ứng dụng để đốt bùn lỏng hoặc rắn phân tán cao trong trạng thái phun bụi. Các lò này hiện nay chưa được phổ biến rộng rãi.

So sánh đặc tính hoạt động của các lò được đưa ra trong bảng 19.1. Từ bảng này ta suy ra năng suất lớn nhất là các lò xiclon và lò tầng sôi.

Bảng 19.1. So sánh đặc tính hoạt động của các lò

STT	Lò	Nhiệt độ khí sau khi cháy °C	Tải lượng riêng phần kg/m^3.h	Hệ số không khí dư	Tro lôi cuốn %	Chi phí cho 1kg ẩm bay hơi	
						Nhiệt năng MJ	Điện năng kWh
1	Nhiều đáy	310-520	200-400	1,08-1,2	5-8	3,8-4,8	0,03-0,04
2	Thùng quay	650-1000	10-80	1,1-1,6	8-10	4,0-4,8	0,03-0,04
3	Phun bụi	650-860	80-100	1,1-1,8	-	-	-
4	Xiclon	1200	600-850	1,04-1,6	-	-	-
5	Tầng sôi	600-850	300-800	1,04-1,3	80-100	4,0-4,6	0,04-0,05

Nhược điểm của lò:

1. Lò nhiều đáy - tải nhiệt riêng phần thấp, có bộ phận quan trọng trong vùng nhiệt độ cao, chi phí đầu tư và vận hành lớn.

2. Lò thùng quay - tải nhiệt riêng phần thấp, tải trọng thể tích thấp, vỏ bọc dễ hư hỏng trong quá trình làm việc, chi phí đầu tư và vận hành cao.

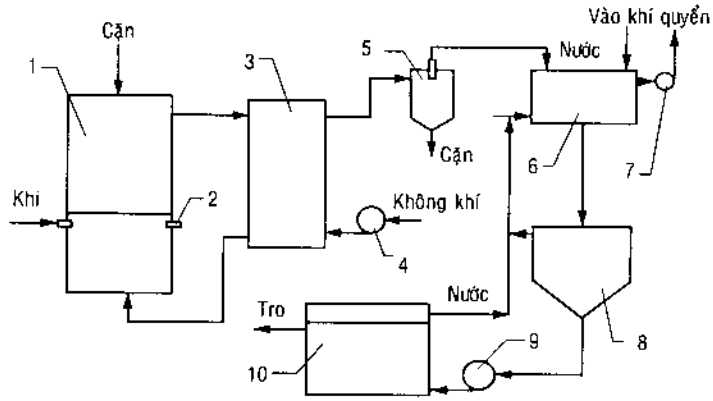
3. Lò phun bụi - năng suất thấp, vận hành phức tạp, chi phí đầu tư lớn.

4. Lò xiclon - cần lắp bộ phận thu bụi công suất lớn và thiết bị lấy xỉ ra ngoài.

5. Lò tầng sôi - hạt phân bố không đều trong tầng sôi, cần phải tiến hành thu bụi.

Sơ đồ hệ thống đốt bùn trong tầng sôi được trình bày trên hình 19.9. Bùn được cho vào lò trên lớp cát, sấy qua, vỡ vụn và đốt ở 590-780°C. Khói lò đi vào thiết bị truyền

nhiệt để làm nguội bằng không khí. Không khí nóng lại tiếp tục cho vào lò để tạo tầng sôi và đốt cháy. Khói lò sau thiết bị truyền nhiệt đi vào xiclon để tách hạt rắn, đưa qua tháp hấp thụ bằng nước. Khí sạch được thải vào khí quyển, còn nước bẩn được đưa vào bể lắng để tách cặn. Bùn được cho vào máy lọc chân không. Phần nước tách bùn được tuần hoàn về tháp hấp thụ, còn bùn được dùng làm phân vô cơ hay vật liệu xây dựng.



Hình 19.9. *Sơ đồ hệ thống đốt bùn trong tầng sôi*

1- lò; 2- ngọn lửa; 3- thiết bị truyền nhiệt; 4- máy thổi không khí; 5- xiclon; 6- tháp hấp thụ; 7- quạt; 8- bể lắng; 9- bơm; 10- thiết bị lọc.

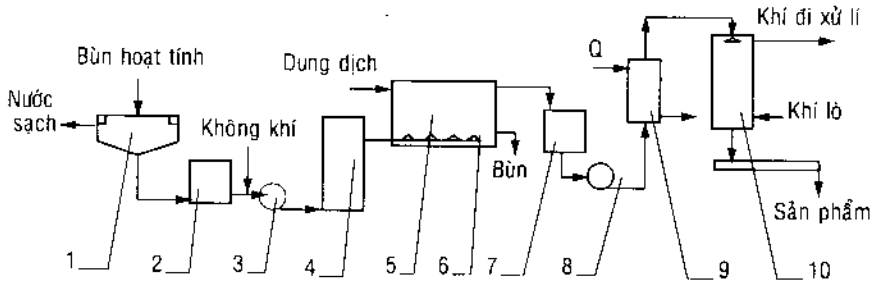
19.1.2. Tái sinh bùn hoạt tính

Theo thành phần chất khô, bùn hoạt tính chứa khoảng 37-52% protit, 20-35% axit amin cũng như các vitamin nhóm B, có thể được sử dụng để làm thức ăn gia súc.

19.1.2.1. Sản xuất protit vitamin

Sơ đồ sản xuất protit vitamin được trình bày trên hình 19.10.

Theo sơ đồ này, bùn hoạt tính được tách ra khỏi huyền phù bằng phương pháp tuyển nổi, sấy khô để thu thành phẩm.



Hình 19.10. *Sơ đồ hệ thống sản xuất vitamin*

1- bể lắng hai; 2 -trạm bơm bùn; 3- máy bơm; 4- bồn cao vị; 5- thiết bị nén bùn tuyển nổi; 6- ống phân phối khí; 7- thùng chứa; 8- máy bơm; 9- máy gia nhiệt; 10- máy sấy.

19.1.2.2. Sản xuất Vitamin kĩ thuật B_{12}

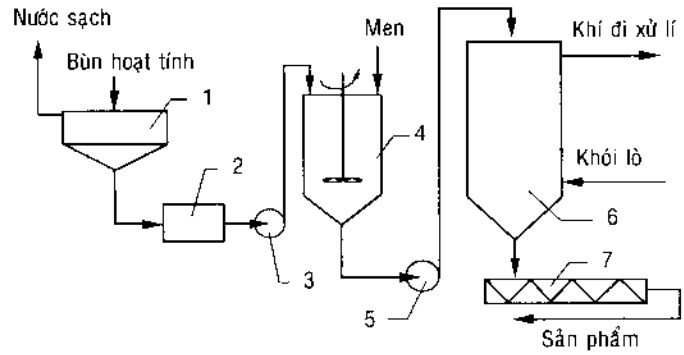
Vitamin B_{12} là thuốc chống thiếu máu, kích thích và điều hòa quá trình tạo máu, tham gia vào sự trao đổi cacbon, tác động đến sự phát triển, điều hòa các quá trình trao đổi chủ yếu trong thận, ảnh hưởng đến việc bảo quản hệ thần kinh. Vitamin B_{12} có công thức $C_{63}H_{88}O_{14}PCo$.

Sản xuất B_{12} gồm nhiều giai đoạn. Bùn hoạt tính được ép đến độ ẩm 95-96%, sau đó axit hóa bằng H_2SO_4 đến pH = 3 và cho vào bình phản ứng đun nóng bằng hơi nước đến 110°C. Sau khi làm nguội, bùn được cho vào máy li tâm để tách các hạt rắn, rồi sấy khô, đập nhỏ và được dùng làm phân bón. Phần nước được cho vào thiết bị đông tụ, xử lý bằng kiềm đến pH = 5. Trong máy đông tụ, nước được lắng từ 1-6 h, sau đó bùn được tách bằng máy li tâm và dùng làm phân bón. Nước còn lại được cô đặc, xử lý bằng kiềm, sấy khô và nghiền mịn, đóng gói. Đó chính là thành phẩm B_{12}.

19.1.2.3. Sản xuất nấm, men

Để tăng chất lượng men, tăng cường vitamin B_{12} của men, người ta tiến hành sản xuất hỗn hợp men kết hợp với bùn hoạt tính.

Chuẩn bị hỗn hợp bằng cách trộn men và bùn khô theo tỉ lệ 10:1. Khi đó, bảo đảm lượng vitamin B_{12} cần thiết cho hỗn hợp.



Hình 19.11. *Sơ đồ sản xuất men thực phẩm với bùn hoạt tính*
1- bể lắng hai; 2- bồn chứa; 5- máy bơm; 4- máy trộn; 6- máy sấy; 7- vít tải.

19.1.2.4. Sản xuất protit

Để sản xuất protit người ta xử lý bùn hoạt tính bằng HCl.

Hỗn hợp được trộn trong 24h. Sau khi tách nước bùn được xử lý bằng dung dịch 0,1N NaOH và để lắng trong vòng 24h. Sau đó, phần nước sau lắng được tách ra khỏi bùn, gia nhiệt đến 80 - 90°C, rồi làm nguội đến 25°C. Protit sẽ lắng, cho thêm 10% HCl đến pH = 4,6 - 4,7, được sấy và đóng gói.

19.1.2.5. Sản xuất than hoạt tính

Bùn hoạt tính dư sấy khô được axit hóa và trộn với HCHO, nhiệt phân ở 700-800°C.

Nhiệt độ càng cao thì vật liệu thu được càng chặt, làm giảm khả năng phản ứng. Quá trình nhiệt phân sinh ra các hợp chất dễ bay hơi. Ở 600 °C, chất bay hơi gồm 70 % chất ban đầu (28% là hợp chất cao phân tử, 25% là nước, 70% là khí). Trong phần các chất có chứa C còn lại, cacbon chiếm 80%.

Cacbon phải được kích hoạt bằng oxi, hơi nước hoặc CO_2. Hoạt hóa bằng oxi của không khí sẽ cho kết quả tốt ở nhiệt độ 350-450°C. Khi hoạt hóa bằng hơi nước và CO_2, cần cho thêm xúc tác nhựa, $CaCO_3$, K_2CO_3. Nhiệt độ tối ưu của quá trình hoạt hóa là 750-1000°C. Sau khi hoạt hóa, vật liệu được nghiền nhuyễn và phân loại. Để thu than dạng hạt, vật liệu sau khi nhiệt phân được trộn với vật liệu kết dính, tạo hạt rồi mới đem đi hoạt hóa.

Chất hấp phụ có thể điều chế không cần tác chất. Bùn được khử nước trên máy li tâm, sấy trong 16 h ở 105°C, sau đó cacbon hóa 4 h ở 700°C trong môi trường trơ. Hoạt hóa than thực hiện bằng hơi nước ở 800°C đến khi thiêu kết 30%. Than thu được có tổng diện tích bề mặt lỗ xốp 200 m^2/g và thể tích xốp 0,31 cm^3/g. Than có khả năng chứa 150 mg/g, có độ bền kém.

19.2. TẬN DỤNG BỤI

Phụ thuộc vào biện pháp thu hồi (khô và ướt), bản chất, số lượng, tính chất hóa lý, nồng độ cấu tử có ích, tính độc hại, giá trị cùng các chỉ tiêu khác, tồn tại các phương pháp tận dụng, tiêu hủy và cách li bụi công nghiệp. Dĩ nhiên, việc tận dụng bụi là hợp lý hơn cả.

Các hướng sử dụng bụi công nghiệp là:

1. Sử dụng như sản phẩm chính.
2. Quay trở lại sản xuất.
3. Được chế biến trong ngành sản xuất khác.
4. Tận dụng trong xây dựng.
5. Được chế biến để thu hồi cấu tử tạo bọt.
6. Sử dụng trong nông nghiệp (dùng làm phân bón).
7. Tận dụng trong các quá trình mà ở đó các tính chất của bụi được sử dụng.

19.2.1. Sử dụng bụi làm sản phẩm chính

Ví dụ của quá trình này là sản xuất muội than (mồ hóng).

Mồ hóng được áp dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp: sản xuất cao su, vỏ xe (> 90% tổng sản lượng)... Mồ hóng được điều chế trong quá trình đốt các sản phẩm dầu mỏ hoặc khí cháy trong điều kiện không đủ không khí. Đặc điểm của mồ hóng là độ phân tán cao (kích thước hạt trong khoảng 0,01-5,5 μm) và điện trở riêng thấp. Tỉ trọng mồ hóng nằm trong khoảng 1.700-2.000kg/m^3, khối lượng riêng đổ đống 40-300kg/m^3. Phụ thuộc vào phương pháp sản xuất và chủng loại, người ta áp dụng các biện pháp thu hồi mồ hóng khác nhau.

Một trong các phương pháp công nghệ sản xuất mồ hóng là phương pháp vòi phun. Theo phương pháp này, mồ hóng được điều chế bằng cách đốt sản phẩm dầu mỏ lỏng, được phun bụi bằng vòi phun trong thiết bị phản ứng ở điều kiện không đủ không khí. Mồ hóng này có độ phân tán cao, bề mặt riêng phần là 25 - 35 m^2/g. Trong khí đưa đi xử lý có chứa 80 - 100 mg mồ hóng / m^3.

Trong sản xuất, để tách mồ hóng, người ta sử dụng thiết bị lọc điện nằm ngang, hoạt động dưới áp suất dư 50-100 Pa, trong khoảng 180 - 230°C. Nồng độ oxi cho phép trong khí nhỏ hơn 1,3% (thể tích) vì khí này nguy hiểm dễ cháy nổ.

Trong thiết bị lọc điện diễn ra sự kết dính các hạt lơ lửng, vì vậy để thu hồi chúng người ta sử dụng các xiclon. Mức độ xử lý trong thiết bị lọc điện là 97%, còn trong xiclon là 80%. Nồng độ bụi trung bình sau lọc điện 1,5-4,5 g/m^3, sau xiclon 0,5-0,7 g/m^3. Sau xiclon, khí được đưa đi đốt. Mồ hóng tách ra khỏi khí được cho qua máy nghiền micron và máy ép, rồi được tạo hạt và đóng gói.

19.2.2. Tuần hoàn bụi trong sản xuất

Đây là một trong các biện pháp phổ biến và thích hợp để đảm bảo sản xuất không thải, vừa tăng hiệu quả sản xuất, vừa giải quyết vấn đề bảo vệ môi trường.

Ví dụ, trong khí thải của sản xuất tripoliphotphat natri có chứa sản phẩm cháy của khí tự nhiên, không khí dư, ẩm và bụi orthophotphat natri (Na_2HPO_4, NaH_2PO_4). Bụi này có độ phân tán trung bình. Lượng bụi gần 44% năng suất của hệ thống theo orthophotphat natri. Phần lớn bụi được thu hồi trong xiclon tổ hợp. Hiệu quả thu hồi trong xiclon tổ hợp là 96,4%.

Khí sau xiclon được cho vào tháp rửa trần, được tưới bằng dung dịch orthophotphat natri, được bão hòa trong quá trình tuần hoàn đến khối lượng riêng 1.300 kg/m^3. Dung dịch bão hòa được đưa đi sấy, còn hệ thống được bổ sung nước mới. Tiêu hao dung dịch cho 1 m^3 khí là 0,237l. Hỗn hợp bụi phân tán từ thùng chứa bụi của xiclon được đưa đi sản xuất sản phẩm chất lượng cao.

Hiệu quả xử lý khí trong tháp rửa trần là:

$$\eta = \eta'(1 - a/m) = 55,69\% \qquad (19.3)$$

Ở đây: $\eta' = 0,58$ - hiệu quả xử lý bằng nước sạch;

$a = 9,44\times10^3$ l/m^3 - lưu lượng dung dịch rửa, bị lôi cuốn khỏi thiết bị ở dạng bọt;

$m = 0,237$ l/m^3 - lưu lượng dung dịch rửa.

Ví dụ để tận dụng amoniac và bụi cacbamit từ hỗn hợp khí bụi đi ra từ thiết bị kết tinh của sản xuất cacbamit, người ta áp dụng phương pháp hấp thụ. Dung dịch hấp thụ được tuần hoàn trong hệ thống đến nồng độ cacbamit 40 - 50%. Sau đó, nó được đưa về sản xuất chính để chế biến thành sản phẩm, còn để tiếp tục quá trình xử lý người ta sử dụng một phần chất ngưng mới.

19.2.3. Tận dụng bụi thu hồi trong ngành sản xuất này làm nguyên liệu cho ngành sản xuất khác

Đây cũng là một biện pháp phổ biến sử dụng bụi thải trong công nghiệp hóa chất và các ngành khác.

Ví dụ, bụi thiêu kết thu hồi trong xiclon tổ hợp và lọc điện khô trong sản xuất H_2SO_4 chứa trung bình 40-63% Fe; 1-2% S; 0,33-0,447% Cu; 0,42-1,35% Zn; 0,32-0,58% Pb; 10-20 g/tấn các kim loại quý giá... có thể được sử dụng trong lò nấu chảy gang.

Mồ hóng, tách ra khi xử lý khí công nghệ và khí thải của một số ngành sản xuất, có thể được sử dụng làm nhiên liệu lò đúc. Trong quá trình khí hóa nhiên liệu lỏng, bụi mồ hóng được thu hồi ở dạng dung dịch nước, có thể được chế biến thành nhiên liệu. Khi đó, bùn mồ hóng (có nồng độ mồ hóng gần 5%) được khử nước trên máy lọc chân không. Chất lọc được trộn với dầu hỏa theo tỉ lệ 140 kg/m^3 bùn. Hỗn hợp được tạo hạt. Sản phẩm thu được là hạt nhiên liệu kích thước 5 - 15 mm, chứa 25% mồ hóng, 70% dầu hỏa và 5% ẩm.

Phụ lục A

CÁC TIÊU CHUẨN MÔI TRƯỜNG VIỆT NAM

Phụ lục 1

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ CƠ BẢN
TRONG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH (TCVN 5937-1995)

Đơn vị: mg/l

STT	Thông số	Trung bình 1h	Trung bình 8h	Trung bình 24h
1	CO	40	10	5
2	NO_2	0.4	-	0.1
3	SO_2	0.5	-	0.3
4	Pb	-	-	0.005
5	O_3	0.2	-	0.06
6	Bụi lơ lửng	0.3	-	0.2

Chú thích: *Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định các thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.*

Phụ lục 2

NỒNG ĐỘ TỐI ĐA CHO PHÉP CỦA MỘT SỐ CHẤT ĐỘC HẠI
TRONG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH (TCVN 5938-1995)

Đơn vị: mg/l

TT	Tên chất	Công thức	Trung bình ngày đêm	1 lần tối đa
1	Acrylonitril	CH_2=CHCN	0,2	5
2	Ammonium	NH_3	0,2	-
3	Anilin	$C_6H_5NH_2$	0,03	0,05
4	Anhydrit vanadic	V_2O_5	0,002	0,05
5	Asen (hợp chất vô cơ tính theo As)	As	0,003	-
6	Asen hydrua (asin)	AsH_3	0,002	-
7	Acid acetic	CH_3COOH	0,06	0,2
8	Axit clohydric	HCl	0,06	-
9	Axit nitric	HNO_3	0,15	0,4
10	Axit sunfuric	H_2SO_4	0,1	0,3
11	Benzen	C_6H_6	0,1	1,5

Phụ lục 2 (tiếp theo)

TT	Tên chất	Công thức	Trung bình ngày đêm	1 lần tối đa
12	Bụi chứa sio_2			
	- Dianas 85-90% SiO_2		0,05	0,15
	- Gạch chịu lửa 50% SiO_2		0,1	0,3
	- Ximăng 10% SiO_2		0,1	0,3
	- Dolomit 8% SiO_2		0,15	0,5
13	Bụi chứa xi măng		0	0
14	Cadmi (gồm oxit và KL tính theo Cd)		0,001	0,003
15	Cacbon disunfua	CS_2	0,005	0,03
16	Cacbontetraclorua	CCl_4	2	4
17	Clorofoc	$CHCl_3$	0,02	-
18	Chì tetraetyl	$Pb(C_2H_5)_4$	0	0,005
19	Clo	Cl_2	0,03	0,1
20	Benzidin	$NH_2(C_6H_4)_2$	0	0
21	Cr kim loại và hợp chất	Cr	0,0015	0,0015
22	1,2-clodietan	$C_2H_2Cl_2$	1	3
23	DDT	$C_8H_{11}Cl_4$	0,5	-
24	Hydroclorua	HF	0,005	0,02
25	Formaldehyde	HCHO	0,012	0,012
26	Hydrosunfua	H_2S	0,008	0,008
27	Hydrocyanua	HCN	0,01	0,01
28	Mangan và hợp chất (tính theo MnO_2)	Mn/MnO_2	0,01	-
29	Niken (KL và hợp chất)	Ni	0,001	-
30	Naphta		4	-
31	Phenol	C_6H_5OH	0,01	0,01
32	Styren	$C_6H_5CH=CH_2$	0,003	0,003
33	Toluen	$C_6H_5CH_3$	0,6	0,6
34	Triclocetylen	$ClCH=CCl_2$	1	4
35	Thuỷ ngân	Hg	0,0003	-
36	Vinylclorua	$ClCH=CH_2$	-	13
37	Xăng		1.5	5
38	Tetracloctylen	C_2Cl_4	0.1	-

Chú thích: *Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định các thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.*

Phụ lục 3

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN TỐI ĐA CHO PHÉP CỦA BỤI VÀ CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP (TCVN 5939-1995)

Đơn vị: mg/l

TT	Thông số	Giá trị giới hạn	
		A	B
1	Bụi khói:		
	- Nấu kim loại	400	200
	- Bê tông nhựa	500	200
	- Xi măng	400	100
	- Các nguồn khác	600	400
2	Bụi		
	- Chứa Si	100	50
	- Chứa amiăng	0	0
3	Antimon	40	25
4	Asen	30	10
5	Cadmi	20	1
6	Chì	30	10
7	Đồng	150	20
8	Kẽm	150	30
9	Clo	250	20
10	HCl	500	200
11	Flo, HF	100	10
12	H_2S	6	2
13	CO	1500	500
14	SO_2	2500	500
15	NO_X	2500	1000
16	NO_X (các cơ sở sản xuất axit)	4000	1000
17	H_2SO_4 (các nguồn)	300	35
18	HNO_3	2000	70
19	Ammoniac	300	100

Chú thích: *Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định các thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.*

Giá trị giới hạn ở cột A áp dụng cho các cơ sở đang hoạt động

Giá trị giới hạn ở cột B áp dụng cho tất cả các cơ sở kể từ ngày cơ quan quản lý môi trường quy định.

Phụ lục 4

GIÁ TRỊ THẢI TỐI ĐA CHO PHÉP CHẤT HỮU CƠ VÀO KHÔNG KHÍ
(TCVN 5940-1995)

TT	Tên	Công thức	Giới hạn tối đa
1	Axeton	CH_3COCH_3	2400
2	Acetyl tetrabromua	$CHBr_2CHBr_2$	14
3	Acetaldehyt	CH_3CHO	270
4	Acroleine	$CH_2=CHCHO$	1.2
5	Amylaxetat	$CH_3COOC_5H_{11}$	525
6	Anilin	$C_6H_5NH_2$	19
7	Anhydric axetic	$(CH_3CO)_2O$	360
8	Bezidin	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$	0
9	Benzen	C_6H_6	80
10	Benzyl clorua	$C_6H_5CH_2Cl$	5
11	Butadien	C_4H_6	2200
12	Butan	C_4H_{10}	2350
13	Butyl axetat	$CH_3COOC_4H_9$	950
14	N-Butanol	C_4H_9OH	300
15	Butylamin	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	15
16	Cresol (o-, p-, m-)	$CH_3C_6H_4OH$	22
17	Clobenzen	C_6H_5Cl	350
18	Cloroform	$CHCl_3$	240
19	β- Cloropren	$CH_2=CClCH=CH_2$	15
20	Clopicrin	CCl_3NO_2	0.7
21	Cyclohexan	C_6H_{12}	1300
22	Cyclohexanol	$C_6H_{11}OH$	410
23	Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	400
24	Cyclohexen	C_6H_{10}	1350
25	Dietylamin	$(C_2H_5)_2NH$	75
26	Diflodibrommetan	CF_2Br_2	860
27	o-Diclobenzen	$C_6H_4Cl_2$	300
28	1,1-Dicloetan	$CHCl_2-CH_3$	400
29	1,2-Dicloetan	CH_2Cl-CH_2Cl	790
30	Diclodiflometan	CF_2Cl_2	4950
31	Dioxan	$C_4H_8O_2$	360
32	Dimetylanilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$	25
33	Dicloetylete	$(ClCH_2CH_2)_2O$	90
34	Dietylformamit	$(CH_3)_2NOCH$	60

Phụ lục 4 (tiếp theo)

TT	Tên	Công thức	Giới hạn tối đa
35	Dimetylsunfat	$(CH_3)_2SO_4$	0.5
36	Dyetylhydrazin	$(NH_3)_2NNH_2$	1
37	Dinitrobenzen (o-, p-, m-)	$C_6H_4(NO_2)_2$	1
38	Etylaxetat	$CH_3COOC_2H_5$	1400
39	Etylamin	$C_2H_5NH_2$	45
40	Etylbenzen	$C_2H_5C_6H_5$	870
41	Etylbromua	C_2H_5Br	890
42	Etylendiamin	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	30
43	Etylendibromua	$BrCH=CHBr$	190
44	Etanol	C_2H_5OH	1900
45	Etylacrylat	$CH_2=CHCOOC_2H_5$	100
46	Etylen clohydrin	CH_2ClCH_2OH	16
47	Etylen oxit	CH_2OCH_2	20
48	Etyl ete	$C_2H_5OC_2H_5$	1200
49	Etyl clorua	C_2H_5Cl	2600
50	Etyl silicat	$(C_2H_5)_4SiO_4$	850
51	Etanol amin	$NH_2CH_2CH_2OH$	45
52	Fufural	$C_4H_3OCH_2OH$	20
53	Formaldehyde	$HCHO$	6
54	Fufuryl	$C_4H_3OCH_2OH$	120
55	Flotriclometan	CCl_3F	5600
56	n-Heptan	C_7H_{16}	2000
57	n-Hexan	C_6H_{14}	450
58	Isopropylamin	$(CH_3)_2CHNH_2$	12
59	Isobutanol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	360
60	Metylaxetat	CH_3COOCH_3	610
61	Metylacrylat	$CH_2=CHCOOCH_3$	35
62	Metanol	CH_3OH	260
63	Metylaxetylen	$CH_3C\equiv CH$	1650
64	Metylbromua	CH_3Br	80
65	Metyl cyclohexan	$CH_3C_6H_{11}$	2000
66	Metyl cyclohexanol	$CH_3C_6H_{10}OH$	470
67	Metyl cyclohexanon	$CH_3C_6H_9O$	460
68	Metyl colrua	CH_3Cl	210
69	Metylen clorua	CH_2Cl_2	1750
70	Metyl cloroform	CH_3CCl_3	2700
71	Monometyl anilin	$C_6H_5NHCH_3$	9
72	Metanol amin	$HOCH_2NH_2$	31

Phụ lục 4 (tiếp theo)

TT	Tên	Công thức	Giới hạn tối đa
73	Naphtalen	$C_{10}H_8$	150
74	Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	5
75	Nitroetan	$CH_3CH_2NO_2$	310
76	Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_2)_3$	5
77	Nitrometan	CH_3NO_2	250
78	2-nitropropan	$CH_3CHNO_2CH_3$	1800
79	Nitrotoluen	$NO_2C_6H_4CH_3$	30
80	Octan	C_8H_{18}	2850
81	Pentan	C_5H_{12}	2950
82	Pentanon	$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$	700
83	Phenol	C_6H_5OH	19
84	Phenylhydrazin	$C_6H_5NHNH_2$	22
85	Tetracloetylen	$CCl_2=CCl_2$	670
86	Propanol	C_3H_7OH	980
87	Propylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	840
88	Propylendiclorua	$CH_3CHClCH_2Cl$	350
89	Propyenoxit	C_3H_6O	240
90	Propylen ete	$C_3H_5OC_3H_5$	2100
91	Pyrindin	C_5H_5N	30
92	Pyren	$C_{16}H_{10}$	15
93	Quinon	$C_6H_4O_2$	0.4
94	Styren	$C_6H_5CH=CH_2$	420
95	Tetrahydrofural	C_4H_8O	590
96	1,1-2,2-tetracloetan	$Cl_2HC\text{-}CHCl_2$	35
97	Tetraclometan	CCl_4	65
98	Toluen	$C_6H_5CH_3$	750
99	Tetranitrometan	$C(NO_2)_4$	8
100	Toluidin	$CH_3C_6H_4NH_2$	22
101	Toluen-2,4-diisocyanat	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	0.7
102	Trietylamin	$(C_2H_5)_3N$	100
103	1,1,2-tricloetan	$CHCl_2\text{-}CH_2Cl$	1080
104	Tricloetylen	$CHCl=CCl_2$	110
105	Triflobrommetan	CF_3Br	6100
106	Xylen (-o, -p, -m)	$C_6H_4(CH_3)_2$	870
107	Xylidin	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	50
108	Vinylclorua	$CH_2=CHCl$	150
109	Vinyl toluen	$CH_2=CHC_6H_4CH_3$	480

Chú thích: *Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định các thông số cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.*

Phụ lục 5

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CHO PHÉP CỦA CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC MẶT (TCVN 5942-1995)

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
			A	B
1	pH		6-8.5	5.5-9
2	$BOD_5(20^oC)$	mg/l	<4	<25
3	COD	mg/l	>10	>35
4	DO	mg/l	≥6	≥2
5	SS	mg/l	20	80
6	As	mg/l	0.05	0.1
7	Ba	mg/l	1	4
8	Cd	mg/l	0.01	0.02
9	Pb	mg/l	0.05	0.1
10	Cr (VI)	mg/l	0.05	0.05
11	Cr (III)	mg/l	0.1	1
12	Cu	mg/l	0.1	1
13	Zn	mg/l	1	2
14	Mn	mg/l	0.1	0.8
15	Ni	mg/l	0.1	1
16	Fe	mg/l	1	2
17	Hg	mg/l	0.001	0.002
18	Sn	mg/l	1	2
19	NH_3 (theo N)	mg/l	0.05	1
20	F	mg/l	1	1.5
21	NO_3^-(theo N)	mg/l	10	15
22	NO_2^-(theo N)	mg/l	0.01	0.05
23	CN^-	mg/l	0.01	0.05
24	Phenol (tổng)	mg/l	0.001	0.02
25	Dầu mỡ	mg/l	0	0.3
26	Chất tẩy rửa	mg/l	0.5	0.5
27	Coliform	MPN/100ml	5000	10000
28	Tổng hoá chất bảo vệ thực vật (trừ DDT)	mg/l	0.15	0.15
29	DDT	mg/l	0.01	0.01
30	Tổng hoạt độ phóng xạ alpha	Bq/l	0.1	0.1
31	Tổng hoạt độ phóng xạ beta	Bq/l	1	1

Chú thích:

Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định từng thông số và nồng độ cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.

Cột A áp dụng đối với nước mặt có thể dùng làm nguồn nước cấp sinh hoạt (nhưng phải qua quá trình xử lý theo quy định).

Cột B áp dụng đối với nước mặt dùng cho mục đích khác. Nước dùng cho nông nghiệp và nuôi trồng thuỷ sản có những quy định riêng.

Phụ lục 6

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CỦA CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC BIỂN VEN BỜ (TCVN 5943-1995)

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		
			Bãi tắm	Nuôi thủy sản	Các nơi khác
1	Nhiệt độ	°C	30	30	30
2	Mùi		không khó chịu	không khó chịu	không khó chịu
3	pH		6.5-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5
4	DO	mg/l	≥4	≥5	≥4
5	BOD_5 (20°C)	mg/l	<20	<10	<20
6	SS	mg/l	25	50	200
7	As	mg/l	0.05	0.01	0.05
8	NH_3 (Tính theo N)	mg/l	0.1	0.5	0.5
9	Cd	mg/l	0.005	0.005	0.01
10	Pb	mg/l	0.1	0.05	0.1
11	Cr (VI)	mg/l	0.05	0.05	0.05
12	Cr (III)	mg/l	0.1	0.1	0.2
13	Cl	mg/l	-	0.01	-
14	Cu	mg/l	0.02	0.01	0.02
15	F	mg/l	1.5	1.5	1.5
16	Zn	mg/l	0.1	0.01	0.1
17	Mn	mg/l	0.1	0.1	0.1
18	Fe	mg/l	0.1	0.1	0.3
19	Hg	mg/l	0.005	0.005	0.01
20	S^{2-}	mg/l	0.01	0.005	0.01
21	CN^-	mg/l	0.01	0.01	0.02
22	Phenol tổng	mg/l	0.001	0.001	0.002
23	Váng dầu mỡ	mg/l	0.0	0.0	0.3
24	Nhũ dầu mỡ	mg/l	2	1	5
25	Tổng hoá chất bảo vệ thực vật	mg/l	0.05	0.01	0.05
26	Coliform	MPN/100ml	1000	1000	1000

Chú thích: *Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định từng thông số và nồng độ cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.*

Phụ lục 7

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CHO PHÉP CỦA CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC NGẦM (TCVN 5944-1995)

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn
1	pH		6.5-8.5
2	Màu	Pt-Co	5-50
3	Độ cứng (theo $CaCO_3$)	mg/l	300-500
4	Chất rắn tổng cộng	mg/l	750-1500
5	Asen	mg/l	0.05
6	Cadmi	mg/l	0.01
7	Clorua	mg/l	200-600
8	Chì	mg/l	0.05
9	Crom (VI)	mg/l	0.05
10	Xianua	mg/l	0.01
11	Đồng	mg/l	1.0
12	Florua	mg/l	1.0
13	Kẽm	mg/l	5.0
14	Mangan	mg/l	0.1-0.5
15	Nitrat	mg/l	45
16	Phenol	mg/l	0.01
17	Sắt	mg/l	1-5
18	Sunfat	mg/l	200-400
19	Thuỷ ngân	mg/l	0.001
20	Selen	mg/l	0.01
21	Fecal coli	MPN/100ml	0
22	Coliform	MPN/100ml	3

Chú thích: *Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định từng thông số và nồng độ cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.*

Phụ lục 8

NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP. GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM (TCVN 5945-1995)

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn		
			A	B	C
1	Nhiệt độ	°C	40	40	45
2	pH		6-9	5.5-9	5-9
3	$BOD_5(20^oC)$	mg/l	20	50	100
4	COD	mg/l	50	100	400
5	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100	200
6	Asen	mg/l	0.05	0.1	0.5
7	Cadmi	mg/l	0.01	0.02	0.5
8	Chì	mg/l	0.1	0.5	1
9	Clo dư	mg/l	1	2	2
10	Cr(VI)	mg/l	0.05	0.1	0.5
11	Cr(III)	mg/l	0.2	1	2
12	Dầu mỡ khoáng	mg/l	KPHĐ	1	5
13	Dầu động thực vật	mg/l	KPHĐ	10	30
14	Đồng	mg/l	0.2	1	5
15	Kẽm	mg/l	1	2	5
16	Mangan	mg/l	0.2	1	5
17	Niken	mg/l	0.2	1	2
18	Photpho hữu cơ	mg/l	0.2	0.5	1
19	Photpho tổng số	mg/l	4	6	8
20	Sắt	mg/l	1	5	10
21	Tetracloetylen	mg/l	0.02	0.1	0.1
22	Thiếc	mg/l	0.2	1	5
23	Thuỷ ngân	mg/l	0.005	0.005	0.01
24	Tổng Nitơ	mg/l	30	60	60
25	Tricloetylen	mg/l	0.05	0.3	0.3
26	Ammoniac (theo N)	mg/l	0.1	1	10
27	Florua	mg/l	1	2	5
28	Phenol	mg/l	0.001	0.05	1
29	Xyanua	mg/l	0.05	0.1	0.2
30	Tổng hoạt độ phóng xạ alpha	Bq/l	0.1	0.1	-
31	Tổng hoạt độ phóng xạ beta	Bq/l	1.0	1.0	-
32	Coliform	MPN/100ml	5000	10000	-

Chú thích :

KPHĐ: Không phát hiện được

Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán xác định từng thông số và nồng độ cụ thể được quy định trong các TCVN tương ứng.

Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các thành phần bằng hoặc nhỏ hơn giá trị quy định trong cột A có thể đổ vào các khu vực nước được dùng làm nguồn nước cấp cho sinh hoạt.

Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các thành phần bằng hoặc nhỏ hơn giá trị quy định trong cột B chỉ được đổ vào các khu vực nước dùng cho mục đích giao thông thủy, tưới tiêu, bơi lội, nuôi thủy sản, trồng trọt...

Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các thành phần lớn hơn giá trị quy định trong cột B nhưng không vượt quá giá trị trong cột C chỉ được đổ vào những nơi được quy định.

Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các thành phần lớn hơn giá trị quy định trong cột C thì không được phép thải vào môi trường.

Phụ lục 9

NỒNG ĐỘ CHO PHÉP CỦA CÁC CHẤT VÔ CƠ TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP ỨNG VỚI LƯU LƯỢNG KHÁC NHAU VÀ TRÌNH ĐỘ CÔNG NGHỆ, THẢI RA TRONG KHU CÔNG NGHIỆP. (K_V=1) (TCVN 6991:2001)

TT	Thông số	Công nghệ cấp A K_{CN}=0.6			Công nghệ cấp B K_{CN}=0.75			Công nghệ cấp C K_{CN}=1		
		Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5
1	Antimon	15	11.25	7.5	18.75	14.0625	9.375	25	18.75	12.5
2	Asen	6	4.5	3	7.5	5.625	3.75	10	7.5	5
3	Cadmi	0.6	0.45	0.3	0.75	0.5625	0.375	1	0.75	0.5
4	Chì	6	4.5	3	7.5	5.625	3.75	10	7.5	5
5	Đồng	12	9	6	15	11.25	7.5	20	15	10
6	Kẽm	18	13.5	9	22.5	16.875	11.25	30	22.5	15
7	Clo	12	9	6	15	11.25	7.5	20	15	10
8	HCl	120	90	60	150	112.5	75	200	150	100
9	Flo, HF	6	4.5	3	7.5	5.625	3.75	10	7.5	5
10	H_2S	1.2	0.9	0.6	1.5	1.125	0.75	2	1.5	1
11	CO	300	225	150	375	281.25	187.5	500	375	250
12	SO_2	300	225	150	375	281.25	187.5	500	375	250
13	NO_X (các nguồn)	600	450	300	750	562.5	375	1000	750	500
14	NO_X (các cơ sở sản xuất axit)	600	450	300	750	562.5	375	1000	750	500
15	H_2SO_4	21	15.75	10.5	26.25	19.6875	13.125	35	26.25	17.5
16	HNO_3	42	31.5	21	52.5	39.375	26.25	70	52.5	35
17	Ammoniac	60	45	30	75	56.25	37.5	100	75	50

Chú thích:

Đơn vị: mg/Nm^3.

Q_1: Ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải nhỏ hơn 5000 m^3/h.

Q_2: Ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥5000 m^3/h và nhỏ hơn 20000 m^3/h.

Q_3: Ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥ 20000 m^3/h.

Công nghệ cấp A: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp có các thiết bị mới, hiện đại, tương đương với trình độ công nghệ hiện thời của thế giới.

Công nghệ cấp B: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động (cấp C) sau khi được đầu tư, cải tiến, nâng cấp thiết bị, công nghệ theo yêu cầu của cơ quan quản lý môi trường để tuân thủ tiêu chuẩn thải, hoặc sau khi phải cải tiến thiết bị, công nghệ theo yêu cầu sản xuất; hoặc là thiết bị cấp A nhưng được vận hành, hoạt động từ sau khi Luật bảo vệ môi trường có hiệu lực đến thời điểm tiêu chuẩn này được công bố.

Công nghệ cấp C: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động nhưng được lắp đặt, vận hành từ tháng 01/1994 trở về trước.

K_{CN}: Hệ số tính theo trình độ công nghệ.

K_Q: Hệ số tính theo quy mô nguồn thải.

K_V: Hệ số phân vùng.

Các hệ số này có thể thay đổi tùy theo yêu cầu, mục tiêu kiểm soát ô nhiễm của các cơ quan quản lý môi trường có thẩm quyền.(Phụ lục A TCVN6994:2001)

Phụ lục 10

NỒNG ĐỘ CHO PHÉP CỦA CÁC CHẤT VÔ CƠ TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP ỨNG VỚI LƯU LƯỢNG KHÁC NHAU VÀ TRÌNH ĐỘ CÔNG NGHỆ, THẢI RA TRONG KHU ĐÔ THỊ. (K_V=0,8) TCVN 6992:2001

TT	Thông số	Công nghệ cấp A K_{CN}=0.6			Công nghệ cấp B K_{CN}=0.75			Công nghệ cấp C K_{CN}=1		
		Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Antimon	12	9	6	15	11,25	7,5	20	15	10
2	Asen	4,8	3,6	2,4	6	4,5	3	8	6	4
3	Cadmi	0,48	0,36	0,24	0,6	0,45	0.3	0,8	0,6	0,4
4	Chì	4,8	3,6	2,4	6	4,5	3	8	6	4
5	Đồng	9,6	7,2	4,8	12	9	6	16	12	8
6	Kẽm	14,4	10,8	7,2	18	13,5	9	24	18	12
7	Clo	9,6	7,2	4,8	12	9	6	16	12	8
8	HCl	96	72	48	120	90	60	160	120	80
9	Flo, HF	4,8	3,6	2,4	6	4,5	3	8	6	4
10	H_2S	0,96	0,72	0,48	1,2	0,9	0,6	1,6	1,2	0,8
11	CO	240	180	120	300	225	150	400	300	200
12	SO_2	240	180	120	300	225	150	400	300	200
13	NO_X (các nguồn)	480	360	240	600	450	300	800	600	400
14	NO_X (các cơ sở SX axit)	480	360	240	600	450	300	800	600	400
15	H_2SO_4	16,8	12,6	8,4	21	15,75	10,5	28	21	14
16	HNO_3	33,6	25,2	16,8	42	31,5	21	56	42	28
17	Ammoniac	48	36	24	60	45	30	80	60	40

Chú thích:

- Đơn vị: mg/Nm^3.

- Q_1: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải nhỏ hơn 5000 m^3/h.

- Q_2: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥5000 m^3/h và < 20000 m^3/h.

- Q_3: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥ 20000 m^3/h.

- Công nghệ cấp A: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp có các thiết bị mới, hiện đại, tương đương với trình độ công nghệ hiện thời của thế giới.

- Công nghệ cấp B: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động (cấp C) sau khi được đầu tư, cải tiến, nâng cấp thiết bị, công nghệ theo yêu cầu của cơ quan quản lý môi trường để tuân thủ tiêu chuẩn thải, hoặc sau khi phải cải tiến thiết bị, công nghệ theo yêu cầu sản xuất; hoặc là thiết bị cấp A nhưng được vận hành, hoạt động từ sau khi Luật bảo vệ môi trường có hiệu lực đến thời điểm tiêu chuẩn này được công bố.

- Công nghệ cấp C: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động nhưng được lắp đặt, vận hành từ tháng 01/1994 trở về trước.

- K_{CN}: hệ số tính theo trình độ công nghệ.

- K_Q: hệ số tính theo quy mô nguồn thải.

- K_V: hệ số phân vùng.

Các hệ số này có thể thay đổi tùy theo yêu cầu, mục tiêu kiểm soát ô nhiễm của các cơ quan quản lý môi trường có thẩm quyền (phụ lục A TCVN 6994:2001).

Phụ lục 11

NỒNG ĐỘ CHO PHÉP CỦA CÁC CHẤT VÔ CƠ TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP ỨNG VỚI LƯU LƯỢNG KHÁC NHAU VÀ TRÌNH ĐỘ CÔNG NGHỆ, THẢI RA TRONG VÙNG NÔNG THÔN VÀ MIỀN NÚI (K_V=1.2) (TCVN 6993:2001)

TT	Thông số	Công nghệ cấp A K_{CN}=0.6			Công nghệ cấp B K_{CN}=0.75			Công nghệ cấp C K_{CN}=1		
		Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5
1	Antimon	18	13.5	9	22.5	16.875	11.25	30	22.5	15
2	Asen	7.2	5.4	3.6	9	6.75	4.5	12	9	6
3	Cadmi	0.72	0.54	0.36	0.9	0.675	0.45	1.2	0.9	0.6
4	Chì	7.2	5.4	3.6	9	6.75	4.5	12	9	6
5	Đồng	14.4	10.8	7.2	18	13.5	9	24	18	12
6	Kẽm	21.6	16.2	10.5	27	20.25	13.5	36	27	18
7	Clo	14.4	10.8	7.2	18	13.5	9	24	18	12
8	HCl	144	108	72	180	135	90	240	180	120
9	Flo, HF	7.2	5.4	3.6	9	6.75	4.5	12	9	6
10	H_2S	1.44	1.08	0.72	1.8	1.35	0.9	2.4	1.8	1.2
11	CO	360	270	180	450	337.5	225	600	450	300
12	SO_2	360	270	180	450	337.5	225	600	450	300
13	NO_X (các nguồn)	720	540	360	900	675	450	1200	900	600
14	NO_X (các cơ sở sản xuất axit)	720	540	360	900	675	450	1200	900	600
15	H_2SO_4	25.2	18.9	12.6	31.5	23.625	15.75	42	31.5	21
16	HNO_3	50.4	37.8	25.2	63	47.25	31.5	84	63	42
17	Ammoniac	72	54	36	90	67.5	45	120	90	60

Chú thích: *Đơn vị: mg/Nm^3.*

Q_1: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải < 5000 m^3/h.

Q_2: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥5000 m^3/h và < 20000 m^3/h.

Q_3: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥ 20000 m^3/h.

Công nghệ cấp A: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp có các thiết bị mới, hiện đại, tương đương với trình độ công nghệ hiện thời của thế giới.

Công nghệ cấp B: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động (cấp C) sau khi được đầu tư, cải tiến, nâng cấp thiết bị, công nghệ theo yêu cầu của cơ quan quản lý môi trường để tuân thủ tiêu chuẩn thải, hoặc sau khi phải cải tiến thiết bị, công nghệ theo yêu cầu sản xuất; hoặc là thiết bị cấp A nhưng được vận hành, hoạt động từ sau khi Luật bảo vệ môi trường có hiệu lực đến thời điểm tiêu chuẩn này được công bố.

Công nghệ cấp C: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động nhưng được lắp đặt, vận hành từ tháng 01/1994 trở về trước.

K_{CN}: hệ số tính theo trình độ công nghệ.

K_Q: hệ số tính theo quy mô nguồn thải.

K_V: hệ số phân vùng.

Các hệ số này có thể thay đổi tùy theo yêu cầu, mục tiêu kiểm soát ô nhiễm của các cơ quan quản lý môi trường có thẩm quyền (Phụ lục A TCVN 6994:2001).

Phụ lục 12

NỒNG ĐỘ CHO PHÉP CỦA CÁC CHẤT HỮU CƠ TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP ỨNG VỚI LƯU LƯỢNG KHÁC NHAU VÀ TRÌNH ĐỘ CÔNG NGHỆ, THẢI RA TRONG KHU CÔNG NGHIỆP (K_V=1) (TCVN 6994:2001)

TT	Tên	Công thức	Công nghệ cấp A K_{CN}=0.6			Công nghệ cấp B K_{CN}=0.75			Công nghệ cấp C K_{CN}=1		
			Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Axeton	CH_3COCH_3	1440	1080	720	1800	1350	900	2400	1800	1200
2	Acetyl tetrabromua	$CHBr_2CHBr_2$	8.4	6.3	4.2	10.5	7.875	5.25	14	10.5	7
3	Acetaldehyt	CH_3CHO	162	121.5	81	202.5	151.875	101.25	270	202.5	135
4	Acroleine	CH_2=CHCHO	0.72	0.54	0.36	0.9	0.675	0.45	1.2	0.9	0.6
5	Amylaxetat	$CH_3COOC_5H_{11}$	315	236.25	157.5	393.75	295.3125	196.875	525	393.75	262.5
6	Anilin	$C_6H_5NH_2$	11.4	8.55	5.7	14.25	10.6875	7.125	19	14.25	9.5
7	Anhydric axetic	$(CH_3CO)_2O$	216	162	108	270	202.5	135	360	270	180
8	Bezidin	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$	0.0048	0.0036	0.0024	0.006	0.0045	0.003	0.008	0.006	0.004
9	Benzen	C_6H_6	48	36	24	60	45	30	80	60	40
10	Benzyl clorua	$C_6H_5CH_2Cl$	3	2.25	1.5	3.75	2.8125	1.872	5	3.75	2.5
11	Butadien	C_4H_6	1320	990	660	1650	1237.5	825	2200	1650	1100
12	Butan	C_4H_{10}	1410	1057.5	705	1762.5	1321.875	881.25	2350	1762.5	1175
13	Butyl axetat	$CH_3COOC_4H_9$	570	457.5	285	712.5	534.375	356.25	950	712.5	475
14	N-Butanol	C_4H_9OH	180	135	90	225	168.75	112.5	300	225	150
15	Butylamin	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	9	6.75	4.5	11.25	8.4375	5.625	15	11.25	7.5
16	Cresol (o-, p-, m-)	$CH_3C_6H_4OH$	13.2	9.9	6.6	16.5	12.375	8.25	22	16.5	11
17	Clobenzen	C_6H_5Cl	210	157.5	105	262.5	196.875	131.25	350	262.5	175
18	Cloroform	$CHCl_3$	144	108	72	180	135	90	240	180	120
19	β- Cloropren	CH_2=CClCH=CH_2	54	40.5	27	67.5	50.625	33.75	90	67.5	45
20	Clopicrin	CCl_3NO_2	0.42	0.315	0.21	0.525	0.39375	0.2625	0.7	0.525	0.35
21	Cyclohexan	C_6H_{12}	780	585	390	975	731.25	487.5	1300	975	650
22	Cyclohexanol	$C_6H_{11}OH$	246	184.5	123	307.5	230.625	153.75	410	307.5	205
23	Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	240	180	120	300	225	150	400	300	200
24	Cyclohexen	C_6H_{10}	810	607.5	405	1012.5	759.375	506.25	1350	1012.5	675
25	Dietylamin	$(C_2H_5)_2NH$	45	33.75	22.5	56.25	42.1875	28.125	75	56.25	37.5
26	Difiodibrommetan	CF_2Br_2	516	387	258	645	483.75	322.5	860	645	430
27	o-Diclobenzen	$C_6H_4Cl_2$	180	135	90	225	168.75	112.5	300	225	150
28	1,1-Dicloetan	$CHCl_2$-CH_3	240	180	120	300	225	150	400	300	200
29	1,2-Dicloetan	CH_2Cl-CH_2Cl	474	355.5	237	592.5	444.375	296.25	790	592.5	395
30	Diclodiflometan	CF_2Cl_2	2970	2227.5	1485	3712.5	2784.375	1856.25	4950	3712.5	2475
31	Dioxan	$C_4H_8O_2$	216	162	108	270	202.5	135	360	270	180
32	Dimetylanilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$	15	11.25	7.5	18.75	14.0625	9.375	25	18.75	12.5
33	Dicloetylete	$(ClCH_2CH_2)_2O$	54	40.5	27	67.5	50.625	33.75	90	67.5	45
34	Dietylformamit	$(CH_3)_2NOCH$	36	27	18	45	33.75	22.5	60	45	30
35	Dimetylsunfat	$(CH_3)_2SO_4$	0.3	0.225	0.15	0.375	0.28125	0.1875	0.5	0.375	0.25
36	Dyetylhydrazin	$(NH_3)_2NNH_2$	0.6	0.45	0.3	0.75	0.5625	0.375	1	0.75	0.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
37	Dinitrobenzen (o-, p-, m-)	$C_6H_4(NO_2)_2$	0.6	0.45	0.3	0.75	0.5625	0.375	1	0.75	0.5
38	Etylamin	$C_2H_5NH_2$	27	20.25	13.5	33.75	25.3125	16.875	45	33.75	22.5
39	Etylbenzen	$C_2H_5C_6H_5$	522	391.5	261	652.5	489.375	326.25	870	652.5	435
40	Etylbromua	C_2H_5Br	534	400.5	267	667.5	500.625	333.75	890	667.5	445
41	Etylendiamin	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	18	13.5	9	22.5	16.875	11.25	30	22.5	15
42	Etylendibromua	$BrCH{=}CHBr$	114	85.5	57	142.5	106.875	71.25	190	142.5	95
43	Etanol	C_2H_5OH	1140	855	570	1425	1068.75	712.5	1900	1425	950
44	Etylacrylat	$CH_2{=}CHCOOC_2H_5$	60	45	30	75	56.25	37.5	100	75	50
45	Etylen clohydrin	CH_2ClCH_2OH	9.6	7.2	4.8	12	9	6	16	12	8
46	Etylen oxit	CH_2OCH_2	12	9	6	15	11.25	7.5	20	15	10
47	Etyl ete	$C_2H_5OC_2H_5$	720	540	360	900	675	450	1200	900	600
48	Etyl clorua	C_2H_5Cl	1560	1170	780	1950	1462.5	975	2600	1950	1300
49	Etyl silicat	$(C_2H_5)_4SiO_4$	510	382.5	255	637.5	478.125	318.75	850	637.5	425
50	Etanol amin	$NH_2CH_2CH_2OH$	27	20.25	13.5	33.75	25.3125	16.875	45	33.75	22.5
51	Fufural	$C_4H_3OCH_2OH$	12	9	6	15	11.25	7.5	20	15	10
52	Formaldehyde	$HCHO$	3.6	2.7	1.8	4.5	3.375	2.25	6	4.5	3
53	Fufuryl	$C_4H_3OCH_2OH$	720	540	360	900	675	450	1200	900	600
54	Flotriclometan	CCl_3F	3360	2520	1680	4200	3150	2100	5600	4200	2800
55	n-Heptan	C_7H_{16}	1200	900	600	1500	1125	750	2000	1500	1000
56	n-Hexan	C_6H_{14}	270	202.5	135	337.5	253.125	168.75	450	337.5	225
57	Isopropylamin	$(CH_3)_2CHNH_2$	7.2	5.4	3.6	9	6.75	4.5	12	9	6
58	Isobutanol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	216	162	108	270	202.5	135	360	270	180
59	Metylaxetat	CH_3COOCH_3	366	274.5	183	457.5	343.125	228.75	610	457.5	305
60	Metylacrylat	$CH_2{=}CHCOOCH_3$	21	15.75	10.5	26.25	19.6875	13.125	35	26.25	17.5
61	Metanol	CH_3OH	156	117	78	195	146.25	97.5	260	195	130
62	Metylaxetylen	$CH_3C{\equiv}CH$	990	742.5	495	1237.5	928.125	618.75	1650	1237.5	825
63	Metylbromua	CH_3Br	48	36	24	60	45	30	80	60	40
64	Metyl cyclohexan	$CH_3C_6H_{11}$	1200	900	600	1500	1125	750	2000	1500	1000
65	Metyl cyclohexanol	$CH_3C_6H_{10}OH$	282	211.5	141	352.5	264.375	176.25	470	352.5	235
66	Metyl cyclohexanon	$CH_3C_6H_9O$	276	207	138	345	258.75	172.5	460	345	230
67	Metyl colrua	CH_3Cl	126	94.5	63	157.5	118.125	78.75	210	157.5	105
68	Metylen clorua	CH_2Cl_2	1050	787.5	525	1312.5	984.375	656.25	1750	1312.5	875
69	Metyl cloroform	CH_3CCl_3	1620	1215	810	2025	1518.72	1012.5	2700	2025	1350
70	Monometyl anilin	$C_6H_5NHCH_3$	5.4	4.05	2.7	6.75	5.0625	3.375	9	6.75	4.5
71	Metanol amin	$HOCH_2NH_2$	18.6	13.95	9.3	23.25	17.4375	11.625	31	23.25	15.5
72	Naphtalen	$C_{10}H_8$	90	67.5	45	112.5	84.375	56.25	150	112.5	75
73	Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	3	2.25	1.5	3.75	2.8125	1.875	5	3.75	2.5
74	Nitroetan	$CH_3CH_2NO_2$	186	139.5	93	232.5	174.375	116.25	310	232.5	155
75	Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_2)_3$	3	2.25	1.5	3.75	2.8125	1.875	5	3.75	2.5
76	Nitrometan	CH_3NO_2	150	112.5	75	187.5	140.625	93.75	250	187.5	125
77	2-nitropropan	$CH_3CHNO_2CH_3$	1080	810	540	1350	1012.5	675	1800	1350	900
78	Nitrotoluen	$NO_2C_6H_4CH_3$	18	13.5	9	22.5	16.875	11.25	30	22.5	15
79	Octan	C_8H_{18}	1710	1282.5	855	2137.5	1603.125	1068.75	2850	2137.5	1425
80	Pentan	C_5H_{12}	1770	1327.5	885	2212.5	1659.375	1106.25	2950	2212.5	1475
81	Pentanon	$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$	420	315	210	525	393.75	262.5	700	525	350

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
82	Phenol	C_6H_5OH	11.4	8.55	5.7	14.25	10.6875	7.125	19	14.25	9.5
83	Tetracloetylen	$CCl_2=CCl_2$	402	301.5	201	502.5	376.875	251.25	670	502.5	335
84	Propanol	C_3H_7OH	588	441	294	735	551.25	367.5	980	735	490
85	Propylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	504	378	252	630	472.5	315	840	630	420
86	Propylendiclorua	$CH_3CHClCH_2Cl$	210	157.5	105	262.5	196.875	131.25	350	262.5	175
87	Propyenoxit	C_3H_6O	144	108	72	180	135	90	240	180	120
88	Propylen etc	$C_3H_5OC_3H_5$	1260	945	630	1575	1181.25	787.5	2100	1575	1050
89	Pyrindin	C_5H_5N	18	13.5	9	22.5	16.875	11.25	30	22.5	15
90	Pyren	$C_{16}H_{10}$	9	6.75	4.5	11.25	8.4375	5.625	15	11.25	7.5
91	Quinon	$C_6H_4O_2$	0.24	0.18	0.12	0.3	0.225	0.15	0.4	0.3	0.2
92	Styren	$C_6H_5CH=CH_2$	252	189	126	315	236.25	157.5	420	315	210
93	Tetrahydrofural	C_4H_8O	354	265.5	177	442.5	331.875	221.25	590	442.5	295
94	1,1-2,2-tetracloetan	$Cl_2HC-CHCl_2$	21	15.75	10.5	26.25	19.6875	13.125	35	26.25	17.5
95	Tetraclometan	CCl_4	39	29.25	19.5	48.75	36.5625	24.375	65	48.75	32.5
96	Toluen	$C_6H_5CH_3$	450	337.5	225	562.5	421.875	281.25	750	562.5	375
97	Tetranitrometan	$C(NO_2)_4$	4.8	3.6	2.4	6	4.5	3	8	6	4
98	Toluidin	$CH_3C_6H_4NH_2$	13.2	9.9	6.6	16.5	12.375	8.25	22	16.5	11
99	Toluen-2,4-diisocyanat	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	0.42	0.315	0.21	0.525	0.39375	0.2625	0.7	0.525	0.35
100	Trietylamin	$(C_2H_5)_3N$	60	45	30	75	56.25	37.5	100	75	50
101	1,1,2-tricloetan	$CHCl_2-CH_2Cl$	648	486	324	810	607.5	405	1080	810	540
102	Tricloetylen	$CHCl=CCl_2$	66	49.5	33	82.5	61.752	41.25	110	82.5	55
103	Triflobrommetan	CF_3Br	3660	2745	1830	4575	3431.25	2287.5	6100	4575	3050
104	Xylen (-o, -p, -m)	$C_6H_4(CH_3)_2$	522	391.5	261	652.5	489.375	326.25	870	652.5	435
105	Xylidin	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	30	22.5	15	37.5	28.125	18.75	50	37.5	25
106	Vinylclorua	$CH_2=CHCl$	90	67.5	45	112.5	84.375	56.25	150	112.5	75
107	Vinyl toluen	$CH_2=CHC_6H_4CH_3$	288	216	144	360	270	180	480	360	240

Chú thích: *Đơn vị: mg/Nm^3.*

Q_1: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải <5000 m^3/h.

Q_2: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥5000 m^3/h và <20000 m^3/h.

Q_3: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥ 20000 m^3/h.

Công nghệ cấp A: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp có các thiết bị mới, hiện đại, tương đương với trình độ công nghệ hiện thời của thế giới.

Công nghệ cấp B: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động (cấp C) sau khi được đầu tư, cải tiến, nâng cấp thiết bị, công nghệ theo yêu cầu của cơ quan quản lý môi trường để tuân thủ tiêu chuẩn thải, hoặc sau khi phải cải tiến thiết bị, công nghệ theo yêu cầu sản xuất; hoặc là thiết bị cấp A nhưng được vận hành, hoạt động từ sau khi Luật bảo vệ môi trường có hiệu lực đến thời điểm tiêu chuẩn này được công bố.

Công nghệ cấp C: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động nhưng được lắp đặt, vận hành từ tháng 01/1994 trở về trước.

K_{CN}: hệ số tính theo trình độ công nghệ.

K_Q: hệ số tính theo quy mô nguồn thải.

K_V: hệ số phân vùng.

Các hệ số này có thể thay đổi tùy theo yêu cầu, mục tiêu kiểm soát ô nhiễm của các cơ quan quản lý môi trường có thẩm quyền (Phụ lục A TCVN 6994:2001).

Phụ lục 13

NỒNG ĐỘ CHO PHÉP CỦA CHẤT HỮU CƠ TRONG KHÍ THẢI CÔNG NGHIỆP ỨNG VỚI LƯU LƯỢNG KHÁC NHAU VÀ TRÌNH ĐỘ CÔNG NGHỆ, THẢI RA VÙNG ĐÔ THỊ (K_V=0.8) (TCVN 6995:2001)

TT	Tên	Công thức	Công nghệ cấp A K_{CN}=0.6			Công nghệ cấp B K_{CN}=0.75			Công nghệ cấp C K_{CN}=1		
			Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5	Q_1 K_Q=1	Q_2 K_Q=0.75	Q_3 K_Q=0.5
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	Axeton	CH_3COCH_3	1152	864	576	1440	1080	720	1920	1440	960
2	Acetyl tetrabromua	$CHBr_2CHBr_2$	6.72	5.04	3.36	8.4	6.3	4.2	11.2	8.4	5.6
3	Acetaldehyt	CH_3CHO	129.6	97.2	64.8	162	121.5	81	216	162	108
4	Acroleine	CH_2=CHCHO	0.576	0.432	0.288	0.72	0.54	0.36	0.96	0.72	0.48
5	Amylaxetat	$CH_3COOC_5H_{11}$	252	189	126	315	236.25	157.5	420	315	210
6	Anilin	$C_6H_5NH_2$	9.12	6.84	4.56	11.4	8.55	5.7	15.2	11.4	7.6
7	Anhydric axetic	$(CH_3CO)_2O$	172.8	129.6	86.4	216	162	108	288	216	144
8	Bezidin	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$	0.00384	0.00288	0.00192	0.0048	0.0036	0.0024	0.0064	0.0048	0.0032
9	Benzen	C_6H_6	38.4	28.8	19.2	48	36	24	64	48	32
10	Benzyl clorua	$C_6H_5CH_2Cl$	2.4	1.8	1.2	3	2.25	1.5	4	3	2
11	Butadien	C_4H_6	1056	792	528	1320	990	660	1760	1320	880
12	Butan	C_4H_{10}	1128	846	564	1410	1057.5	705	1880	1410	940
13	Butyl axetat	$CH_3COOC_4H_9$	456	342	228	570	427.5	285	760	570	380
14	N-Butanol	C_4H_9OH	144	108	72	180	135	90	240	180	120
15	Butylamin	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	7.2	5.4	3.6	9	6.75	4.5	12	9	6
16	Cresol (o-, p-, m-)	$CH_3C_6H_4OH$	10.56	.92	5.28	13.2	9.9	6.6	17.6	13.2	8.8
17	Clobenzen	C_6H_5Cl	168	126	84	210	157.5	105	280	210	140
18	Cloroform	$CHCl_3$	115.2	86.4	57.6	144	108	72	192	144	96
19	L- Cloropren	CH_2=CClCH=CH_2	43.2	32.4	21.6	54	40.5	27	72	54	36
20	Clopicrin	CCl_3NO_2	0.336	0.252	0.168	0.42	0.315	0.21	0.56	0.42	0.28
21	Cyclohexan	C_6H_{12}	624	468	312	780	585	390	1040	780	520
22	Cyclohexanol	$C_6H_{11}OH$	196.8	147.6	98.4	246	184.5	123	328	246	164
23	Cyclohexanon	$C_6H_{10}O$	192	144	96	240	180	120	320	240	160
24	Cyclohexen	C_6H_{10}	648	486	324	810	607.5	405	1080	810	540
25	Dietylamin	$(C_2H_5)_2NH$	36	27	18	45	33.75	22.5	60	45	30
26	Diflodibrommetan	CF_2Br_2	412.8	309.6	206.4	516	387	258	688	516	344
27	o-Diclobenzen	$C_6H_4Cl_2$	144	108	72	180	135	90	240	180	120
28	1,1-Dicloetan	$CHCl_2$-CH_3	192	144	96	240	180	120	320	240	160
29	1,2-Dicloetan	CH_2Cl-CH_2Cl	379.2	284.4	189.6	474	355.5	237	632	474	316
30	Diclodiflometan	CF_2Cl_2	2376	1782	1188	2970	2227.5	1485	3960	2970	1980
31	Dioxan	$C_4H_8O_2$	172.8	129.6	86.4	216	162	108	288	216	144
32	Dimetylanilin	$C_6H_5N(CH_3)_2$	12	9	6	15	11.25	7.5	20	15	10
33	Dicloetylete	$(ClCH_2CH_2)_2O$	43.2	32.4	21.6	54	40.5	27	72	54	36
34	Dietylformamit	$(CH_3)_2NOCH$	28.8	21.6	14.4	36	27	18	48	36	24
35	Dimetylsunfat	$(CH_3)_2SO_4$	0.24	0.18	0.12	0.3	0.225	0.15	0.4	0.3	0.2
36	Dyetylhydrazin	$(NH_3)_2NNH_2$	0.48	0.36	0.24	0.6	0.45	0.3	0.8	0.6	0.4
37	Dinitrobenzen (o-, p-, m-)	$C_6H_4(NO_2)_2$	0.48	0.36	0.24	0.6	0.45	0.3	0.8	0.6	0.4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
38	Etylaxetat	$CH_3COOC_2H_5$	672	504	336	840	630	420	1120	840	560
39	Etylamin	$C_2H_5NH_2$	21.6	16.2	10.8	27	20.25	13.5	36	27	18
40	Etylbenzen	$C_2H_5C_6H_5$	417.6	313.2	208.8	522	391.5	261	696	522	348
41	Etylendiamin	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	14.4	10.8	7.2	18	13.5	9	24	18	12
42	Etylendibromua	$BrCH=CHBr$	91.2	68.4	45.6	114	85.5	57	152	114	76
43	Etanol	C_2H_5OH	912	684	456	1140	855	570	1520	1140	760
44	Etylacrylat	$CH_2=CHCOOC_2H_5$	48	36	24	60	45	30	80	60	40
45	Etylen clohydrin	CH_2ClCH_2OH	7.68	5.76	3.84	9.6	7.2	4.8	12.8	9.6	6.4
46	Etylen oxit	CH_2OCH_2	9.6	7.2	4.8	12	9	6	16	12	8
47	Etyl ete	$C_2H_5OC_2H_5$	576	432	288	720	540	360	960	720	480
48	Etyl clorua	C_2H_5Cl	1248	936	624	1560	1170	780	2080	1560	1040
49	Etyl silicat	$(C_2H_5)_4SiO_4$	408	306	204	510	382.5	255	680	5100	340
50	Etanol amin	$NH_2CH_2CH_2OH$	21.6	16.2	10.8	27	20.25	13.5	36	27	18
51	Fufural	$C_4H_3OCH_2OH$	9.6	7.2	4.8	12	9	6	16	12	8
52	Formaldehyde	$HCHO$	2.88	2.16	1.44	3.6	2.7	1.8	4.8	3.6	2.4
53	Fufuryl	$C_4H_3OCH_2OH$	576	432	288	720	540	360	960	720	480
54	Flotriclometan	CCl_3F	2688	2016	1344	3360	2520	1680	4480	3360	2240
55	n-Heptan	C_7H_{16}	960	720	480	1200	900	600	1600	1200	800
56	n-Hexan	C_6H_{14}	216	162	108	270	202.5	135	360	270	180
57	Isopropylamin	$(CH_3)_2CHNH_2$	5.76	4.32	2.88	7.2	5.4	3.6	9.6	7.2	4.8
58	Isobutanol	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	172.8	129.6	86.4	216	162	108	288	216	144
59	Metylaxetat	CH_3COOCH_3	292.8	219.6	146.4	366	274.5	183	488	366	244
60	Metylacrylat	$CH_2=CHCOOCH_3$	16.8	12.6	8.4	21	15.75	10.5	28	21	14
61	Metanol	CH_3OH	124.5	93.6	62.4	156	117	78	208	156	104
62	Metylaxetylen	$CH_3C\equiv CH$	792	594	396	990	742.5	495	1320	990	660
63	Metylbromua	CH_3Br	38.4	28.8	19.2	48	36	24	64	48	32
64	Metyl cyclohexan	$CH_3C_6H_{11}$	960	720	480	1200	900	600	1600	1200	800
65	Metyl cyclohexanol	$CH_3C_6H_{10}OH$	225.6	169.2	112.8	282	211.5	141	376	282	188
66	Metyl cyclohexanon	$CH_3C_6H_9O$	220.8	165.6	110.4	276	207	138	368	276	184
67	Metyl colrua	CH_3Cl	100.8	75.6	50.4	126	94.5	63	168	126	84
68	Metylen clorua	CH_2Cl_2	840	630	420	1050	787.5	525	1400	1050	700
69	Metyl cloroform	CH_3CCl_3	1296	972	648	1620	1215	810	2160	1620	1080
70	Monometyl anilin	$C_6H_5NHCH_3$	4.32	3.24	2.16	5.4	4.05	2.7	7.2	5.4	3.6
71	Metanol amin	$HOCH_2NH_2$	14.88	11.16	7.44	18.6	13.95	9.3	24.8	18.6	12.4
72	Naphtalen	$C_{10}H_8$	72	54	36	90	67.5	45	120	90	60
73	Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$	2.4	1.8	1.2	3	2.25	1.5	4	3	2
74	Nitroetan	$CH_3CH_2NO_2$	148.8	111.6	74.4	186	139.5	93	248	186	124
75	Nitroglycerin	$C_3H_5(NO_2)_3$	2.4	1.8	1.2	3	2.25	1.5	4	3	2
76	Nitrometan	CH_3NO_2	120	90	60	150	122.5	75	200	150	100
77	2-nitropropan	$CH_3CHNO_2CH_3$	864	648	432	1080	810	540	1440	1080	720
78	Nitrotoluen	$NO_2C_6H_4CH_3$	14.4	10.8	7.2	18	13.5	9	24	18	12
79	Octan	C_8H_{18}	1368	1026	684	1710	1282.5	855	2280	1710	1140
80	Pentan	C_5H_{12}	1416	1062	708	1770	1327.5	85	2360	1770	1180
81	Pentanon	$CH_3CO(CH_2)_2CH_3$	336	252	168	420	315	210	560	420	280
82	Phenol	C_6H_5OH	9.12	6.84	4.56	11.4	8.55	5.7	15.2	11.4	7.6
83	Phenylhydrazin	$C_6H_5NHNH_2$	10.56	7.92	5.28	13.2	9.9	6.6	17.6	13.2	8.8
84	Tetracloetylen	$CCl_2=CCl_2$	321.6	241.2	160.8	402	301.5	201	536	402	268

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
85	Propanol	C_3H_7OH	470.4	352.8	235.2	588	441	294	784	588	392
86	Propylacetat	$CH_3COOC_3H_7$	403.2	302.4	201.6	504	378	252	672	504	336
87	Propylendiclorua	$CH_3CHClCH_2Cl$	168	126	84	210	157.5	105	280	210	140
88	Propylen ete	$C_3H_5OC_3H_5$	1008	756	504	1260	945	630	1680	1260	840
89	Pyrindin	C_5H_5N	14.4	10.8	7.2	18	13.5	9	24	18	12
90	Pyren	$C_{16}H_{10}$	7.2	5.4	3.6	9	6.75	4.5	12	9	6
91	Quinon	$C_6H_4O_2$	0.192	0.144	0.096	0.24	0.18	0.12	0.32	0.24	0.16
92	Styren	$C_6H_5CH=CH_2$	201.6	151.2	100.8	252	189	126	336	252	168
93	Tetrahydrofural	C_4H_8O	283.2	212.4	141.6	354	265.5	177	472	354	236
94	1,1-2,2-tetracloetan	$Cl_2HC-CHCl_2$	16.8	12.6	8.4	21	157.75	10.5	28	21	14
95	Tetraclometan	CCl_4	31.2	23.4	15.6	39	29.25	19.5	52	39	26
96	Toluen	$C_6H_5CH_3$	360	270	180	450	337.5	225	600	450	300
97	Tetranitrometan	$C(NO_2)_4$	3.84	2.88	1.92	4.8	3.6	2.4	6.4	4.8	3.2
98	Toluidin	$CH_3C_6H_4NH_2$	10.56	7.92	5.28	13.2	9.9	6.6	17.6	13.2	8.8
99	Toluen-2,4-diisocyanat	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	0.336	0.252	0.168	0.42	0.315	0.21	0.56	0.42	0.28
100	Trietylamin	$(C_2H_5)_3N$	48	36	24	60	45	30	80	60	40
101	1,1,2-tricloetan	$CHCl_2-CH_2Cl$	518.4	388.8	259.2	648	486	324	864	648	432
102	Tricloetylen	$CHCl=CCl_2$	52.8	39.6	26.4	66	49.5	33	88	66	44
103	Triflobrommetan	CF_3Br	2928	2196	1464	3660	2745	1830	4880	3660	2440
104	Xylen (-o, -p, -m)	$C_6H_4(CH_3)_2$	417.6	313.2	208.8	522	391.5	261	696	522	348
105	Xylidin	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	24	18	12	30	22.5	15	40	30	20
106	Vinylclorua	$CH_2=CHCl$	72	54	36	90	67.5	45	120	90	60
107	Vinyl toluen	$CH_2=CHC_6H_4CH_3$	230.4	172.8	115.2	288	216	144	384	288	192

Chú thích: *Đơn vị: mg/Nm^3.*

Q_1: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải < 5000 m^3/h.

Q_2: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥5000 m^3/h và < 20000 m^3/h.

Q_3: ứng với các nguồn thải có lưu lượng khí thải ≥ 20000 m^3/h.

Công nghệ cấp A: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp có các thiết bị mới, hiện đại, tương đương với trình độ công nghệ hiện thời của thế giới.

Công nghệ cấp B: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động (cấp C) sau khi được đầu tư, cải tiến, nâng cấp thiết bị, công nghệ theo yêu cầu của cơ quan quản lý môi trường để tuân thủ tiêu chuẩn thải, hoặc sau khi phải cải tiến thiết bị, công nghệ theo yêu cầu sản xuất; hoặc là thiết bị cấp A nhưng được vận hành, hoạt động từ sau khi Luật bảo vệ môi trường có hiệu lực đến thời điểm tiêu chuẩn này được công bố.

Công nghệ cấp C: áp dụng cho các cơ sở sản xuất công nghiệp đang hoạt động nhưng được lắp đặt, vận hành từ tháng 01/1994 trở về trước.

K_{CN}: hệ số tính theo trình độ công nghệ.

K_Q: hệ số tính theo quy mô nguồn thải.

K_V: hệ số phân vùng.

Các hệ số này có thể thay đổi tùy theo yêu cầu, mục tiêu kiểm soát ô nhiễm của các cơ quan quản lý môi trường có thẩm quyền (Phụ lục A TCVN 6994:2001).

Phụ lục 14

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VỰC NƯỚC SÔNG DÙNG CHO MỤC ĐÍCH BẢO VỆ THUỶ SINH (TCVN 6984:2001)

Thông số	Q>200 m^3/s			Q = 50 ÷ 200 m^3/s			Q<50 m^3/s		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Mùi, cảm quan	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ
Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	100	100	100	90	80	80	80	80	80
pH	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5
BOD_5(20°C), mg/l	50	45	40	40	35	30	30	20	20
COD, mg/l	100	90	80	80	70	60	60	50	50
As, mg/l	0.1	0.1	0.1	0.08	0.08	0.08	0.05	0.05	0.05
Cd, mg/l	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Pb, mg/l	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Fe, mg/l	5	5	5	4	4	4	3	3	3
CN^-, mg/l	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Dầu mỡ khoáng, mg/l	10	5	5	10	5	5	5	5	5
Dầu mỡ động thực vật, mg/l	20	20	20	20	10	10	10	10	10
Photpho hữu cơ, mg/l	1	1	0.8	0.8	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Photpho tổng, mg/l	10	8	8	6	6	6	5	5	4
Cl^-, mg/l	1000	1000	1000	800	800	800	750	750	750
Chất hoạt động bề mặt, mg/l	10	10	10	5	5	5	5	5	5
Coliform, MPN/100ml	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
PCB, mg/l	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Chú thích:

- *Q: lưu lượng sông, m^3/s*
- *F: thải lượng, m^3/ngày*
- *F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày*
- *F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày*
- *$F_3 \geq$ 5000 m^3/ngày*

Phụ lục 15

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VỰC NƯỚC SÔNG DÙNG CHO MỤC ĐÍCH CẤP NƯỚC SINH HOẠT (TCVN 6980:2001)

Thông số	Q>200 m^3/s			Q = 50 ÷ 200 m^3/s			Q<50 m^3/s		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mùi, cảm quan	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu
Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	40	35	35	30	25	25	20	20	20
BOD_5(20°C), mg/l	70	60	60	60	50	50	50	40	40
COD, mg/l	50	45	45	45	40	40	40	30	30
As, mg/l	0.2	0.2	0.2	0.15	0.15	0.15	0.10	0.05	0.05
Pb, mg/l	0.1	0.1	0.1	0.08	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06
Dầu mỡ khoáng, mg/l	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Dầu mỡ động thực vật, mg/l	20	20	20	10	10	10	5	5	5
Cu, mg/l	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Zn, mg/l	1	1	1	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5
Photpho tổng, mg/l	10	10	10	6	6	6	4	4	4
Cl^-, mg/l	600	600	600	600	600	600	600	600	600
Coliform, MPN/100ml	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000

Chú thích:

Q: lưu lượng sông, m^3/s

F: thải lượng, m^3/ngày

F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày

F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày

$F_3 \geq$ 5000 m^3/ngày

Phụ lục 16

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VÙNG NƯỚC BIỂN VEN BỜ DÙNG CHO MỤC ĐÍCH BẢO VỆ THỦY SINH (TCVN 6986:2001)

Thông số	Mức cho phép		
	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	50	50	50
Mùi, cảm quan	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu
Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	100	80	50
pH	5-9	5-9	5-9
$BOD_5(20^oC)$, mg/l	50	20	10
COD, mg/l	100	80	50
As, mg/l	1	0.5	0.1
Pb, mg/l	1	0.5	0.5
Cr (VI), mg/l	1	0.5	0.1
Cu, mg/l	1	0.5	0.1
Zn, mg/l	2	1	1
Mn, mg/l	5	5	1
Hg, mg/l	0.005	0.001	0.001
N tổng, mg/l	20	15	10
Dầu mỡ khoáng, mg/l	10	5	5
Dầu mỡ động thực vật, mg/l	30	20	10
Photpho hữu cơ, mg/l	0.5	0.2	0.2
Chất hoạt động bề mặt, mg/l	10	5	5
Coliform, MPN/100ml	5000	5000	5000

Chú thích:

- *F: thải lượng, m^3/ngày*
- *F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày*
- *F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày*
- *$F_3 \geq$ 5000 m^3/ngày*

Phụ lục 17

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VÙNG NƯỚC BIỂN VEN BỜ DÙNG CHO MỤC ĐÍCH THỂ THAO VÀ GIẢI TRÍ DƯỚI NƯỚC (TCVN 6986:2001)

Thông số	Mức cho phép		
	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	30	30	30
Mùi, cảm quan	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu
Nhiệt độ ,°C	50	50	50
Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	100	80	60
pH	5.5-8.5	5.5	8.5
BOD_5(20°C), mg/l	50	40	30
COD, mg/l	100	80	50
As, mg/l	1	0.5	0.1
Pb, mg/l	0.5	0.4	0.4
Cr (VI), mg/l	1	0.5	0.1
F^-, mg/l	25	25	15
Hg, mg/l	0.005	0.004	0.004
Sunfua, mg/l	1	0.5	0.5
N tổng, mg/l	20	15	10
Photpho tổng, mg/l	6	5	4
Dầu mỡ khoáng, mg/l	5	5	5
Dầu mỡ động thực vật, mg/l	10	10	10
Chất hoạt động bề mặt, mg/l	10	5	5
Coliform, MPN/100ml	3000	3000	3000

Chú thích:

- *F: thải lượng, m^3/ngày*
- *F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày*
- *F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày*
- *F_3 ≥ 5000 m^3/ngày*

Phụ lục 18

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VỰC NƯỚC HỒ DÙNG CHO MỤC ĐÍCH BẢO VỆ THUỶ SINH (TCVN 6984:2001)

Thông số	V> $100*10^6 m^3$			V= 10- $100*10^6 m^3$			V< $10*10^6 m^3$		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Mùi, cảm quan	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ	nhẹ
Tổng chất rắn lơ lửng, mg/l	100	90	90	80	70	70	70	70	70
pH	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5	6-8.5
BOD_5(20°C), mg/l	50	40	40	40	30	30	30	20	20
COD, mg/l	90	80	80	70	60	60	50	50	50
As, mg/l	0.1	0.07	0.07	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03
Cd, mg/l	0.02	0.015	0.015	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01
Pb, mg/l	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1
Fe, mg/l	5	5	5	4	4	4	3	3	3
CN^-, mg/l	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Dầu mỡ khoáng, mg/l	10	10	10	5	5	5	5	5	5
Dầu mỡ động thực vật, mg/l	10	10	10	7	7	7	5	5	5
Photpho hữu cơ, mg/l	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3
Photpho tổng, mg/l	6	6	6	5	5	5	4	4	4
Cl^-, mg/l	750	750	750	650	600	600	500	500	500
Clo tự do, mg/l	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Chất hoạt động bề mặt, mg/l	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Coliform, MPN/100ml	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000
PCB, mg/l	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01

Chú thích:

- *V: lượng nước hồ, m^3*
- *F: thải lượng, m^3/ngày*
- *F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày*
- *F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày*
- *$F_3 \geq$ 5000 m^3/ngày*

Phụ lục 19

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VỰC NƯỚC HỒ DÙNG CHO MỤC ĐÍCH CẤP NƯỚC SINH HOẠT (TCVN 6981:2001)

Thông số	$V > 100*10^6 m^3$			$V = 10 - 100*10^6 m^3$			$V < 10*10^6 m^3$		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Mùi, cảm quan	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu
BOD_5(20°C), mg/l	30	30	30	20	20	20	15	15	15
COD, mg/l	60	60	60	40	40	40	30	30	30
SS, mg/l	50	50	50	40	40	40	30	20	15
As, mg/l	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Pb, mg/l	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr (III), mg/l	0.2	0.2	0.2	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.1
Dầu mỡ khoáng, mg/l	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Dầu mỡ động thực vật, mg/l	20	20	20	10	10	10	5	5	5
Cu, mg/l	0.4	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
Zn, mg/l	1	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7	0.5	0.5	0.5
Photpho tổng, mg/l	10	8	8	8	6	6	6	4	4
Cl^-, mg/l	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Coliform, MPN/100ml	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000

Chú thích:

- *V: lượng nước hồ, m^3*
- *F: thải lượng, m^3/ngày*
- *F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày*
- *F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày*
- *$F_3 \geq 5000$ m^3/ngày*

Phụ lục 20

GIÁ TRỊ GIỚI HẠN CÁC THÔNG SỐ VÀ NỒNG ĐỘ CHẤT Ô NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI CÔNG NGHIỆP KHI THẢI VÀO VỰC NƯỚC HỒ DÙNG CHO MỤC ĐÍCH THỂ THAO VÀ GIẢI TRÍ DƯỚI NƯỚC (TCVN 6981:2001)

Thông số	V> $100*10^6 m^3$			V= 10- $100*10^6 m^3$			V< $10*10^6 m^3$		
	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3
Màu, Pt-Co ở pH=7	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Mùi, cảm quan	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu	không có mùi khó chịu
BOD_5(20°C), mg/l	50	40	40	30	30	30	30	20	20
COD, mg/l	100	80	80	70	60	60	60	40	40
SS, mg/l	80	80	80	70	70	60	60	50	50
As, mg/l	0.1	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.06
Pb, mg/l	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Cr (VI), mg/l	0.1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06
Photpho tổng, mg/l	8	6	6	6	5	5	5	5	4
Hg, mg/l	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
Cl^-, mg/l	500	500	500	500	500	500	500	500	500
Coliform, MPN/100ml	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000

Chú thích:

- *V: lượng nước hồ, m^3*
- *F: thải lượng, m^3/ngày*
- *F_1 = 50 ÷ 500 m^3/ngày*
- *F_2 = 500 ÷ 5000 m^3/ngày*
- *F_3 ≥ 5000 m^3/ngày*

Phụ lục B

CHƯƠNG TRÌNH TÍNH CHIỀU CAO ỐNG KHÓI THEO MÔ HÌNH BERLIAND

```
PROGRAM ChieuCaoOngKhoi;
USES CRT,Printer;
CONST
  A: Real      = 200;                    { Hang so, Phu thuoc khi hau }
  F_Khi: Real = 1;                  { Hang so, Dac trung cho chat o nhiem dang khi }
  F_Bui: Real = 2.25;               { Hang so, Dac trung cho chat o nhiem dang bui }
VAR
  MK, Y, Mf, V, DeltaT, D, F, m, n, Cf, H, Ho, Hn, Vm, Cm, Xm: Real;
  i,j : Integer;
  Ten, TruongLop, GachNgang, TaiLuong, TheTich, NongDoCf, ChenhLech, VanTocGio,
NongDoMax, BuiKhi, DuongKinh, KetQua, Khoangcach: String[70];
FUNCTION VanToc(V,D: real): Real;                    {van toc khi}
    Begin
      VanToc:= 4*V/(Pi*Sqr(D));
    End;
FUNCTION Mu(coso,somu: real): Real;                  {tinh so mu}
    Begin
      Mu:=exp(somu*ln(coso));
    End;
FUNCTION ChieuCao: Real;                             {chieu cao ong khoi}
    Begin
      ChieuCao:= SQRT(A*Mf*F*m*n/(Cf*Mu(V*DeltaT, 1/3)));
    End;
FUNCTION CMM(H: Real): Real;                         {nong do khoi o nhiem lon nhat}
    Begin
      CMM:= A*Mf*F*m*n/(SQR(H)*Mu((V*DeltaT), 1/3));
    End;
FUNCTION FF(V,D,H,DeltaT: Real): Real;               {nong do khoi o nhiem lon nhat}
    Begin
      ff:= Mu(10, 3) * Sqr(VanToc(V,D)) * D/(Sqr(H)*DeltaT);
    End;
FUNCTION XMM(H1: Real): Real;                        {khoang cach nguy hiem nhat}
    Var f, df: Real;
    Begin                                            {tra do thi}
      Vm:= 0.65 * Mu(V*DeltaT/H1, 1/3);
      {f:= Mu(10, 3) * Sqr(VanToc(V,D)) * D/(Sqr(H1)*DeltaT);}
      f:= FF(V,D,H1,DeltaT);
```

```
        writeln('  Vm=', Vm:10:5);
        writeln('   f=',  f:10:5);
        {df:= (11.5-1.35*Ln(100/f))*Vm;}
        write('nhap df = ');
        readln(df);
        XMM:= df*H1;
    End;
PROCEDURE MN(Var m,n: Real);                          {tim m,n}
    Var f: Extended;
    Begin
      {f:= Mu(10, 3) * Sqr(VanToc(V,D)) * D/(Sqr(H)*DeltaT);}
      f:= FF(V,D,H,DeltaT);
      If f < 100 then m:= sqrt(0.67 + 0.1*Sqrt(f) + 0.34*Mu(f, 1/3))
      Else m:= sqrt(1.47* Mu(f, 1/3));
      Vm:= 0.65 * Mu(V*DeltaT/H, 1/3);
      If Vm > 2 then n:= 1
      Else If Vm <= 0.5 then n:= 4.4*Vm
         Else n:= 0.532*Sqr(Vm) - 2.13*Vm + 3.13;
    End;
PROCEDURE Chuoi;
    Begin
  Ten:='Tinh toan chieu cao ong khoi thai cua cac Nha may cong nghiep';
  Gachngang:=
  '';
  TaiLuong:=  'Tai luong chat o nhiem (Kg/h)                    M = ';
  TheTich:=   'The tich khoi lo can thai ra (m3/h)              V = ';
  NongDoCf:=    'Nong do chat o nhiem cho phep (mg/m3)          Cf = ';
  ChenhLech:= 'Chenh lech nhiet do khoi va khong khi            DeltaT = ';
  DuongKinh:= 'Duong kinh ong khoi (met)                        D = ';
  BuiKhi:=    'Khoi dang Khi.';
  KetQua:=    'Chieu cao cua ong khoi (m)                       H = ';
  VanTocGio:= 'Van toc gio nguy hiem nhat (m/s)                 Vm = ';
  Khoangcach:='khoang cach nong do cuc dai (m)                  Xm = ';
  NongDoMax:= 'Nong do o nhiem cuc dai (mg/m3)                  Cm = ';
    End; {Chuoi}
PROCEDURE Nhap;                                       {nhap so lieu}
    Var
      OK: Boolean;
      BK: Char;
      S : String;
    PROCEDURE chung;
    Begin
       Repeat
```

```
    Chuoi;
    Clrscr;
    LowVideo;
    Write(TaiLuong);
    ReadLn(Mf); Str(Mf:6:6, S); TaiLuong:= TaiLuong+S; Mf:=Mf/3600;
    Write(Thetich);
    ReadLn(V); Str(V:6:6, S); TheTich:= Thetich+S; V:=V/3600;
    If i = 1 then                    {tinh chieu cao ong khoi}
      Begin
          Write(NongDoCf);
          ReadLn(Cf); Str(Cf:6:6, S); NongDoCf:= NongDoCf+S;
          Cf:= Cf/1000;
      End;
    Write(Chenhlech);
    ReadLn(DeltaT);Str(DeltaT:6:6, S); ChenhLech:= ChenhLech+S;
    Write(Duongkinh);
    ReadLn(D); Str(D:6:6, S); Duongkinh:= Duongkinh+S;
    If i = 2 then Begin                {tinh pham vi o nhiem}
                Write('Chieu cao ong khoi H (met) = ');
                ReadLn(Hn);
            End;
    Write('Chat o nhiem co dang Bui hay Khi ? (B/K)   ');
    ReadLn(BK);
    If Upcase(BK) = 'B' then Begin
                        F:= F_Bui;
                        BuiKhi:='chat o nhiem dang Bui.';
                    End
    Else F:= F_Khi;
    HighVideo;
    Write(GachNgang);
    WriteLn;
    LowVideo;
    Write('So lieu tren dung ? (D,S) ');
    ReadLn(BK);
    If Upcase(BK) = 'S' then OK:= False Else OK:= True;
    Until OK;
    HighVideo;
    Write(GachNgang);
End; {Chung}
Begin
    OK:= False;
    Clrscr;
    LowVideo;
```

```
            WriteLn;
            WriteLn('1. Tinh chieu cao ong khoi');
            WriteLn('2. Tinh kha nang gay o nhiem');
            WriteLn;
            Write('Ban chon, (1,2) ');
            ReadLn(i); Clrscr;
            Window(5,11,75,13);
            HighVideo;
        Case i of
    1: Begin
        WriteLn('Tinh chieu cao ong khoi');
        Window(5,13,75,25);
        Chung;
      End;
    2: Begin
        WriteLn('Tinh kha nang gay o nhiem');
        Window(5,13,75,25);
        Chung;
        H:= Hn;
      End;
  End;
End; {Nhap}
PROCEDURE Init;                          {trinh bay man hinh}
Begin
   Window(1,1,80,25); Clrscr;
   Chuoi;
   HighVideo;
   GotoXY(10,3); Write(Ten);
   GotoXY(9,5); Window(5,8,75,10);
   WriteLn('Nhap so lieu cho chuong trinh M, V, Cf, DeltaT, D, F, H... ');
   Write(GachNgang);
   Window(5,11,75,25);
End;{Init}
PROCEDURE InKetQua(ii: Byte);                {Man hinh ket qua}
      Var IOVal: Byte;
        HJ   : Real;
      Begin
         Write(LST,#10);
         If IORESULT <> 0 then Begin
                          WriteLn('May in co loi. Khong in');
                          Exit;
                       End;
         WriteLn(' Printing...');
         Case ii of
```

```
  1: Begin
     WriteLn(LST,#12);
     WriteLn(LST,Ten);
     WriteLn(LST,Gachngang);
     WriteLn(LST,TaiLuong);
     WriteLn(LST,TheTich);
     WriteLn(LST,NongDoCf);
     WriteLn(LST,ChenhLech);
     WriteLn(LST,DuongKinh);
     WriteLn(LST,BuiKhi);
     Writeln(LST,VanTocGio, Vm:8:3);
     WriteLn(LST,KetQua);
    End;
  2: Begin
     If i = 1 then Hj:= H Else Hj:= Hn;
     LowVideo;
     Clrscr;
     WriteLn(TaiLuong);
     WriteLn(TheTich);
     If i = 1 then WriteLn(NongDoCf);
     WriteLn(ChenhLech);
     WriteLn(BuiKhi);
     WriteLn(DuongKinh);
     WriteLn('Chieu cao ong khoi H = ',Hj:3:3);
     WriteLn('Nong do o nhiem cao nhat Cm = ', Cm*1000:10:7,' mg/m3');
     WriteLn('Khoang cach bi o nhiem nang nhat theo chieu gio Xm = ',Xm:3:3,
     ' m');
     WriteLn;
     HighVideo;
    End;
End;
End; {InKetQua}
PROCEDURE TINHTOAN;                    {chieu cao thuc cua ong khoi}
      Procedure Tinh;
      Begin
        Case i of
  1: Begin
     m:=1;
     n:=1;
     Ho:=1;
     H:= ChieuCao;
     While Abs(H - Ho) >= 0.1 do Begin
                          Ho:= H;
```

```
                    MN(m,n);
                    H:= ChieuCao;
                  End;
      Xm:= XMM(H);
      Cm:= CMM(H);
    End;
  2: Begin
      MN(m,n);
      Xm:= XMM(Hn);
      Cm:= CMM(Hn);
      Y:=0;
{       For J:= 1 to 30 do Begin
                  MK:= Dthi2.F(Xm,Y);
                  Writeln(MK);
                  Write('    ');
                  Y:= Y+10;
                End;  }
      ReadLn
    End;
 End;
End;
Var Quit: Char;
  S   : String;
Begin
 Repeat
     Init;
     Nhap;
     Tinh;
     Str(H:3:3, S);
     KetQua:= KetQua + S + ' m.';
     InKetQua(2);
     Write('In ket qua ra may in ? (C/K)');
     ReadLn(Quit);
     If UpCase(Quit) = 'C' then InKetQua(1);
     Write('Thoat khoi chuong trinh ? Go T de thoat.. ');
     ReadLn(Quit);
 Until Upcase(Quit) = 'T';
End;
{------------------------- CHUONG TRINH CHINH ---------------------------}
BEGIN
   TinhToan;
   Repeat Until KeyPressed;
END.
```

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.I.Rodionov, V.N.Klusin, N.X.Torochenikov. *Kỹ thuật bảo vệ môi trường*. NXB Hoá học. Moscow. 1989.
2. *Các quy định pháp luật về môi trường. Tập 1 và 2*. NXB Chính trị quốc gia. Hà Nội. 1995.
3. V.N.Uzov, A.U.Valdberg, B.I.magkov, I.K.Residov. *Xử lý khí thải công nghiệp*. NXB Hoá học. Moscow. 1981.
4. A.M.Grusko. *Các hợp chất hữu cơ độc hại trong khí thải công nghiệp*. NXB Hoá học. Lenigrat. 1986.
5. A.M.Belevixki. *Thiết kế công trình xử lý khí*. NXB Hoá học. Leningrat. 1990.
6. A.I.Tolochko, V.I.philipov, O.V.Philipev. *Xử lý khí thải công nghệ luyện kim đen*. NXB Luyện kim. Moscow. 1982.
7. A.L.Kohl, F.C.Riesenfeld. *Gas purification*. 1967.
8. Lê Trình. *Các phương pháp giám sát ô nhiễm nước và xử lý nước thải*. Đại học Tổng hợp TPHCM. 1989.
9. Lê Trình, Phùng Chí Sỹ, Nguyễn Quốc Bình, Phạm Văn Vĩnh. *Các phương pháp giám sát và xử lý ô nhiễm môi trường*. Ban KHKT tỉnh Cần Thơ. 1992.
10. *Các tiêu chuẩn Nhà nước Việt Nam về môi trường* - Tập 1&2. Hà Nội. 1995.
11. H.C.Perkins, *Air Pollution*. McGrawHill Kogakusha. Ltd. 1974.
12. *Proceedings of Seminars on Water pollution abatement technology in the Pulp and Paper industry*. Ottawa. 1976.
13. Trần Hiếu Nhuệ. *Thoát nước và xử lý nước thải công nghiệp* – tập 1&2. NXB Khoa học kỹ thuật. Hà Nội. 1992.
14. Lâm Minh Triết. *Xử lý nước thải*. Đại học Xây dựng Hà Nội. 1974.
15. Lâm Minh Triết, Trần Hiếu Nhuệ. *Xử lý nước thải*. Đại học Xây dựng Hà Nội. 1978.
16. Nguyễn Ngọc Bích. *Nghiên cứu lựa chọn công nghệ xử lý nước thải ngành chế biến cao su Việt Nam*. Luận án tiến sĩ kỹ thuật. 2003.
17. Phan Minh Tân, Nguyễn Văn Phước, Hoàng Đông Nam, Lương Hồng Đức. *Nghiên cứu công nghệ sản xuất các sản phẩm chất lượng cao từ phế thải kẽm, nhôm*. TPHCM. 2000.
18. Nguyễn Văn Phước cùng cộng sự. *Nghiên cứu sản xuất hỗn hợp chất keo tụ từ bã thải Nhà máy Hoá chất Tân Bình, năng suất 40 tấn/ tháng*. TPHCM. 2003.
19. Nguyễn Văn Phước cùng cộng sự. *Nghiên cứu tận dụng cặn dầu từ quá trình súc rửa tàu dầu*. TPHCM. 1996.
20. Nguyễn Văn Phước cùng đồng sự. *Nghiên cứu tận dụng chất thải rắn công nghiệp tôn mạ kẽm*. TPHCM. 1997.
21. Nguyễn Văn Phước cùng đồng sự. *Nghiên cứu công nghệ xử lý một số chất thải công nghiệp điển hình: chất thải rắn bùn đỏ của nhà máy hoá chất, bùn xi mạ, cặn dầu từ quá trình vận chuyển, lưu trữ xăng dầu, dầu nhờn thải*. TPHCM. 1999.
22. Nguyễn Văn Phước cùng cộng sự. *Nghiên cứu hiện trạng ô nhiễm và giải pháp xử lý nước thải cho làng nghề tinh bột Hoài Hảo - Bình Định*.
23. Nguyễn Văn Phước, Lê Thị Hồng Trân, Đặng Vũ Bích Hạnh. *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước rác Đông Thạnh (sinh học hiếu khí, hoá lý, hoá học kết hợp hoá lý)*. TPHCM. 2001.
24. Nguyễn Văn Phước cùng cộng sự. *Nghiên cứu công nghệ xử lý nước rác mới*. TPHCM. 2001.
25. Nguyễn Văn Phước cùng cộng sự. *Đánh giá hiện trạng, đề xuất phương án giảm thiểu và xử lý ô nhiễm cho làng nghề Long Kiên, phường Long Toàn, Bà Rịa Vũng Tàu*. Bà Rịa Vũng Tàu. 2001.

MỤC LỤC

Phần C: XỬ LÝ CHẤT THẢI RẮN CÔNG NGHIỆP

GIÁO TRÌNH
KỸ THUẬT XỬ LÝ CHẤT THẢI CÔNG NGHIỆP

Chịu trách nhiệm xuất bản :
BÙI HỮU HẠNH

Biên tập : NGUYỄN MINH KHÔI
Chế bản : LÊ THỊ HƯƠNG
Sửa bản in : NGUYỄN MINH KHÔI
Bìa : NGUYỄN HỮU TÙNG

In 500 cuốn khổ 19 × 27cm, tại Xưởng in Nhà xuất bản Xây dựng. Giấy chấp nhận đăng ký kế hoạch xuất bản số 685-2006/CXB/10-52/XD ngày 05/9/2006. In xong nộp lưu chiểu tháng 11-2006.

6X - 6X9
XD- 2006 685 - 2006

Giá : 63.000đ