



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002327

(51) **C02F 1/32; C02F 1/72; C02F 1/42**
2019.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00074

(22) 26/02/2020

(67) 1-2018-03381

(45) 25/06/2020 387

(43) 25/10/2018 367A

(73) **VIỆN CÔNG NGHỆ MỚI/VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ (VN)**
Số 17 Hoàng Sâm, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Văn Huồng (VN); Nguyễn Văn Hoàng (VN); Tô Văn Thiệp (VN); Nguyễn Mạnh Khải (VN).

(54) **QUY TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI TỪ DÂY CHUYỀN SẢN XUẤT THUỐC GỌI NỖ
DIAZODINITROPHENOL (DDNP)**

(57) Sáng chế đề cập đến quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nỏ diazodinitrophenol (DDNP) theo sáng chế bao gồm các bước:

(i) Khử diazo;

(ii) Oxy hóa UV - Fenton;

(iii) Kết tủa và loại bỏ các kim loại nặng; và

(iv) Xử lý bằng phương pháp cơ học.

Quy trình theo sáng chế được thực hiện theo giải pháp kết hợp sắt nano hóa trị 0 và UV - Fenton. Quy trình theo sáng chế vận hành đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao và nước thải sau quá trình xử lý các thông số đều đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực xử lý nước thải. Cụ thể, sáng chế đề cập tới quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP).

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các hợp chất phenol nói chung và dẫn xuất nitro của chúng nói riêng, là các hợp chất hữu cơ bền vững, có độc tính cao với môi trường, đang được nhiều nhà khoa học ở trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Các hợp chất phenol thường có trong nước thải một số ngành công nghiệp như lọc hóa dầu, sản xuất bột giấy, sản xuất phân bón, thuốc bảo vệ thực vật, thuốc nhuộm và các dây chuyền sản xuất vật liệu nổ tại các cơ sở sản xuất quốc phòng (Nguyễn Văn Chất, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Văn Đạt, Sự phân hủy quang xúc tác TNR trong huyền phù TiO_2 , Tạp chí Hóa học (ISSN 0866-7144), T.48, 72-78, 2010). Một trong các đối tượng được quan tâm nghiên cứu là diazodinitrophenol có trong nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc nổ trên nền axit picric. Diazodinitrophenol (DDNP) là chất gọi nổ được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực quân sự và dân sự. DDNP có đặc điểm chung giống với các hợp chất phenol là khó phân hủy trong môi trường, có độc tính cao và cần phải có các biện pháp xử lý triệt để.

Để chuyển hóa phenol và các dẫn xuất có độc tính cao với môi trường bị nhiễm trong nguồn nước, người ta đã thử nghiệm ứng dụng một số phương pháp như ozon hóa, điện phân và phân hủy sinh học. Đã có nhiều công trình ứng dụng các giải pháp công nghệ khác nhau để xử lý nguồn nước bị nhiễm phenol và một số dẫn xuất nitro của nó. Các tác nhân chính dùng để xử lý các hợp chất phenol, nitrophenol đã được thử nghiệm là ozon, clo hoạt hóa, điện hóa, Fenton, các tác nhân oxy hóa tiên tiến trong đó có thành phần là sắt hóa trị 0, oxy không khí.

Việc nghiên cứu xử lý DDNP có trong nước thải của các cơ sở sản xuất quốc phòng bằng các phương pháp kết hợp sắt nano hóa trị không và phương pháp oxy hóa tiên tiến như quang Fenton có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao. Kết quả nghiên cứu sẽ giúp cho việc đánh giá, lựa chọn chính xác và phát triển ứng dụng nhanh các giải pháp công nghệ mới hiệu quả cao để khử độc cho môi trường nước bị nhiễm các hợp chất phenol độc hại tại các nhà máy quốc phòng nhằm cải thiện môi trường.

V.Kavitha, K. Palanivelu, (2005) đã nghiên cứu về sự phân hủy các hợp chất nitrophenol bằng quá trình Fenton không có tác nhân ánh sáng (non photo Fenton processes - Non PFP) và quá trình Fenton có tác nhân ánh sáng (photo-Fenton processes - PFP). Trong công trình này đã xem xét động học quá trình phân hủy 5 hợp chất nitrophenol là 2-,4-nitrophenol (2-NP và 4-NP), 2,4-dinitrophenol (DNP), 2,4,6-trinitrophenol (TNP) bằng quá trình Non -PFP và PFP. Kết quả cho thấy sử dụng các quá trình Fenton đều cho phép phân hủy nhanh các hợp chất NPs và đặc biệt là quá trình quang Fenton (PFP) cho phép vừa phân hủy nhanh vừa khoáng hóa nhanh các hợp chất NPs đã khảo sát. Tốc độ của quá trình PFP cao hơn 3-4 lần so với quá trình Non -PFP. Tuy nhiên, trong công trình này chưa xem xét khả năng sử dụng các quá trình Fenton để phân hủy các hợp chất NPs có tính nổ như 3-hydroxy-2,4,6-trinitrophenol (3-OH-TNP hay còn có tên gọi khác là axit styphnic, TNR) và DDNP. Trong công trình này cũng chưa đề cập đến việc xây dựng quy trình công nghệ có khả năng ứng dụng để xử lý cụ thể từng hợp chất NPs hoặc hỗn hợp của chúng.

M.J.Liou, M.C.Lu, (2007) đã xem xét đặc điểm động học quá trình phân hủy một số loại thuốc nổ nhóm nitro thơm như 2,4,6-trinitrophenol (TNP), ammonium picrat (AP), 2,4-dinitrotoluen (DNT) and 2,4,6-trinitrotoluen (TNT) bằng tác nhân Fenton. Các tác giả đã chứng minh rằng tốc độ oxy hóa các thuốc nổ nitro thơm bằng quá trình Fenton giảm dần theo dãy DNT > TNP > AP > TNT. Tuy nhiên, các kết quả thử nghiệm đối với nước thải sản xuất DDNP chỉ giảm COD xuống khoảng 66% (COD còn lại khoảng 470mg/l) và chưa loại bỏ hết màu của nước thải (Jia BJ., và cộng sự,

2010). Do đó, nước thải sau xử lý chưa đạt tiêu chuẩn xả thải cần phải có các giải pháp xử lý tăng cường.

Oxy hóa bằng nước ở trạng thái siêu tới hạn (Ni L., 2009; Yany ZW, Liu YC, 2008), phương pháp này được thực hiện ở nhiệt độ khoảng 600°C và áp suất 24Mpa. Nước siêu tới hạn sẽ hòa tan tốt các chất hữu cơ và oxy, phản ứng giữa chúng không bị giới hạn bởi phân cách pha. Phương pháp này có hiệu quả cao (loại bỏ 99% COD và 100% màu), không gây ô nhiễm thứ cấp. Tuy nhiên, công nghệ này đòi hỏi thiết bị phức tạp và khó áp dụng ở quy mô lớn.

Phương pháp xúc tác điện hóa (Fan RG và cộng sự, 2011): Theo phương pháp này, các thành phần trong nước thải DDNP bị oxy hóa thành CO₂ và các hợp chất đơn giản nhờ các gốc tự do sinh ra trong quá trình điện phân, điện cực được chế tạo bằng vật liệu đặc biệt (BDD), dạng màng kim cương. Do đó, trong quá trình xử lý các điện cực không bị ăn mòn và không tạo ra bùn trên anod. Phương pháp này có hiệu quả xử lý cao, ít bị ảnh hưởng bởi độ đục của dung dịch. Tuy nhiên chi phí chế tạo điện cực khá tốn kém, đồng thời quá trình xử lý phải bổ sung một lượng muối khá lớn (1.000mg/l), cần phải pha loãng trước khi thải.

Phương pháp vi điện phân hay còn gọi là nội điện phân: Đây là quá trình vật lý và hóa học để xử lý nước thải, sử dụng nguyên tắc phản ứng của pin galvanic Fe/C, oxy hóa và khử điện hóa kết hợp quá trình keo tụ, sa lắng. Phương pháp này có ưu điểm là thiết bị đơn giản, chi phí thấp, khoảng ứng dụng rộng, hiệu quả khử COD có thể lên đến 85%, sulfua trên 90% và giảm đáng kể màu, cải thiện khả năng phân hủy sinh học (Ai HN., và cộng sự, 2010). Tuy nhiên, đây là quá trình xử lý không triệt để, các thành phần nitro chủ yếu bị khử thành các hợp chất amin nên làm giảm màu của nước thải.

Phương pháp kết hợp kim loại hóa trị 0 và Fenton: Theo phương pháp này, trước tiên nước thải sẽ được điều chỉnh về pH thích hợp sau đó phản ứng với sắt hóa trị 0

hoặc tổ hợp kim loại hóa trị 0 như Fe/Cu để khử các hợp chất nitro, azo thành các amin (các hợp chất dễ phân hủy hơn và giảm độ màu) đồng thời hấp phụ và đồng kết tủa một số thành phần khác có trong nước thải như: chất hoạt động bề mặt, sulfua,... Sau đó, nước thải được xử lý bằng phương pháp Fenton. Trong điều kiện tối ưu có thể xử lý 100% DDNP, 87% COD và trên 99,9% màu (Yue Yuan., và cộng sự, 2016). Đây là phương pháp xử lý khá hiệu quả nước thải sản xuất DDNP, đặc biệt là ở nồng độ cao, cải thiện đáng kể khả năng phân hủy sinh học của nước thải. Tuy nhiên, các kết quả thử nghiệm chưa đề cập đến khả năng xử lý các thành phần khác trong nước thải như nitrit, sulfua và các sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất cũng như các sản phẩm của quá trình phân hủy.

Cho đến nay, ở trong nước đã có nhiều đề tài, nhiệm vụ khoa học công nghệ các cấp đã được thực hiện và một số công trình nghiên cứu đã được công bố về khả năng sử dụng các giải pháp công nghệ khác nhau để xử lý các nguồn nước thải bị nhiễm các hóa chất độc hại khó phân hủy, trong đó có các loại thuốc nhuộm, các thuốc bảo vệ thực vật và một số hợp chất là thành phần thuốc phóng thuốc nổ, theo các hướng sau:

(i) Phương pháp hấp thụ bằng than hoạt tính

Trong hướng nghiên cứu này các tác giả đã nghiên cứu và làm sáng tỏ đặc điểm động học quá trình hấp phụ từ pha lỏng lên than hoạt tính của các dẫn xuất nitro của toluen, phenol và một số hợp chất nitramin có tính nổ; trên cơ sở đó đã đề xuất mô hình tính toán các thông số công nghệ của quy trình xử lý nước thải bị nhiễm các loại thuốc nổ trên bằng phương pháp hấp phụ. Ưu điểm nổi bật của giải pháp này là có khả năng tách được nhanh và định lượng các chất ô nhiễm từ nước thải, và nhờ đó công nghệ này trong thời gian qua đã đang được áp dụng tại các dây chuyền sản xuất thuốc nổ TNT và AD1 tại các nhà máy quốc phòng như: Z131, Z121, Z115, Z113, v.v., dưới dạng các dây chuyền thiết bị xử lý nước thải. Hạn chế của giải pháp này là phải sử dụng vật liệu hấp phụ đắt tiền và quá trình xử lý nước thải sẽ tạo ra chất thải rắn nguy

hại (thí dụ, than hoạt tính đã sử dụng bị nhiễm thuốc nổ) và chất thải này cần phải được tiếp tục xử lý bằng giải pháp công nghệ riêng.

(ii) Phương pháp điện hóa

Đây là hướng nghiên cứu cũng đã đạt được một số kết quả về mặt lý thuyết và thực tiễn được thể hiện dưới dạng các luận án Tiến sĩ hóa học, luận văn Thạc sĩ, các bài báo được công bố trên các Tạp chí chuyên ngành, các báo cáo tại Hội nghị khoa học chuyên ngành, hay các kết quả đề tài khoa học công nghệ các cấp và cả kết quả dưới dạng các pilot xử lý nước thải nhiễm thuốc nổ được triển khai ở cơ sở sản xuất quốc phòng. Giải pháp điện hóa chủ yếu là điện phân trong điều kiện có sử dụng các điện cực rắn trơ được phủ lớp oxit kim loại quý hiếm TiO_2 , RuO_2 , IrO_2 . Kết quả thử nghiệm cho thấy bằng phương pháp điện phân có thể phân hủy nhanh một số hợp chất phenol, nitrophenol trong đó có 3-OH-2,4,6-TNP (hay TNR), hoặc 2,4,6-TNP và phương pháp này đã được triển khai áp dụng tại một cơ sở sản xuất vật liệu nổ của Tổng cục CNQP. Tuy nhiên, công nghệ xử lý loại nước thải này hiện cần đổi mới hoặc thay thế vì các khó khăn liên quan đến thiết bị và hiệu quả công nghệ. Các loại điện cực kể trên rất khó kiếm và đắt tiền. Khả năng khoáng hóa TNR bằng điện phân không cao, tốc độ điện phân trong môi trường axit cũng không cao. Ngoài ra, các kết quả khảo sát cũng chỉ ra một số hạn chế khác của phương pháp điện phân như: phân hủy chậm phần lớn các hợp chất là dẫn xuất nitro của toluen và phenol như: DNT, TNT, DNP, đồng thời cũng phân hủy rất chậm các hợp chất ester nitrat trong đó có NG. Đặc biệt hiệu quả phân hủy các hợp chất nitramin như RDX, HMX bằng phương pháp điện phân đều rất thấp. Chính vì vậy bằng phương pháp này khó thực hiện được việc phân hủy và khoáng hóa nhanh hỗn hợp các loại thuốc nổ. Giải pháp này hiện đang được áp dụng để xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ styprnat chỉ tại nhà máy Z121/TCCNQP.

(iii) Phương pháp nội điện phân kết hợp A2O:

Phương pháp này đã được tác giả Vũ Duy Nhân nghiên cứu và áp dụng thử nghiệm với quy mô pilot tại dây chuyền sản xuất thuốc nổ AD1, các kết quả công bố cho thấy giải pháp này có khả năng khử màu và xử lý khá tốt các hợp chất nitro vòng thơm như: TNT, DNT, MNT, amoni, nitrit, v.v..Tuy nhiên, tác giả chưa đề cập đến các đối tượng nitro phenol, đặc biệt là các thành phần có trong nước thải từ dây chuyền sản xuất DDNP.

(iv) Phương pháp sử dụng sắt nano hóa trị 0:

Phương pháp sử dụng sắt nano hóa trị 0 để xử lý nước thải nước thải đã được nghiên cứu trong nhiệm vụ “Ứng dụng sử dụng vật liệu tổng hợp nano kim loại hóa trị 0 trên nền vật liệu nano sắt trong xử lý nước thải” của tác giả Thiều Quốc Hân và cộng sự. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc sử dụng sắt nano hóa trị 0 để khử nitrat, nitrit, khử crom (VI), khử asen; khử hydrocacbon clo hóa, các hóa chất dệt nhuộm, v.v., đem lại hiệu quả tương đối cao và kết quả của nhiệm vụ đã được áp dụng để xử lý nước thải Khu công nghiệp Thạch Thất – Quốc Oai, nước thải sau quá trình xử lý đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường. Tuy nhiên, công nghệ này chưa được nghiên cứu thử nghiệm và đánh giá hiệu quả trên các đối tượng là thành phần thuốc phóng thuốc nổ, đặc biệt là nước thải sản xuất DDNP.

(v) Phương pháp áp dụng tác nhân Fenton và các tác nhân oxy hóa khác

Đã có một số đề tài, nhiệm vụ Khoa học công nghệ các cấp đã được thực hiện và một số công trình nghiên cứu đã được công bố về khả năng sử dụng phương pháp Fenton, chủ yếu là Fenton cổ điển (CFP) để xử lý một số nguồn nước thải bị nhiễm các hóa chất độc hại khó phân hủy trong đó có nước thải làng nghề bị nhiễm các loại thuốc nhuộm (đề tài do Viện Hóa học Môi trường Quân sự, Bộ Tư lệnh Hóa học chủ trì), nước thải bị nhiễm một số loại thuốc bảo vệ thực vật và một số hợp chất thơm khác (công trình của một số tác giả trong và ngoài quân đội). Tuy nhiên, các công trình nghiên cứu có tính chất tổng thể và chuyên sâu về công nghệ xử lý nguồn nước

thải công nghiệp bị nhiễm các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân hủy thuộc nhóm các hợp chất nitrophenol, nitrotoluen, nitramin bằng quá trình Fenton (đặc biệt là quang Fenton) được công bố rất hạn chế. Nhóm cán bộ đề xuất đề tài này và các cộng tác viên là một trong các tập thể có nhiều công bố liên quan đến hướng nghiên cứu thử nghiệm, ứng dụng các quá trình Fenton và các quá trình oxy hóa nâng cao khác cho mục đích xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy trong nước thải công nghiệp quốc phòng.

Kết quả nghiên cứu của nhóm cán bộ đề xuất đề tài và các cộng tác viên theo hướng này đã cho thấy bằng phương pháp sử dụng ozon, tia cực tím (UV), phản ứng quang xúc tác trong các hệ xúc tác như TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, có thể phân hủy nhanh một số hóa chất độc hại nhiễm trong nước như các hợp chất phenol, nitrophenol, TNT, 3-OH-2,4,6-TNP (TNR) và một số thành phần thuốc phóng như DPA, Centralit. Bằng tác động của hệ xúc tác $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ còn có thể thực hiện việc khoáng hóa các hóa chất độc hại trên. Các tác giả đã nghiên cứu đặc điểm động học, cơ chế quá trình quang xúc tác phân hủy TNT, 3-OH-2,4,6-TNP, quá trình oxy hóa phân hủy 3-OH-2,4,6-TNP bằng hệ xúc tác chứa kim loại hóa trị (o). Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu đã đề xuất mô hình hệ thống thiết bị và quy trình xử lý nguồn nước nhiễm 3-OH-2,4,6-TNP (TNR), TNT bằng hệ xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Tuy nhiên, cho đến nay chưa có công trình nào được triển khai áp dụng trong thực tiễn ở các cơ sở sản xuất quốc phòng.

Hạn chế của công nghệ sử dụng tác nhân ozon trong xử lý nguồn nước bị nhiễm các loại thuốc nổ là bằng tác nhân này không có khả năng phân hủy nhanh các hợp chất nitrotoluen và đặc biệt là không phân hủy được các thuốc nổ dạng este nitrat (thí dụ như NG) do vậy rất khó sử dụng cho mục đích khử độc cho nguồn nước bị nhiễm đồng thời các loại thuốc nổ. Còn giải pháp công nghệ sử dụng hệ xúc tác quang $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ cũng bị hạn chế là hiệu suất và tốc độ phân hủy nhiều loại chất nổ thấp hơn so với khi sử dụng tác nhân Fenton. Ngoài ra còn có một số khó khăn về công

nghe liên quan đến việc phải sử dụng chất xúc tác dạng nano TiO_2 trong quá trình xử lý. Hiện tại chưa có công bố nào cho thấy bằng các tác nhân ozon hay các hệ xúc tác quang hóa có chứa nano TiO_2 có thể xử lý hiệu quả hỗn hợp các loại thuốc nổ nhóm nitrophenol, nitrotoluen, nitramin và nitrat este.

Vấn đề xử lý DDNP bằng phương pháp fenton cũng đã được tác giả Đỗ Bình Minh đề cập đến trong nghiên cứu về xử lý các hợp chất nitrophenol. Kết quả công bố cho thấy bằng phương pháp fenton có khả năng xử lý được DDNP, đặc biệt là khi có bức xạ UV, hiệu suất chuyển hóa DDNP có thể đạt trên 97%, sau 60 phút xử lý, với nồng độ DDNP ban đầu là 120mg/l. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu mới chỉ được thực hiện trên mẫu tự pha DDNP trong nước, với nồng độ thấp hơn nhiều so với mẫu thực tế (khoảng 600-800mg/l) và chưa quan tâm đến các thành phần khác có trong nước thải thực tế (hợp chất azo, nitro, phenol, sulfua, nitrit, màu, v.v.). Mặt khác, cũng chưa quan tâm đến các sản phẩm sau quá trình xử lý, do đó chưa đủ điều kiện để ứng dụng thực tế.

Chính vì vậy, mục đích của sáng chế là đưa ra được quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) với quy trình vận hành đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao. Đây là việc làm có ý nghĩa thiết thực, góp phần xử lý nước thải trong ngành đặc thù quốc phòng.

Bản chất của sáng chế

Để khắc phục các nhược điểm và đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) bằng giải pháp kết hợp sắt nano hóa trị 0 và UV – Fenton.

Quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) theo sáng chế bao gồm các bước:

(i) Khử diazo;

- (ii) Oxy hóa UV – Fenton;
- (iii) Kết tủa và loại bỏ các kim loại nặng; và
- (iv) Xử lý bằng phương pháp cơ học.

Mô tả chi tiết sáng chế

Nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) được thu từ phân xưởng sản xuất (dưới đây được gọi tắt là nước thải sản xuất DDNP) sẽ được thu gom để đưa vào xử lý theo quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) theo sáng chế. Trong đó, từng bước của quy trình được thực hiện chi tiết như sau.

(i) Khử diazo:

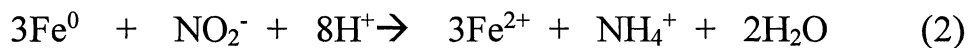
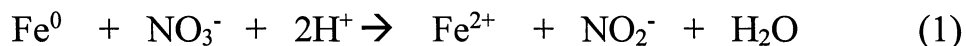
Nước thải sản xuất DDNP sau khi hủy tính nổ được đưa về bể gom thực hiện lắng cặn trong quá trình sản xuất trong bể chứa. Việc thực hiện lắng cặn này có thể được thực hiện, trong thời gian 20 phút, làm giảm lượng cặn có trọng lượng lớn, thu được nước thải sau lắng cặn.

Nước thải sau lắng cặn được điều chỉnh độ pH xuống khoảng từ 7-8 bằng NaOH 30%. Việc giảm độ pH xuống 7 – 8 giúp tạo môi trường thuận lợi cho các phản ứng khử nitrat, hợp chất clo vòng thơm, các hợp chất mang màu của sắt nano hóa trị 0.

Sau khi điều chỉnh độ pH, tiếp tục bổ sung nano sắt hóa trị 0 với nồng độ 1,0 ppm sau đó tiến hành sục khí trong thời gian 60 phút. Quá trình bổ sung sắt nano hóa trị 0 vào sẽ diễn ra các phản ứng:

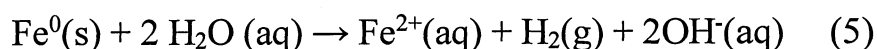
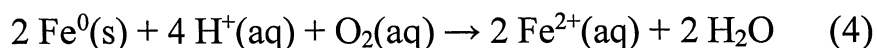
- Cơ chế khử nitrat của sắt nano hóa trị 0:

Trong phản ứng khử nitrat, sắt chính là chất cho điện tử. Nitrat sẽ nhận e, chuyển thành dạng nitrit và sau đó nitrit sẽ tiếp tục bị khử thành amoni, amoni sẽ là sản phẩm cuối cùng của quá trình khử nitrat.



Những nghiên cứu về quá trình khử nitrat của vật liệu sắt nano đều cho thấy sản phẩm cuối cùng của phản ứng là amoni, một lượng nhỏ nitơ và không phát hiện thấy nitrit.

- Phương trình phản ứng của quá trình xử lý DDNP bằng nano sắt hóa trị 0 diễn ra như sau:



Quá trình xử lý DDNP trong môi trường trung tính



Các chất hợp chất nitro, azo, v.v., có trong nước thải sản xuất DDNP sẽ được phân hủy thành các hợp chất amin, là các hợp chất dễ phân hủy hơn và qua đó làm giảm độ màu của nước thải. Đồng thời, một số thành phần khác trong nước thải như hợp chất sulfua và chất hoạt động bề mặt cũng được hấp phụ và đồng kết tủa.

Sau đó, nước thải tiếp tục được điều chỉnh độ pH xuống môi trường axit (độ pH=3-4) bằng dung dịch H_2SO_4 20% tạo môi trường thuận lợi để thực hiện quá trình UV-Fenton, thu được nước thải đã khử diazo.

(ii) Oxy hóa UV – Fenton:

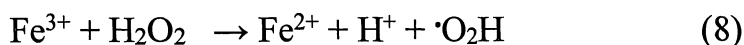
Trong bước này, nước thải đã khử diazo tiếp tục được bổ sung H_2O_2 và $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 20$. Quá trình xử lý tiếp dựa trên quá trình oxy hóa của Fenton hoặc UV – Fenton để xử lý các hợp chất hữu cơ và độ màu. Nước thải được oxy hóa nâng cao bằng các tác nhân Fenton hoặc UV – Fenton để phân hủy các hợp chất ô nhiễm cơ bản đều sử dụng tác nhân oxy hóa dựa trên cơ sở gốc $\cdot\text{OH}$. Cơ chế hình thành gốc $\cdot\text{OH}$ có thể tóm tắt như sau:

Trong hệ phản ứng Fenton, sự sản sinh ra gốc $\cdot\text{OH}$ theo cơ chế xúc tác của Fe^{2+} như sau:

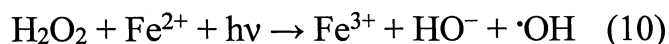
Đầu tiên xảy ra phản ứng tạo gốc $\cdot\text{OH}$:



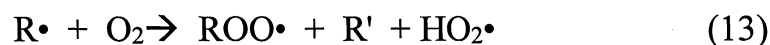
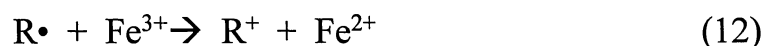
Sau đó xảy ra phản ứng phục hồi Fe^{2+} :

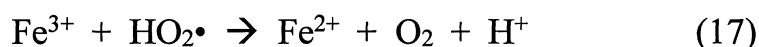
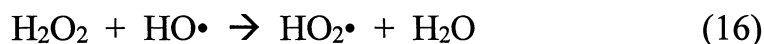
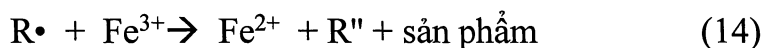


Khi có thêm tác nhân ánh sáng thì gốc $\cdot\text{OH}$ còn được tạo thành do sự tương tác của chùm tia UV với H_2O_2 :



Gốc $\cdot\text{OH}$ sinh ra từ phản ứng trên có thể tác dụng với một loạt các hợp chất hữu cơ (RH). Cơ chế phân hủy các hợp chất hữu cơ RH bằng $\cdot\text{OH}$ trong phản ứng Fenton và sự tái sinh xúc tác Fe^{2+} sẽ xảy ra theo phương trình sau:





Nước thải đã khử diazo được chiếu tia UV bước sóng 185 nm với công suất 150 w trong thời gian 1,5-2 giờ, đồng thời sục khí với lưu lượng sục khí 1,4 m³/giờ làm quá trình tiếp xúc của nước thải với đèn UV.

Sau thời gian nghiên cứu, các tác giả sáng chế đã nhận thấy tia UV ở bước sóng 185 nm cho hiệu quả xử lý tốt nhất. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở các bước sóng 313nm và bức sóng 254 nm cho hiệu suất và tốc độ xử lý thấp hơn so với ở bước sóng 185 nm với công suất 150 w. Việc sục khí giúp khuấy trộn lượng nước thải diazo, giúp cho đạt được hiệu quả xử lý tốt nhất.

Sau khi kết thúc bước này, thu được nước thải đã oxy hóa.

(iii) Kết tủa loại bỏ các kim loại nặng và chất rắn lơ lửng:

Bơm dung dịch NaOH 20% vào nước thải đã oxy hóa để điều chỉnh độ pH lên đến khoảng 7 – 8 kết hợp sục khí để cung cấp oxy tăng quá trình oxy hóa của Fe²⁺ còn dư thành Fe³⁺ ở dạng kết tủa, đồng thời quá trình sục khí sẽ đuổi được lượng H₂O₂ còn dư trong quá trình phản ứng, làm tăng quá trình lắng. Ở giá trị độ pH này, Fe³⁺ trong nước thải đã oxy hóa sẽ kết tủa dưới dạng hydroxit và được tách ra khỏi nước thải.

(iv) Xử lý bằng phương pháp cơ học:

Nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng được đưa sang bể lắng lamen. Dùng phèn (PAC) (hóa chất trợ lắng) làm tăng tốc độ lắng, thời gian nước thải ở bể lắng từ

20-25 phút. Ở đây toàn bộ lượng cặn có kính thước lớn sẽ được loại bỏ. Phần dung dịch nước phía trên được đưa qua bể lọc.

Lọc dung dịch nước sau bể lắng lamen bằng cột lọc chứa cát thạch anh và than hoạt tính hoặc vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt. Vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt có thể sử dụng vật liệu hấp phụ được chế tạo từ bùn đỏ Tây Nguyên.

Sau khi đi qua cột lọc, thu được nước thải sau quá trình xử lý. Nước thải sau quá trình xử lý có các thông số đều đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường (QCVN 40:2011/BTNMT, cột B).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Áp dụng quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) vào xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) của Nhà máy Z121.

Nước thải sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) của Nhà máy Z121 sau khi hủy tính nổ được đưa về bể gom thực hiện lắng cặn trong thời gian 20 phút trong bể chứa, thu được nước thải sau lắng cặn.

Nước thải sau lắng cặn được điều chỉnh độ pH xuống khoảng từ 7-8 bằng NaOH 30%. Sau khi điều chỉnh độ pH, tiếp tục bổ sung nano sắt hóa trị 0 với nồng độ 1,0 ppm sau đó tiến hành sục khí trong thời gian 60 phút.

Sau đó, nước thải tiếp tục được điều chỉnh độ pH xuống môi trường axit, độ pH=3-4 bằng dung dịch H₂SO₄ 20% tạo môi trường thuận lợi để thực hiện quá trình UV – Fenton, thu được nước thải đã khử diazo.

Trong bước này, nước thải đã khử diazo tiếp tục được bổ sung H₂O₂ và FeSO₄.7 H₂O với tỷ lệ H₂O₂/Fe²⁺ = 20.

Quá trình xử lý tiếp dựa trên quá trình oxy hóa của UV – Fenton để xử lý các hợp chất hữu cơ và độ màu.

Nước thải đã khử diazo được chiếu tia UV bằng đèn UV ở điều kiện bước sóng 185 nm với công suất 150 w trong thời gian 1,5-2 giờ, đồng thời sục khí với lưu lượng sục khí 1,4 m³/giờ. Sau khi kết thúc bước này, thu được nước thải đã oxy hóa.

Bơm dung dịch NaOH 20% vào nước thải đã oxy hóa để điều chỉnh độ pH lên đến khoảng 7 – 8 kết hợp sục khí để kết tủa kim loại nặng.

Nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng được đưa sang bể lắng lamen. Dùng phèn PAC làm hóa chất trợ lắng, thời gian nước thải ở bể lắng là khoảng 20 - 25 phút. Ở đây toàn bộ lượng cặn có kích thước lớn sẽ được loại bỏ. Phần dung dịch nước phía trên được đưa qua bể lọc.

Lọc dung dịch nước sau bể lắng lamen bằng cột lọc chứa cát thạch anh và than hoạt tính.

Sau khi đi qua cột lọc, thu được nước thải sau quá trình xử lý. Nước thải sau quá trình xử lý đã được tiến hành lấy mẫu và gửi phân tích tại 02 đơn vị độc lập theo yêu cầu của Nhà máy Z121. Quá trình lấy mẫu có sự giám sát và chứng kiến của cán bộ phụ trách môi trường, Phòng An toàn, Nhà máy Z121. Kết quả phân tích các chỉ tiêu trong nước thải trước và sau xử lý được dẫn ra trên Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích của các đơn vị độc lập đối với nước thải sau hệ thống xử lý tại Nhà máy Z121 (đối với nước thải dây chuyền sản xuất Diazo dinitrophenol)

TT	Thông số	Đơn vị	Kết quả			QCVN 40:2011/BTNMT	
			NT1	NT2	NT3	A	B

1	pH	--	12,5	7,45	7,32	6-9	5 đến 9
2	Độ Màu	Pt/Co	6.800	25	25	50	150
3	COD	mg/l	2.280	76,2	78,2	75	150
4	BOD ₅ ²⁰	mg/l	270	23,9	27,1	30	50
5	DDNP	mg/l	510	0,46	0,44	0,5*	0,5*
6	TSS	mg/l	231	25	25	50	100
7	Asen (As)	mg/l	0,018	0,016	0,015	0,05	0,1
8	Thủy ngân (Hg)	mg/l	0,002	0,003	0,003	0,005	0,01
9	Chì (Pb)	mg/l	0,45	0,31	0,34	0,1	0,5
10	Cadimi (Cd)	mg/l	0,0002	0,0001	0,0002	0,05	0,1
11	Com (VI)	mg/l	0,0006	0,0006	0,0005	0,05	0,1
12	Crom (III)	mg/l	0,0002	0,0002	0,0002	0,2	1
13	Đồng (Cu)	mg/l	0,031	0,018	0,016	2	2
14	Kẽm (Zn)	mg/l	0,027	0,016	0,015	3	3
15	Niken (Ni)	mg/l	0,042	0,036	0,023	0,2	0,5
16	Mangan (Mn)	mg/l	0,072	0,041	0,032	0,5	1
17	Sắt (Fe)	mg/l	0,156	0,143	0,121	1	5

18	Tổng xianua	mg/l	0,058	0,032	0,034	0,07	0,1
19	Tổng phenol	mg/l	191,0	0,43	0,26	0,2	0,5
20	Sulfua	mg/l	17,98	0,43	0,32	0,2	0,5
21	Tổng nitơ (tính theo N)	mg/l	51,3	20,17	19,32	20	40
22	Tổng phốt pho (tính theo P)	mg/l	5,65	1,09	1,22	4	6
23	Coliform	VK/100 ml	KPHĐ	KPHĐ	KPHĐ	3000	5000
24	Nitrit (tính theo N)	mg/l	1,895	0,045	0,046	-	--

Ghi chú: * Tiêu chuẩn Trung Quốc; QCVN 40:2011/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp; Giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm $C_{max} = C_x K_q K_f$ với $K_q = 0,9$ và $K_f = 1,1$; NT1: Nước thải trước xử lý tại dây chuyền sản xuất Diazo dinitrophenol của Nhà máy Z121; NT2: Nước thải sau hệ thống xử lý, gửi phân tích tại Trung tâm xử lý môi trường Bộ tư lệnh Hóa học; NT1: Nước thải sau hệ thống xử lý, phân tích tại Viện Công nghệ mới/ Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

Nhận xét: Kết quả phân tích mẫu nước thải sau hệ thống xử lý cho thấy tại 2 đơn vị gồm Trung tâm xử lý môi trường, Bộ Tư lệnh Hóa học và Viện Công nghệ mới, các kết quả phân tích các chỉ tiêu đều nằm dưới tiêu chuẩn cho phép của BTNMT (QCVN 40:2011 cột B).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình xử lý nước thải dây chuyền sản xuất diazodinitrophenol (DDNP) bằng giải pháp kết hợp sắt nano hóa trị 0 và UV -

Fenton. Quy trình theo sáng chế có quy trình vận hành đơn giản, chi phí hợp lý, có khả năng áp dụng thực tiễn cao. Nước thải sau quá trình xử lý các thông số đều đạt quy chuẩn cho phép của Bộ Tài nguyên và Môi trường (QCVN 40:2011/BTNMT (cột B)).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình xử lý nước thải từ dây chuyền sản xuất thuốc gọi nổ diazodinitrophenol (DDNP) bao gồm các bước:

(i) khử diazo:

thực hiện lắng cặn nước thải sản xuất DDNP sau khi hủy tính nổ trong bể chứa, trong thời gian 20 phút, thu được nước thải sau lắng cặn;

điều chỉnh độ pH của nước thải sau lắng cặn xuống khoảng từ 7-8 bằng NaOH 30%;

bổ sung nano sắt hóa trị 0 với nồng độ 1,0 ppm và tiến hành sục khí trong thời gian 60 phút;

điều chỉnh độ pH xuống môi trường axit ở độ pH = 3 - 4 bằng dung dịch H₂SO₄ 20% , thu được nước thải đã khử diazo;

(ii) oxy hóa UV – Fenton:

bổ sung H₂O₂ và FeSO₄.7 H₂O với tỷ lệ H₂O₂/Fe²⁺ = 20 vào nước thải đã khử diazo ;

chiếu tia UV bước sóng 185 nm với công suất 150 w trong thời gian 1,5-2 giờ, đồng thời sục khí với lưu lượng sục khí 1,4 m³/giờ, thu được nước thải đã oxy hóa;

(iii) kết tủa loại bỏ các kim loại nặng và chất rắn lơ lửng:

bơm dung dịch NaOH 20% vào nước thải đã oxy hóa để điều chỉnh độ pH lên đến khoảng 7 – 8 kết hợp sục khí, thu được nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng; và

(iv) xử lý bằng phương pháp cơ học:

đưa nước thải sau khi kết tủa kim loại nặng sang bể lắng lamen;

dùng phèn PAC làm tăng tốc độ lắng, thời gian nước thải ở bể lắng từ 20-25 phút, thu phần dung dịch nước phía trên;

lọc dung dịch nước sau bể lắng lamen bằng cột lọc chứa cát thạch anh và than hoạt tính hoặc vật liệu hấp phụ trên nền oxit sắt, thu được nước thải sau quá trình xử lý.