

XỬ LÝ NƯỚC THẢI CỦA QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT SỮA BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

(The chemical method for treatment of milk waste water)

TRIỆU THỊ NGUYỆT

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Abstract

Waste water of Hanoi milk company was treated by oxidation method using CaOCl_2 and CaO . The optimum conditions involving: pH, time and weight of CaOCl_2 and CaO were studied. The obtained results were applied for the removal S^{2-} , organic compounds, smell and color in the milk waste water.

The treated water is colorless and odorless, S^{2-} was completely removed, COD was reduced from 2120mg/l to 64 mg/l, which meet the requirements of the waste water discharge standard.

1. Mở đầu

Với tính phong phú của các sản phẩm nông nghiệp của một nước nhiệt đới, ngành công nghiệp thực phẩm ở nước ta trong thời gian gần đây phát triển rất mạnh. Chính sự phát triển không có quy hoạch này và do sự cạnh tranh gay gắt về giá cả sản phẩm mà hầu hết các xí nghiệp thực phẩm đều không xử lý chất thải trước khi thải ra nguồn chung. Kết quả là môi trường xung quanh bị ô nhiễm do các xí nghiệp thải ra một khối lượng lớn chất thải hữu cơ. Vì vậy, việc tìm ra công nghệ phù hợp để xử lý nước thải của các xí nghiệp thực phẩm là vấn đề rất quan trọng và mang tính cấp bách.

Trong công nghệ xử lý nước thải nói chung và nước thải công

nghiệp thực phẩm nói riêng, một cách cơ bản qua, người ta thường dùng các phương pháp tổng hợp: cơ học, hoá- lý và sinh học [1,4,5,6, 7, 8].

Phương pháp hoá- lý thường dùng để xử lý nước thải công nghiệp có chứa các chất lơ lửng, các chất ở dạng keo, dạng nhũ tương, các chất vô cơ ở dạng hoà tan, các hợp chất hữu cơ khó bị phân huỷ bởi vi sinh vật... Oxy hoá là phương pháp có khả năng phân huỷ hoá học các hợp chất hữu cơ, trong đó các chất oxy hoá thường dùng là KMnO_4 , CaOCl_2 , NaClO ...

Trong công trình này, chúng tôi đã nghiên cứu xử lý nước thải của nhà máy sữa Hà Nội bằng hỗn hợp CaOCl_2 và CaO .

2. Thực nghiệm

a. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

- Nước thải được lấy sau dây chuyền sản xuất sữa uống của nhà máy sữa Hà Nội và được bảo quản trong bình polyetylen. Mẫu được đem phân tích ngay để xác định chỉ số COD, sau đó tiến hành xử lý mẫu.

- Nhu cầu oxy hoá học (COD) được xác định bằng phương pháp $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [2].

- Hàm lượng sunfua trong nước thải được xác định như sau:

Lấy một thể tích chính xác nước thải, dùng dung dịch $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ để kết tủa S^{2-} ở dạng ZnS (do pH của nước thải ~ 7- 8 nên chúng tôi không cần chỉnh pH trước khi thêm Zn^{2+}). Lọc kết tủa, hoà tan kết tủa ZnS bằng dung dịch HCl (17%), sau đó xác định sunfua trong dung dịch bằng phương pháp chuẩn độ iot [3].

- pH của dung dịch được đo trên máy METTER MP 220 của Đức.

- Tổng hàm lượng các chất hữu cơ dễ bay hơi được xác định bằng phương pháp sắc ký khí, được đo trên máy AGILENT với cột mao quản dài 30m; đường kính cột 0,25 mm và lớp phim dày $0,5\mu\text{m}$; tốc độ dòng là 1,2ml/phút; nhiệt độ đầu 40°C , đẳng nhiệt 2 phút, sau đó nâng lên 100°C , đẳng nhiệt 10 phút; lượng bơm mẫu 1ml.

- Xử lý mẫu: Dùng hỗn hợp CaOCl_2 và CaO để xử lý nước thải.

Cách tiến hành: Lấy 100ml nước thải cho vào bình nón, điều chỉnh pH của nước bằng dung dịch H_2SO_4 loãng. Cho vào mẫu một

lượng CaOCl_2 và CaO xác định, lắc đều hỗn hợp trong một khoảng thời gian xác định. Lọc bỏ phần kết tủa, lấy dung dịch để xác định COD và hàm lượng S^{2-}

b. Kết quả và thảo luận

Nước thải mới lấy về có mùi thối, màu xanh - đen, có các dạng kết tủa lơ lửng, có $\text{pH} = 7 - 8$ và chỉ số COD: 1700- 2200 mg/l, hàm lượng S^{2-} : 16-18mg/l.

Trước khi xử lý mẫu, chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố (pH , thời gian và hàm lượng của các chất) đến quá trình xử lý.

2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý

Tùy thuộc vào pH của môi trường mà dạng tồn tại của các hợp chất hữu cơ cũng như của sunfua trong dung dịch có thể khác nhau. Do vậy pH có ảnh hưởng tới khả năng oxy hoá các hợp chất hữu cơ và sunfua trong quá trình xử lý.

Trong thí nghiệm này chúng tôi chỉ nghiên cứu pH ban đầu từ 5 - 8,5, là khoảng pH cho phép của nước thải theo tiêu chuẩn B.

Lượng CaO : 0,04g

Lượng CaOCl_2 : 0,04g

Thời gian: xác định ngay

Kết quả được chỉ ra ở bảng 1

Bảng 1: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình xử lý

| TT | pH_d | pH_s | COD_d | COD_s | S_d^{2-} | S_s^{2-} | Màu | Mùi |
|----|---------------|---------------|----------------|----------------|-------------------|-------------------|-----|-----|
| 1 | 5 | 5,2 | 1793 | 232 | 17,2 | 0 | còn | ++ |
| 2 | 6 | 6,3 | 1793 | 157 | 17,2 | 0 | còn | ++ |
| 3 | 7 | 7,2 | 1793 | 99 | 17,2 | 0 | 0 | + |
| 4 | 8 | 8,3 | 1793 | 98 | 17,2 | 0 | 0 | + |
| 5 | 8,5 | 8,9 | 1793 | 100 | 17,2 | 0 | 0 | + |

(đ: các chỉ tiêu của nước thải ban đầu chưa xử lý

s: các chỉ tiêu của nước thải sau xử lý

++: mùi thối

+: mùi hơi thối)

Từ kết quả bảng 1, chúng tôi thấy rằng pH của dung dịch không ảnh hưởng đến quá trình tách loại sulfua nhưng có ảnh hưởng đến quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ, màu và mùi.

Khi pH nằm trong khoảng 7 - 8,5, quá trình xử lý hợp chất hữu cơ đạt kết quả cao nhất và đạt tiêu chuẩn loại B về COD của nước thải. Còn pH < 7 hiệu quả xử lý kém hơn. Theo chúng tôi, ở pH > 7 các axit hữu cơ có thể tạo kết tủa với Ca^{2+} và bị giữ lại trên giấy lọc, do đó COD có trong dịch lọc sau xử lý giảm. Khoảng pH tối ưu này cũng chính là khoảng pH ban đầu của nước thải. Như vậy pH của nước thải rất thuận lợi cho quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ có trong nước thải.

pH của nước thải sau khi xử lý thay đổi không đáng kể so với pH ban đầu và vẫn nằm trong giới hạn cho phép về pH của nước thải theo tiêu chuẩn B (pH: 5-9).

2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý

Trong thí nghiệm này chúng tôi chọn điều kiện:

pH=7-8 (pH của nước thải)

Lượng CaO: 0,04g

Lượng $CaOCl_2$: 0,04g

Thời gian: 10 phút -5 giờ.

Các kết quả được chỉ ra ở bảng 2

Bảng 2: Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình xử lý

| TT | Thời gian | COD _d | COD _s | S _d ²⁻ | S _s ² | Màu | Mùi |
|----|-----------|------------------|------------------|------------------------------|-----------------------------|-----|-----|
| 1 | 10 phút | 1793 | 98 | 17,2 | 0 | 0 | ++ |
| 2 | 1 giờ | 1793 | 94 | 17,2 | 0 | 0 | + |
| 3 | 2 giờ | 1793 | 94 | 17,2 | 0 | 0 | + |
| 4 | 5 giờ | 1793 | 93 | 17,2 | 0 | 0 | + |

Từ bảng 2 thấy rằng, thời gian gần như không ảnh hưởng đến quá trình xử lý S²⁻, các hợp chất hữu cơ và màu, như vậy phản ứng oxy hoá khử giữa $CaOCl_2$ với S²⁻ và hợp chất hữu cơ xảy ra gần như tức thời.

Nhưng mùi của nước thải có thay đổi theo thời gian, càng để lâu

mùi nước thải càng giảm. Tuy nhiên, sự thay đổi này không lớn. Vì vậy, chúng tôi chọn điều kiện về thời gian là xử lý ngay.

2.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng CaO đến quá trình xử lý

Vì với hàm lượng CaO và CaOCl_2 là 0,04g thì nước thải sau xử lý đã đạt loại B (bảng 2) nên trọng lượng thí nghiệm này chúng tôi giảm hàm lượng CaOCl_2 để giảm giá thành xử lý. Chúng tôi chọn điều kiện:

pH = 7-8

Lượng CaO: 0,01- 0,05g

Lượng CaOCl_2 : 0,02g

Thời gian: xác định ngay

Các kết quả được chỉ ra ở bảng 3

Bảng 3: Ảnh hưởng của lượng CaO đến quá trình xử lý

| TT | m CaO (g) | COD _d | COD _s | S _d ²⁻ | S _s ²⁻ | Màu | Mùi |
|----|-----------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|-----|-----|
| 1 | 0,01 | 2120 | 432 | 18,7 | 0 | 0 | + |
| 2 | 0,02 | 2120 | 39 | 18,7 | 0 | 0 | + |
| 3 | 0,03 | 2120 | 230,7 | 18,7 | 0 | 0 | + |
| 4 | 0,04 | 2120 | 165 | 18,7 | 0 | 0 | + |
| 5 | 0,05 | 2120 | 64 | 18,7 | 0 | 0 | + |

Qua kết quả bảng 3, chúng tôi thấy lượng CaO càng cao thì giá trị COD sau xử lý càng giảm. Khi lượng CaO bằng 0,05g, giá trị COD đạt tiêu chuẩn B của nước thải (< 100mg/l). Với lượng CaO như trên, màu của nước thải cũng mất, S²⁻ bị loại hoàn toàn và mùi còn ít. Cùng với việc tăng hàm lượng CaO thì lượng kết tủa nhiều hơn, như vậy có thể vai trò của CaO là cung cấp Ca²⁺ để chuyển các chất tan gây ô nhiễm về dạng kết tủa.

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của lượng CaOCl_2 đến quá trình xử lý

CaOCl_2 là chất oxy hoá mạnh, nó có thể oxy hoá các hợp chất hữu cơ, xyanua, S²⁻... thành các chất kết tủa (ví dụ S) hoặc chất dễ bay hơi (ví dụ CO₂) nên lượng CaOCl_2 thay đổi có ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý sunfua, các hợp chất hữu cơ trong nước thải.

Trong thí nghiệm này chúng tôi chọn điều kiện:

pH=7-8

Lượng CaO: 0,05g

Lượng CaOCl₂: 0,005- 0,02g

Thời gian: xác định ngay

Kết quả được chỉ ra ở bảng 4

Bảng 4: Ảnh hưởng của lượng CaOCl₂ đến quá trình xử lý

| TT | m CaOCl ₂ (g) | COD _d | COD _s | S _d ²⁻ | S _s ²⁻ | Màu | Mùi |
|----|--------------------------|------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|-----|-----|
| 1 | 0,005 | 2120 | 600 | 18,7 | 5,27 | còn | ++ |
| 2 | 0,01 | 2120 | 243 | 18,7 | 0 | còn | ++ |
| 3 | 0,015 | 2120 | 120 | 18,7 | 0 | còn | + |
| 4 | 0,02 | 2120 | 64 | 18,7 | 0 | 0 | + |

Từ kết quả trên chúng tôi thấy, lượng CaOCl₂ thay đổi có ảnh hưởng đến cả COD, hàm lượng S²⁻, màu và mùi của nước thải sau xử lý. Lượng CaOCl₂ tăng, hiệu quả xử lý tốt hơn. Khi lượng CaOCl₂ thấp, màu của nước thải sau xử lý còn, mùi nước thải thối. Khi lượng CaOCl₂ bằng 0,005g (STT1) lượng S²⁻ còn lại là 5,27mg/l, gấp hơn 5 lần hàm lượng S²⁻ cho phép trong nước thải theo tiêu chuẩn B (< 1mg/l). Khi lượng CaOCl₂ tăng đến 0,02g (STT4), kết quả xử lý tương đối tốt, nước thải sau xử lý không còn S²⁻, không màu, mùi còn rất ít và COD đạt chỉ tiêu B về nước thải.

Kết hợp kết quả ở các bảng 1,2,3 và 4, chúng tôi thấy rằng để xử lý 100ml nước thải của nhà máy sữa Hà Nội cần 0,02g CaOCl₂ và 0,05g hoặc 0,04g CaO và 0,04g CaOCl₂. Tuy nhiên, để giảm giá thành xử lý, chúng tôi chọn điều kiện xử lý: 0,02g CaOCl₂ và 0,05 CaO cho 100ml nước thải. Như vậy, để xử lý 1m³ nước thải, cần dùng 0,2kg CaOCl₂ và 0,5kg CaO.

Để khẳng định lại kết quả sau xử lý, chúng tôi đã dùng phương pháp sắc ký khí để xác định lại tổng hàm lượng các chất hữu cơ dễ bay hơi trong các mẫu (bảng 4).

Mẫu được lấy vào các chai polyetilen mềm (2/3 chai), đậy kín nút. Để vài ngày cho phân hơi bão hòa các chất dễ bay hơi, sau đó lấy hơi để phân tích tổng hàm lượng các chất bằng phương pháp sắc ký khí.

Các kết quả được chỉ ra ở bảng 5.

Bảng 5. Kết quả sắc kí khí

| STT | Mẫu | Thời gian lưu (phút) | Diện tích pic (PA.S) |
|-----|-----|----------------------|----------------------|
| 1 | 1 | 0,782 | $2,58.10^4$ |
| 2 | 2 | 0,790 | $1,06.10^4$ |
| 3 | 3 | 0,789 | $0,83.10^4$ |
| 4 | 4 | 0,788 | $0,63.10^4$ |

Mẫu 1: Nước thải chưa xử lý.

Mẫu 2,3,4: nước thải sau xử lý tương ứng với các thí nghiệm 2,3,4 (bảng 4).

Từ kết quả ở bảng 5 thấy rằng các mẫu nước thải sau xử lý có hàm lượng các chất hữu cơ giảm nhiều so với mẫu chưa xử lý (giảm 60 - 75%). Kết quả này phù hợp với các kết quả phân tích ở trên: mùi và COD của nước thải sau xử lý đã giảm rất nhiều so với mẫu ban đầu.

3. Kết luận

1. Đã phân tích mẫu nước thải của nhà máy sữa Hà Nội: có màu, mùi thối, hàm lượng S^2 : 16 - 18mg/l, COD: 1700 - 2200mg/l.

2. Đã tìm được các điều kiện tối ưu để xử lý các hợp chất hữu cơ và sunfua trong nước thải của nhà máy sữa Hà Nội.

- pH: 7 - 8,5 (bằng chính pH ban đầu của nước thải).

- Phản ứng xảy ra tức thời nên không cần kéo dài thời gian xử lý.

- Lượng CaO và $CaOCl_2$ cần thiết để xử lý $1m^3$ nước thải tương ứng là 0,5kg CaO và 0,2 kg $CaOCl_2$.

3. Đã xử lý nước thải của nhà máy sữa Hà Nội, nước thải sau xử lý không còn S^2 , không còn màu, mùi còn rất ít và COD = 64mg/l, đạt chỉ tiêu nước thải loại B.

Tài liệu tham khảo

1. Lâm Minh Triết. "Nghiên cứu áp dụng chọn lọc công nghệ xử lý ô nhiễm công nghiệp bảo vệ môi trường". Tuyển tập báo cáo Hội nghị Khoa học về "Bảo vệ môi trường và phát triển bền vững" Hà Nội, 9/1995, trang 51 - 81.

2. Các tiêu chuẩn Nhà nước Việt Nam về môi trường. Tập 1, NXD. KH & KT, Hà Nội - 1995.
3. G. Saclô, *các phương pháp phân tích, tập I*. Người dịch: Đào Hữu Vinh, Từ Vọng Nghi.
4. Zheng, Qiang, "*Application of UASB in treatment of beer waste water*". Shanghai Huanjung Kexue, 20 (11), 540-542 (Chinese) 2001.
5. Ma, Sanjian, Liu, Feng; Jiang, Jing dong: "*Treatment of food processing waste water by UASB - TF*". Zhong guo Jishui Paishui, 17 (12), 54 - 56 (Chinese) 2001.
6. Li, Yao. "*Treatment of beer production wastewater by up - flow anaerobic sludge blanket - oxidation ditch process*". HuanJing Gongchen, 19 (4), 56-57, (Chinese), 2000.
7. Zuo, yongquan: "*Technology for treatment of beer Waste water*". Huanjing Gongcheng, 18 (1) 26-28 (Chinese) 2000.
8. T.Tagawa, H.Takahashi, Y. Sekiguchi, A. Ohashi and H.Harada: "*Pilot - plant study on anaerobic treatment of a lipid - and protein - rich food industrial waste water by a thermophilic multi - staged UASB reactor*". Water Science and Technology IWA Publishing 2002, Vol 45, No 10, pp 225 - 230.