



# NGHIÊN CỨU XỬ LÝ COD VÀ NEREISTOXIN TRONG NƯỚC THẢI CHỨA THUỐC BẢO VỆ THỰC VẬT BẰNG PHƯƠNG PHÁP OZONE HÓA

HUYỀN THỊ NGỌC HÂN<sup>1\*</sup>, PHAN CÔNG TÌNH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. Hồ Chí Minh

## Tóm tắt:

Nereistoxin là một thành phần thường có mặt trong nước thải bảo vệ thực vật (BVTV), có tính ổn định cao và chưa được nghiên cứu cụ thể khả năng xử lý bằng phương pháp ozone hóa. Vì vậy, trong nghiên cứu, nước thải chứa thuốc BVTV Nereistoxin được nghiên cứu xử lý bằng mô hình phản ứng ozone hóa dạng cột với chế độ vận hành dạng mẻ và liên tục. Các điều kiện vận hành tối ưu được xác định gồm pH, lưu lượng khí ozone cấp vào và liều lượng ozone thông qua tối ưu hóa thực nghiệm bằng phương pháp RSM (response surface methodology). Thời gian ozone hóa cũng đã được khảo sát đến 120 phút. Kết quả cho thấy pH, lưu lượng và liều lượng khí ozone đều ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý và có sự tương tác qua lại giữa các yếu tố này. Với điều kiện vận hành tối ưu pH 9, lưu lượng 0,75 lít/phút, liều lượng ozone 20 mg/h, thời gian 70 phút, hiệu suất xử lý COD và Nereistoxin đạt 73,47% và 99,14% trong cả hai chế độ vận hành theo mẻ và liên tục.

**Từ khóa:** ozone hóa, thuốc BVTV, oxy hóa bậc cao, nước thải.

**Ngày nhận bài:** 18/2/2025; **Ngày sửa chữa:** 14/3/2025; **Ngày duyệt đăng:** 26/3/2025.

## Research on treatment of COD and Nereistoxin in wastewater containing pesticides by ozonation method

### Abstract:

Nereistoxin is a commonly present in plant protection wastewater, highly stable and has not been studied in detail the ability to treat by ozone. So, in this study, the pesticide wastewater containing Nereistoxin was treated by a bubble column reactor with both batch and continuous operation modes. The optimal operating conditions were determined by RSM (response surface methodology) with three factors, including pH, ozone gas flowrate, and ozone dosage. The reaction time was evaluated to 120 minutes as well. The results indicated that pH, ozone gas flowrate, and ozone dosage significantly affected COD and nereistoxin removal efficiency. 77.47% COD and 99.14% nereistoxin were released after 70 minutes at pH 9, 0.75 L/min of ozone gas flowrate and 20 mg ozone/h.

**Keywords:** ozonation, wastewater, pesticide, advanced oxidation.

**JEL Classifications:** O13, O44, Q56, Q57.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Việt Nam là một trong những quốc gia xuất khẩu sản phẩm nông nghiệp nhiều trên thế giới. Năm 2024, xuất khẩu nông sản Việt Nam đạt 32,8 tỷ USD, tăng 22,4% so với năm 2023 (Bộ Nông nghiệp & Phát triển nông thôn, 2024). Trong đó, thuốc BVTV đóng vai trò quan trọng, thiết yếu trong việc thúc đẩy phát triển của ngành nông nghiệp trồng trọt. Theo thống kê của Cục BVTV, cả nước hiện có 96 cơ sở sản xuất thuốc BVTV với công suất hơn 300.000 tấn/năm và sản xuất được 30 dạng thuốc; 87/96 cơ sở sản xuất nằm trong khu công nghiệp, trong đó các tỉnh đồng bằng sông Cửu Long có 60 cơ sở, chiếm 61,85%; các tỉnh vùng Đông Nam bộ có 26 cơ sở, chiếm 26,8% (Báo điện tử Chính phủ, 25/3/2025). Nước thải phát sinh trong quá trình sản xuất thuốc BVTV có nồng độ ô nhiễm cao như TSS, COD, axit, độc hại do có chứa các loại thuốc

BVTV gây khó khăn cho quá trình xử lý nước thải, ảnh hưởng đến sức khỏe con người và môi trường (Sindhu Akinapally và cộng sự, 2021).

Trong thời gian qua, nhiều phương pháp xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước thải BVTV đã được nghiên cứu và áp dụng như Peroxone, Fenton, Fenton điện hóa, xúc tác quang hóa, ozone hóa,.... Đây đều là các công nghệ oxy hóa tiên tiến (AOPs) có khả năng tạo ra các gốc hydroxyl (OH\*) mạnh để phá hủy cấu trúc phân tử của các hợp chất hữu cơ phức tạp và ít kén chọn hơn các tác nhân oxy hóa khác. Trong số các tác nhân oxy hóa thì ozone được chứng minh mang lại hiệu quả cao trong việc phá vỡ các liên kết thẳng và không bão hòa trong các phân tử thuốc BVTV, gây ra sự mất màu nhanh chóng của nước thải BVTV (Owusu Fordjour Aidoo và cộng sự, 2023). Quá trình ozone hóa có ưu điểm

lớn là không sinh ra bùn thải. Các nghiên cứu trước đây cho thấy ozone hóa là một trong những phương pháp xử lý loại bỏ thuốc BVTV với hiệu quả xử lý cao, có thể lên đến 100%. Tuy nhiên, thực tế cho thấy, phần lớn các nghiên cứu trước đây tập trung vào đánh giá hiệu quả xử lý các chỉ tiêu ô nhiễm chung như COD, màu, hoặc một số hợp chất hữu cơ điển hình, mà nghiên cứu khả năng xử lý của phương pháp ozone hóa đối với hợp chất đặc thù như Nereistoxin – một thành phần thường xuyên xuất hiện trong nước thải BVTV và có tính ổn định cao trong môi trường nước (Iman A. Saleh và cộng sự, 2020), (Marc Bourgin và cộng sự, 2013).

Nereistoxin là một hoạt chất thần kinh mạnh, được chiết suất từ loài giun đốt ở Nhật Bản (Sukehiro Chiba và cộng sự, 1970), dùng trong thuốc trừ sâu và được sử dụng phổ biến do hoạt tính diệt côn trùng cao (Ying Zhang và cộng sự, 2023). Nereistoxin gây suy giảm khả năng dẫn truyền thần kinh cơ với liều lượng 5 mg/kg và chất độc này gây ra tình trạng chảy nước dãi, giãn đồng tử, thờ hờn hển, run rẩy và co giật trương lực đi kèm với kiểu hình gai và vòm trên điện não đồ (EEG) khi ở mức liều cao hơn 10 mg/kg (Sukehiro Chiba và cộng sự, 1970). Loại thuốc này có khả năng hòa tan cao, dễ lan truyền dẫn đến gây ô nhiễm nguồn nước mặt, tác động đến sinh vật thủy sinh như giảm khả năng sinh sản và khả năng miễn dịch. Sức khỏe của con người cũng bị ảnh hưởng thông qua sự tích tụ của chúng theo chuỗi thức ăn (Ying Zhang và cộng sự, 2023).

Hiện nay, Công ty CP Kiên Nam, sản xuất thuốc BVTV có chứa Nereistoxin đang áp dụng công nghệ xử lý kết hợp phương pháp hóa học, hóa lý, sinh học và cơ học như kiểm hóa, keo tụ tạo bông, hiếu khí, Anoxic, lọc áp lực (Công ty CP Kiên Nam, 2024). Mặc dù hiệu quả xử lý vẫn đạt yêu cầu xả thải nhưng tốn nhiều chi phí hóa chất, thời gian lưu của hệ thống lớn, phát sinh nhiều bùn thải.

Từ những lý do trên, việc thực hiện “Nghiên cứu xử lý COD và nereistoxin trong nước thải chứa thuốc BVTV bằng phương pháp ozone hóa” là rất cần thiết để làm cơ sở khoa học cho các Công ty lựa chọn thay thế công nghệ xử lý nước thải truyền thống giúp tiết kiệm chi phí và hạn chế phát sinh chất thải thứ cấp. Nghiên cứu này nhằm xác định ảnh hưởng của các yếu tố pH, liều lượng ozone, lưu lượng khí ozone và thời gian phản ứng lên hiệu quả loại bỏ COD trong nước thải; tìm ra phương trình tương quan giữa hiệu quả xử lý COD và các yếu tố vận hành; đánh giá hiệu quả xử lý COD và nereistoxin trong nước thải chứa thuốc BVTV trong mô hình dạng mẻ và liên tục.

## 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải có chứa Nereistoxin được lấy từ sau bể lắng 1 trong hệ thống xử lý nước thải tập trung của Công ty CP Kiên Nam – Khu Công nghiệp Đức Hòa 1 – Hạnh Phúc. Nước thải đầu vào có thành phần tính chất như sau:

**Bảng 1. Thành phần, tính chất nước thải đầu vào của nghiên cứu**

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
1	pH	-	6,9÷7,5
2	Nhiệt độ	°C	28 - 30
3	COD	mg/l	400 - 420
4	TSS	mg/l	200 - 210
5	Nereistoxin	mg/l	3,5 ± 0,5

### 2.2. Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Mẫu nước thải được lấy trước và sau xử lý để phân tích các chỉ tiêu pH, COD, TSS, Thiosultap Sodium (Nereistoxin) tùy theo thí nghiệm.

Thao tác lấy mẫu được thực hiện theo đúng TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006) – Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu; TCVN 5999:1995 (ISO 5667-10:1992) – Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.

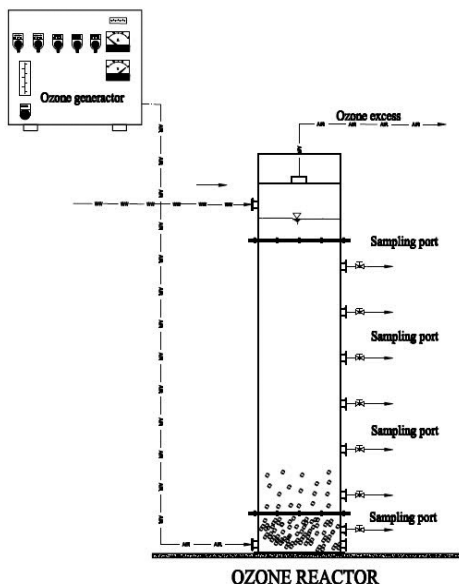
Bố trí thí nghiệm và xử lý thống kê số liệu thu thập được từ quá trình thí nghiệm bằng phương pháp RSM (response surface methology) trên phần mềm Design - Expert 12.

**Bảng 2. Các phương pháp phân tích mẫu nước**

STT	Chỉ tiêu đánh giá	Phương pháp
1	pH	TCVN 6492:2023
2	COD	SMEWW 5220C:2023
3	TSS	TCVN 6625:2000
4	Thiosultap Sodium	TCVN 11490:2016
5	Ozone	IMR 2800P

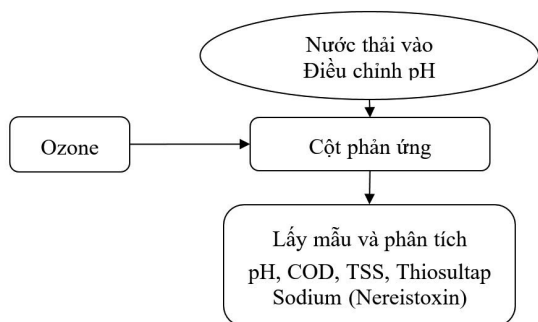
### 2.3. Phương pháp thực nghiệm

**Mô hình thực nghiệm:** Mô hình ozone hóa được thiết kế theo dạng cột có kích thước 10 cm x 10 cm x 150 cm, làm bằng vật liệu polyacrylic, có thể tích hữu ích 10 lít và thể tích thực 13 lít. Bên dưới cột phản ứng có lắp đặt đĩa phân phối khí ozone Ø 60 mm được kết nối với máy phát ozone có thể điều chỉnh được lưu lượng dòng khí từ 0,1 lít/phút – 1,0 lít/phút và lượng ozone sinh ra từ 0,2 g/h đến 1g/h. Mô hình có bố trí các van cấp nước vào, lấy nước ra và các van lấy mẫu nước sau xử lý theo chiều cao của cột. Mô hình có thể vận hành theo chế độ mẻ và liên tục.



Hình 1. Mô hình thực nghiệm

Quy trình thực nghiệm: Quy trình thực nghiệm chung được thực hiện theo sơ đồ sau:



Hình 2. Sơ đồ thực nghiệm quá trình ozone hóa

Vận hành theo mẻ: Nước thải sau khi lấy về cho vào thùng chứa có lắp đặt máy khuấy để trộn đều và điều chỉnh pH về giá trị mong muốn. Nước thải được bơm cấp vào cột phản ứng đạt thể tích 10 lít. Bật máy phát ozone, điều chỉnh liều lượng ozone và lưu lượng khí

theo từng thí nghiệm. Mở van cấp khí ozone vào cột phản ứng. Sau thời gian phản ứng 20 phút kết thúc, nước sau xử lý được lấy mẫu và phân tích mẫu.

Vận hành liên tục: Nước thải sau khi điều chỉnh về giá trị pH tối ưu đã xác định bơm với lưu lượng định trước qua lưu lượng kế từ 0,1 L/phút đến 1 L/phút vào cột phản ứng. Bật máy phát ozone, điều chỉnh liều lượng ozone và lưu lượng khí theo giá trị tối ưu đã xác định. Mở van cấp khí ozone vào cột phản ứng. Thời gian vận hành hơn 2 lần thời gian lưu nước, tiến hành lấy mẫu và phân tích mẫu.

Tiến hành lặp lại 3 lần thí nghiệm để đảm bảo độ tin cậy của các số liệu.

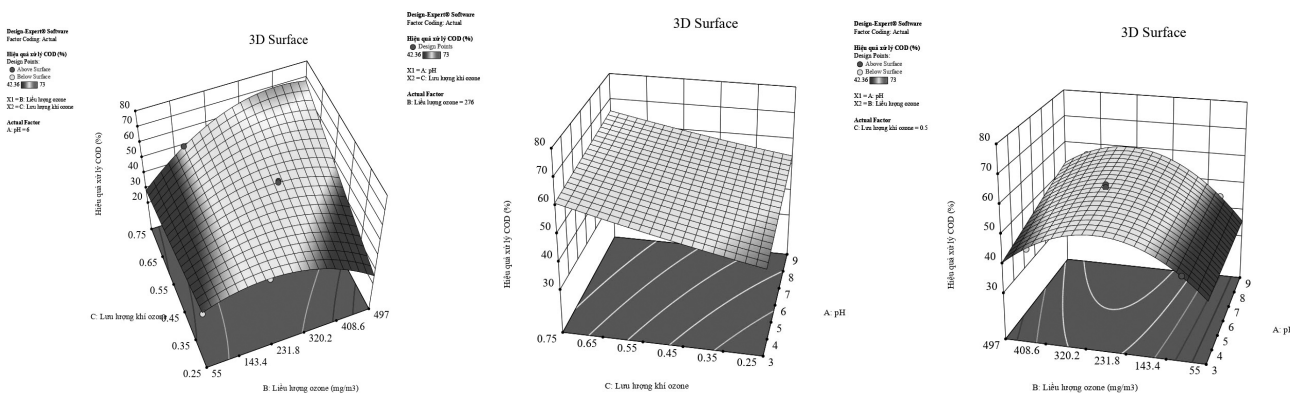
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Xác định điều kiện vận hành tối ưu

Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của 3 yếu tố pH, nồng độ ozone và lưu lượng khí ozone lên hiệu quả oxy hóa COD. Các thông số vận hành tối ưu cho mô hình và mối tương tác qua lại giữa các biến được xác định thông qua 15 thí nghiệm được bố trí theo phương pháp Box-Behnken với 3 biến, lặp lại 3 lần ở tâm trên phần mềm Design Expert 12. Kết quả đánh giá dựa trên hiệu suất xử lý COD.

Kết quả phân tích Anova cho thấy cả 3 biến pH, nồng độ ozone, lưu lượng khí ozone đều có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý COD. Các biến này đều có mối quan hệ tương tác với nhau (giá trị  $P < 0,05$ ) (Hình 3).

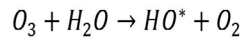
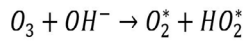
pH ảnh hưởng trực tiếp đến cơ chế oxy hóa của ozone trong nước và độ hòa tan của ozone. Ozone xử lý theo cơ chế trực tiếp tại môi trường axit. Quá trình oxy hóa trực tiếp này bằng phân tử ozone hòa tan trong nước. Trong môi trường axit ozone bị phân hủy thành  $O_2$ . Khi pH tăng lên, lớn hơn 6, tốc độ phân hủy của phân tử ozone trong nước tăng và tạo ra các gốc oxy hóa mạnh như  $OH^*$ ,  $O_2^*$ ,  $HO_2^*$ . Phương trình phân hủy ozone trong môi trường nước như sau



Hình 3. Đồ thị 3D tương quan giữa các yếu tố pH, liều lượng ozone và lưu lượng ozone

(Hewes và cộng sự, 1971 và Pavan và cộng sự, 2024):

$$\frac{-d(O_3)}{dt} = k_1(O_3)(OH^-) + k_2(O_3)^{3/2}(OH^-)^{1/2}$$

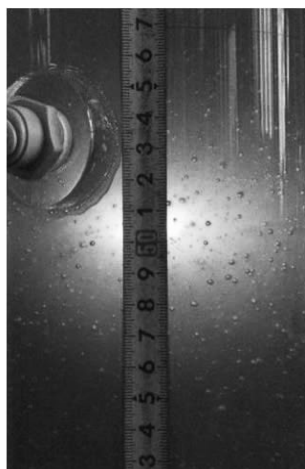
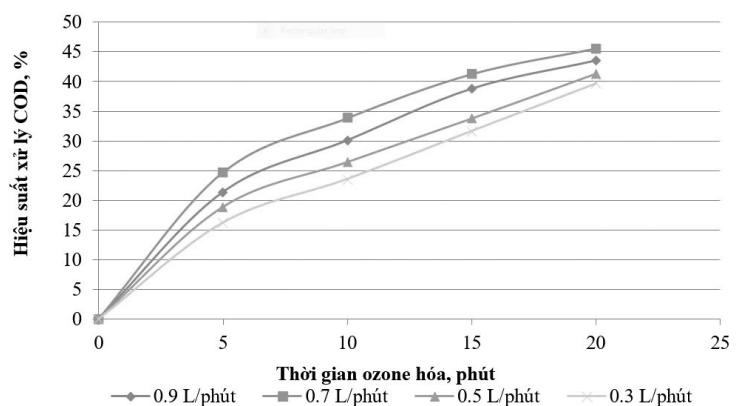


Do đó, ozone xử lý theo cơ chế gián tiếp trong môi trường trung tính và kiềm thông qua gốc  $OH^*$ ,  $HO_2^*$ , và  $O_2^*$  khi phân hủy  $O_3$  trong nước (Bruno Langlais và cộng sự, 2019).

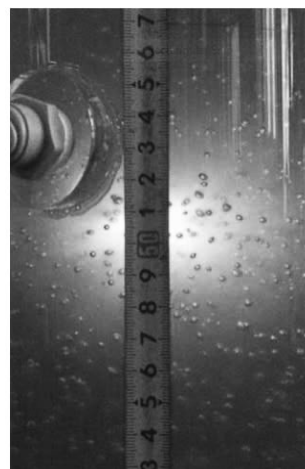
Trong nghiên cứu cho thấy hiệu quả xử lý COD tăng khi pH tăng từ môi trường axit sang môi trường trung tính và kiềm. Cơ chế xử lý gián tiếp chiếm ưu thế. Phản ứng giữa chất ô nhiễm và gốc  $OH^*$ ,  $HO_2^*$ , và  $O_2^*$  sinh ra khi phân hủy ozone mạnh hơn phản ứng trực tiếp giữa ozone và chất ô nhiễm. Nguyên nhân là do gốc  $OH^*$ ,  $HO_2^*$ , và  $O_2^*$  có khả năng oxy hóa cao, ít chọn lọc hơn  $O_3$ , có thể phản ứng với các thành phần hữu cơ khác nhau, đặc biệt hiệu quả khi phân hủy các liên kết mạch thẳng và chưa bão hòa trong thuốc BVTV. Ngược lại,  $O_3$  phản ứng trực tiếp thường chọn lọc với các chất hữu cơ có liên kết chưa bão hòa, ít phản ứng với các chất có liên kết bão hòa ở điều kiện môi trường axit và kém hiệu quả khi phản ứng với các chất hữu cơ có liên kết mạch thẳng (Tarek Manasfi, 2021).

Lưu lượng khí ozone cấp vào ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý COD thông qua sự thay đổi số lượng và hình dạng các bong bóng khí ozone dẫn đến ảnh hưởng đến diện tích tiếp xúc giữa pha lỏng và pha khí từ đó tác động đến khả năng khuếch tán ozone vào nước (Ngoc-Han T. Huynh và cộng sự, 2016). Khi Lưu lượng cấp khí tăng từ 0,25 L/phút đến 0,75 L/phút, vận tốc dòng khí tương đương nhỏ hơn 5 cm/s, thuộc chế độ dòng chảy đồng nhất (Kantarci và cộng sự, 2005), hiệu quả xử lý tăng lên rõ rệt, từ 59,36% lên 71,68%. Kết quả này cũng tương đồng với nghiên cứu trước đây, lưu lượng dòng khí ozone cấp vào tăng đến 0,7 L/phút, hiệu quả xử lý chất ô nhiễm tăng (Han T. Huynh và cộng sự, 2016). Hiệu quả loại bỏ tăng lên do diện tích tiếp xúc giữa các bong bóng ozone và nước thải tăng lên. Tuy nhiên, lưu lượng khí ozone tăng lên 0,9 L/phút, hiệu quả loại bỏ giảm nhẹ. Mặc dù lượng khí ozone giữ lại trong cột phản ứng cao hơn (gas holdup), nhưng kích thước bong bóng lớn hơn và vận tốc chuyển động của bong bóng khí ozone nhanh hơn dẫn đến việc giảm thời gian tiếp xúc giữa các bong bóng ozone với các chất ô nhiễm (Huynh Thi Ngoc Han, 2016) (Hình 4).

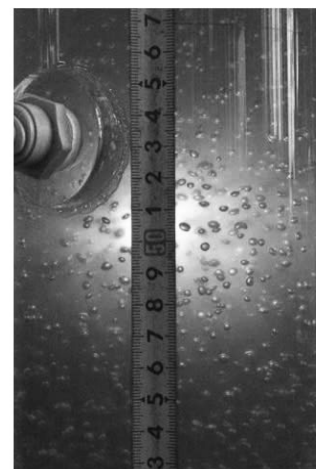
Khi liều lượng ozone tăng, khả năng tạo gốc hydroxyl và các chất oxy hóa mạnh được nâng cao, thúc đẩy phản ứng phá vỡ mạch các hợp chất hữu cơ trong nước thải. Cùng lúc, lưu lượng cấp khí cũng



a. 0,3 L/phút



b. 0,7 L/phút



c. 0,9 L/phút

Hình 4. Ảnh hưởng của lưu lượng khí ozone đến hiệu quả xử lý COD và bong bóng khí (Huỳnh Thị Ngọc Hàn, 2016)

đóng vai trò quan trọng trong việc khuếch tán và tiếp xúc của ozone với nước thải. Duy trì lưu lượng ổn định và đủ lớn giúp phản ứng oxy hóa diễn ra liên tục và hiệu quả, đảm bảo mức độ tiếp xúc tốt hơn giữa ozone và các chất gây ô nhiễm. Tuy nhiên, nếu lưu lượng quá cao trong khi liều lượng ozone còn thấp thì ozone có thể không đủ đậm đặc để tạo hiệu quả oxy hóa tối ưu, dẫn đến giá trị xử lý bị giới hạn. Khảo sát liều lượng ozone cấp vào từ 55 mg/m<sup>3</sup> đến 500 mg/m<sup>3</sup>, kết quả nghiên cứu cho thấy liều lượng ozone 500 mg/m<sup>3</sup> là tốt nhất ứng với lưu lượng khí ozone 0,75 lít/phút.

Phương trình hồi quy theo hệ số mã hóa (-1:+1) được tìm thấy thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả xử lý vào 3 hệ số vận hành chính như sau:

$$Y = 56,07 + 3,13A + 5,51B + 6,9C + 2,85AB - 0,9714AC + 14,2BC - 0,0146A^2 - 15,07B^2 + 0,5477C^2$$

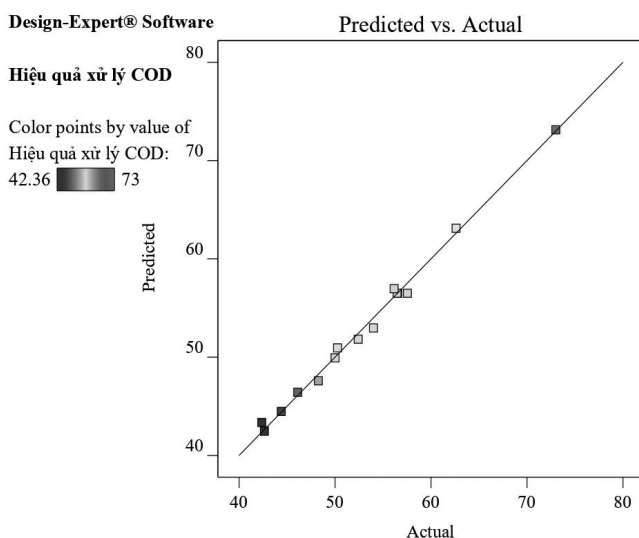
Trong đó:

A: pH;

B: Liều lượng ozone (g/m<sup>3</sup>);

C: Lưu lượng cấp khí (L/phút).

Kết quả thực nghiệm và kết quả dự đoán từ mô hình tương quan có mối quan hệ tương thích rất tốt, được trình bày tại Hình 3.



Hình 5. Mối quan hệ tương quan giữa kết quả thực nghiệm và kết quả dự đoán

Kết quả phân tích tối ưu hóa xác định được điều kiện vận hành tối ưu gồm: pH 9, liều lượng ozone khoảng 500 mg/m<sup>3</sup> (tương đương 20 mg/h) và lưu lượng cấp khí 0,75 L/phút. Mức độ đồng ý lên đến 100%. Với điều kiện tối ưu này, dự báo hiệu quả xử lý COD đạt 73,47%. Kết quả lưu lượng khí ozone tối ưu 0,75 L/phút khá tương đồng với nghiên cứu trước đây trên cùng mô hình phản ứng dạng cột của Ngọc-Han T. Huynh và cộng sự, 2016.

### 3.2. Đánh giá ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý

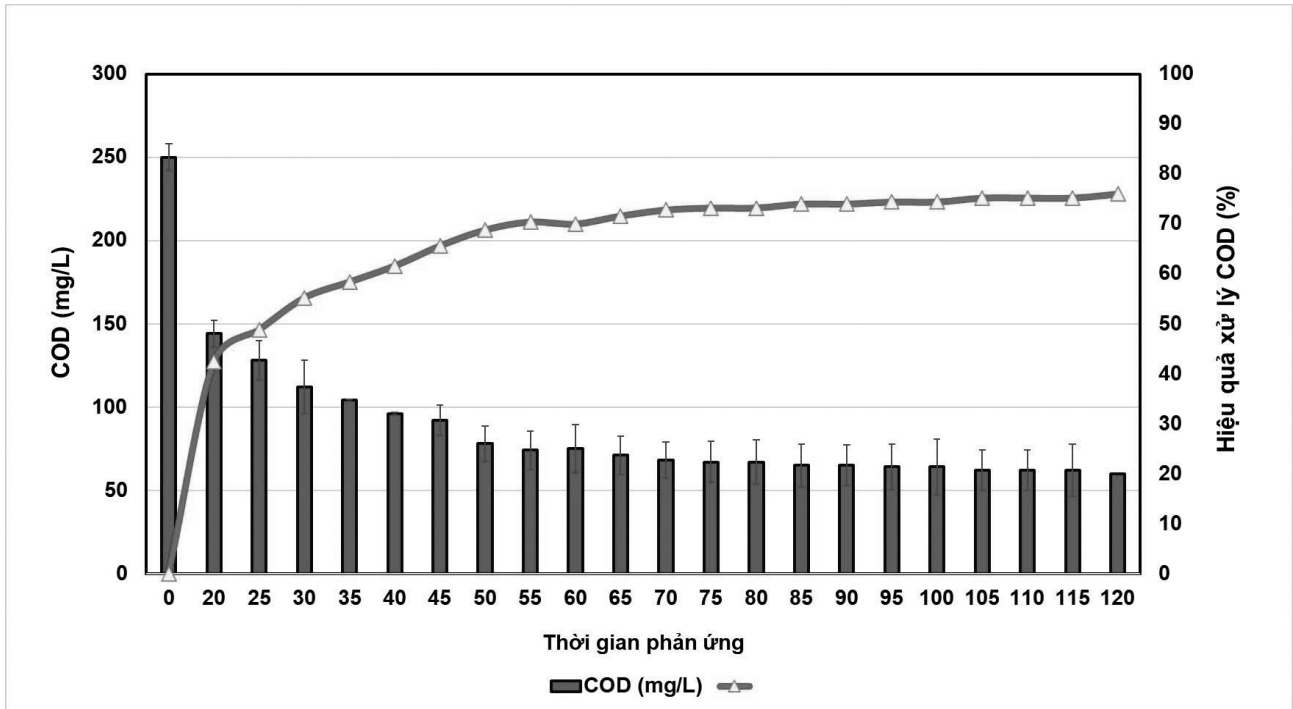
Hiệu quả xử lý COD được đánh giá theo thời gian từ 20 phút đến 120 phút, các yếu tố vận hành khác cố định ở điều kiện tối ưu gồm pH 9, lưu lượng khí cấp vào 0,75 lít/phút và liều lượng ozone 500 mg/m<sup>3</sup>. Nước thải đầu vào có COD 410 mg/L. Kết quả cho thấy hiệu quả xử lý COD tăng nhanh trong khoảng thời gian 50 phút đầu, hiệu suất đạt 68,8%. Sau đó khi tăng thời gian thì hiệu quả xử lý tiếp tục tăng nhưng tốc độ tăng chậm và gần như đạt trạng thái ổn định sau 80 phút (Hình 4). Hiệu suất tăng từ 73,2% lên 76% khi tăng từ 80 phút lên 120 phút. Nguyên nhân là trong giai đoạn đầu nồng độ các chất ô nhiễm cao nên tốc độ phản ứng diễn ra nhanh, càng về sau khi nồng độ ô nhiễm giảm nên tốc độ phản ứng sẽ giảm. Ảnh hưởng của nồng độ chất ô nhiễm đến hiệu quả xử lý được thể hiện rõ trong phương trình tốc độ phản ứng của ozone với chất hữu cơ trong nước cả trường hợp phản ứng bậc 1 và bậc 2 (Nathalie Karpel Vel Leitner và cộng sự 2010; Huynh Thi Ngọc Han, 2016).

Tỷ suất loại bỏ COD trong nghiên cứu này là 1,25 g O<sub>3</sub>/2,82 g COD ứng với 50 phút phản ứng, cao hơn so với 1g O<sub>3</sub>/1,04 g COD trong nghiên cứu của A. Yasar và cộng sự, 2007 trên nước thải công nghiệp với thành phần nước thải chính từ dệt nhuộm. Tuy nhiên nghiên cứu của Yasar chỉ tốn 10 phút đã loại bỏ được 100% COD. Điều đó cho thấy COD trong nước thải chứa thuốc BVTV khó phân hủy hơn nhiều so với COD trong nước thải công nghiệp (Hình 6).

### 3.3. Hiệu quả xử lý COD và Nereistoxin trong mô hình vận hành liên tục

Mô hình ozone hóa liên tục được vận hành với điều kiện pH 9, liều lượng ozone 20 mg/h và lưu lượng khí ozone cấp vào 0,75L/phút. Thời gian lưu nước (HRT) thay đổi từ 10 phút đến 100 phút. Kết quả cho thấy hiệu quả xử lý COD đạt giá trị tốt nhất với HRT 70 phút, đạt 68%. Nereistoxin giảm từ 3,5 mg/L xuống còn 0,03 mg/L, hiệu suất xử lý đạt 99,14%. Điều này cho thấy ozone đã tập trung vào phản ứng phân hủy Nereistoxin và đã chuyển chúng thành các sản phẩm trung gian. Hiệu quả xử lý COD đạt 68% cho thấy quá trình phân hủy chất hữu cơ thành CO<sub>2</sub> và nước chưa cao.

TSS trong nước thải đầu vào là 210 mg/L. Nồng độ TSS cao cũng gây ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý COD bằng ozone hóa. TSS cao làm giảm hiệu quả truyền khối của O<sub>3</sub> vào nước, giảm bề diện tích tiếp xúc giữa O<sub>3</sub> và nước. Ngoài ra, TSS hấp phụ O<sub>3</sub> vào bề mặt hạt cặn và tham gia phản ứng với chất oxy



Hình 6. Hiệu quả xử lý COD theo thời gian phản ứng

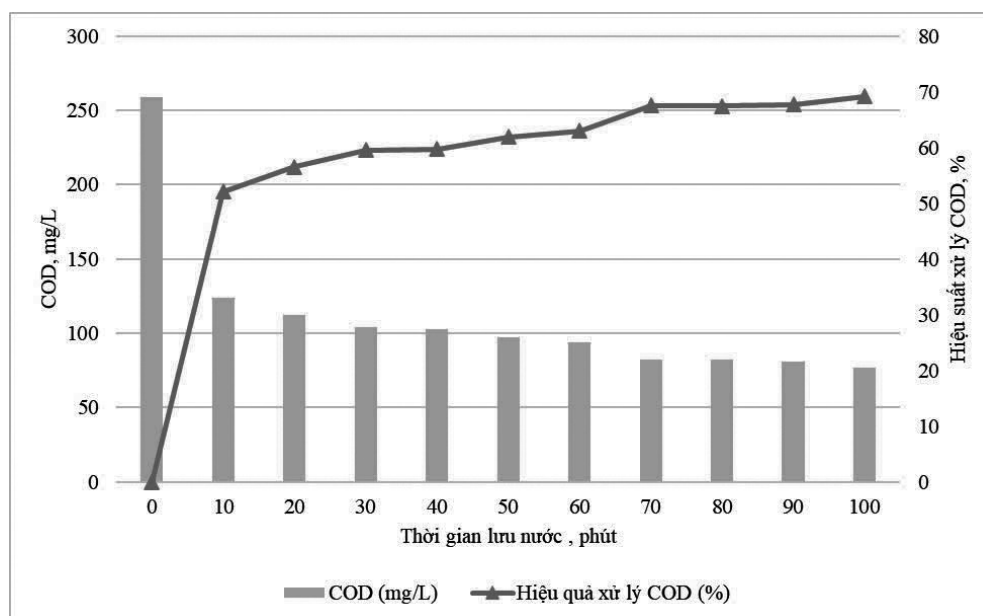
hóa gồm ozone và  $OH^*$  làm giảm hiệu suất sử dụng  $O_3$  cho quá trình phân hủy chất hữu cơ (Paige và cộng sự, 2024). Kết quả phân tích TSS sau xử lý cho thấy TSS loại bỏ được 19%. Vì vậy, để nâng cao hiệu quả xử lý COD, tiết kiệm chi phí khi xử lý bằng ozone, nước thải đầu vào cần được xử lý loại bỏ TSS.

Nồng độ COD còn lại sau xử lý 70 phút ozone hóa, khoảng 80 mg/L, thấp hơn giá trị cho phép cột B, QCVN 40:2025/BTNMT. Quá trình ozone hóa không phát sinh ra bùn thải. Như vậy, phương pháp này có

thể áp dụng vào thực tế để xử lý COD và Nereistoxin trong nước thải sản xuất thuốc BVTV thay thế cho công nghệ truyền thống, giúp tiết kiệm được diện tích mặt bằng (do thời gian lưu nước thấp và mô hình phản dạng cột), cắt giảm chi phí xử lý bùn.

#### 4. KẾT LUẬN

Phương pháp ozone hóa đã chứng minh được khả năng xử lý hiệu quả các chỉ tiêu ô nhiễm chính trong nước thải sản xuất thuốc BVTV, bao gồm COD và Thiosulfat Sodium (Nereistoxin). Điều kiện vận hành



Hình 7. Hiệu quả xử lý COD theo thời gian lưu nước trong mô hình liên tục



tối ưu xác định gồm tại pH 9, liều lượng ozone 20 mg/h và lưu lượng cấp khí 0,75 L/phút, thời gian phản ứng 70 phút. Hiệu suất xử lý COD và Nereistoxin đạt 73,47% và 99,14% trong cả hai chế độ vận hành theo mẻ và liên tục. Phương pháp này có thể đưa vào áp dụng xử lý COD và Nereistoxin mà không phát sinh ra bùn thải. TSS cũng giảm 19% sau khi ozone hóa. TSS cao gây ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý.

Nghiên cứu còn hạn chế do thiết bị phát ozone cho ra nồng độ ozone thấp, 20 mg/h nên thời gian phản ứng kéo dài. Hàm lượng TSS trong nước thải đầu vào cao gây ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý COD. Vì vậy, hiệu quả xử lý COD còn thấp. Nghiên cứu chỉ mới dừng lại ở đánh giá hai thông số COD và Nereistoxin, chưa đánh giá sự hình thành các sản phẩm trung gian cũng như hiệu quả xử lý các loại thuốc BVTV khác có trong nước thải. Kiến nghị cần xử lý bậc 1 tốt để loại bỏ TSS trước khi đưa vào xử lý bằng ozone hóa sẽ giúp tăng hiệu suất xử lý COD và giúp tiết kiệm chi phí. Đồng thời có thể nghiên cứu tiếp với quy mô pilot, sử dụng máy phát ozone quy mô công nghiệp và đánh giá sự hình thành các sản phẩm trung gian cũng như các loại thuốc BVTV khác trong nước thải.

**Lời cảm ơn:** Nhóm nghiên cứu xin trân trọng cảm ơn Trường Đại học Nguyễn Tất Thành đã hỗ trợ một phần địa điểm và thiết bị cho các thí nghiệm ■

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Sindhu Akinapally, Bhagawan Dheeravath, Kiran Kumar Panga, Himabindu Vurimindi, Srinivasulu Sanaga. Treatment of pesticide intermediate industrial wastewater using hybrid methodologies. *Applied Water Science* (2021) 11:56.
2. Owusu Fordjour Aidoo, Jonathan Osei-Owusu, Shaphan Yong Chia, Aboagye Kwarteng Dofuor, Akua Konadu Antwi-Agyakwa, Harry Okyere, Michael Gyan, George Edusei, Kodwo Dadzie Ninsin, Rahmat Quaigrane Duker, Shahida Anusha Siddiqui, Christian Borgemeister. Remediation of pesticide residues using ozone: A comprehensive overview, *Science of The Total Environment*, Volume 894, 10 October 2023, 164933.
3. Iman A. Saleh, Nabil Zouari, Mohammad A. Al-Ghouti. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environmental Technology & Innovation*, Volume 19, August 2020, 101026.
4. Marc Bourgin, Joël Albet, Frédéric Violleau. Study of the degradation of pesticides on loaded seeds by ozonation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 1, Issue 4, December 2013, Pages 1004-1012.
5. Sukehiro CHIBA and Yuji NAGAWA. Effects of nereistoxin and its derivatives on the spinal cord and motor nerve terminals. *Japan. J. Pharmacol.* 21, 175 – 184 (1971).
6. Ying Zhang, Huilin Liu, Baoguo Sun. High-precision luminescent covalent organic frameworks with sp<sup>2</sup>-carbon connection for visual detecting of nereistoxin-related insecticide. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 448, 15 April 2023, 130866.
7. Báo cáo đề xuất cấp phép môi trường của Công ty Cổ phần Kiên Nam, 2024.
8. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink. Ozone in water treatment application and engineering. Cooperative Research Report, New York, 2019, <https://doi.org/10.1201/9780203744635>.
9. Tarek Manasfi, Analysis and Formation of Disinfection Byproducts in Drinking Water, 2021, *Comprehensive Analytical Chemistry*.
10. C. G. Hewes, R. R. Davison. Kinetics of ozone decomposition and reaction with organics in water. *AIChE Journal*, January 1971.
11. Palvan Kalandarov, Kanat Zhunussov, Abdurazak Kassimov, Bagzhan Baibolov, Nuridin Junussov, Kazima Kaliyeva. Changes in pH during the ozonation process of surface water. *E3S Web of Conferences* 563, 01020 (2024), ICESTE 2024.
12. Ngoc-Han T. Huynh, Pham-Hung Duong, Yong-Soo Yoon. Removal of C.I. Acid Red 114 Dye from Wastewater by Using Ozonation and Electrocoagulation. *Jacobs Journal of Environmental Sciences*, 2016, 2(3): 019.
13. Huynh Thi Ngoc Han. Characteristics of dyeing wastewater treatment by ozonation and electrocoagulation combined system. Doctoral dissertation, Dankook university, 2016.
14. A. Yasar, N. Ahmad, M. N. Chaudhry, M. S. U. Rehman, A. A. A. Khan. Ozone for Color and COD Removal of Raw and Anaerobically Biotreated Combined Industrial Wastewater. *Polish J. of Environ. Stud.* Vol. 16, No. 2 (2007), 289-294.
15. Kantarci N, Borak F, Ulgen KO. Bubble column reactors. *Process Biochemistry*. 2005, 40(7): 2263-2283.
16. Nathalie Karpel Vel Leitner, Babak Roshani. Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical. *Water Research*, 44 (2010) 2058 – 2066.
17. Paige E. Peters, Alex J. Booton, Daniel H. Zitomer. Pilot study: Impact of suspended solids removal technology on subsequent ozonation for sewer overflow treatment. *Environmental Technology & Innovation*, Volume 36, November 2024, 103770.