



DOI:10.22144/ctu.jsi.2017.043

KHẢO SÁT MỘT SỐ THÔNG SỐ VẬN HÀNH QUY TRÌNH KEO TỤ - TẠO BÔNG KẾT HỢP FENTON XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHÀ MÁY IN

Lê Hoàng Việt, Trần Phương Bình, Mai Trung Hậu và Nguyễn Võ Châu Ngân

Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 28/07/2017

Ngày nhận bài sửa: 10/10/2017

Ngày duyệt đăng: 26/10/2017

Title:

Study on operation parameters of combined process on coagulation-flocculation and Fenton to treat printing factory wastewater

Từ khóa:

Keo tụ - tạo bông, nước thải nhà máy in, phản ứng Fenton, phản ứng Fenton / ozone

Keywords:

Coagulation-flocculation, Fenton react, Fenton/ozone react, printing factory wastewater

ABSTRACT

This research was carried out to determine the appropriate operating parameters of the coagulation-flocculation process combined with Fenton process to treat printing factory wastewater. The experiments implemented in coagulation-flocculation reactor and Fenton reactor at lab scale condition. The results showed that optimum operation parameters of coagulation-flocculation process were PAC dosage of 150 mg/L, 67.5 mg/L CaCO_3 , but no auxiliary coagulant needed adding. The optimum operation parameters for Fenton process included reaction time of 45 minutes, H_2O_2 dosage of 100 mg/L, and Fe^{2+} dosage of 80 mg/L. By running the Fenton reactor with the optimum parameters, the treatment efficiency of COD was 81.5%. The COD value of the effluent reached the discharge standard that satisfy the Vietnamese standard of industrial wastewater discharge QCVN 40:2011/BTNMT (column B).

TÓM TẮT

Nghiên cứu này được tiến hành nhằm xác định các thông số vận hành thích hợp của quy trình keo tụ - tạo bông kết hợp với phản ứng Fenton để xử lý nước thải nhà máy in. Các thí nghiệm được tiến hành trên mô hình bể keo tụ - tạo bông, bể phản ứng Fenton quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả cho thấy các thông số vận hành tối ưu của bể keo tụ - tạo bông để xử lý nước thải nhà máy in là 150 mg PAC/L kết hợp 67,5 mg CaCO_3 /L, không cần bổ sung chất trợ keo tụ. Khảo sát các thông số vận hành quá trình Fenton cho kết quả tối ưu gồm thời gian phản ứng 45 phút, liều lượng H_2O_2 là 100 mg/L, liều lượng Fe^{2+} là 80 mg/L. Vận hành bể phản ứng Fenton với các thông số nêu trên, hiệu suất xử lý COD trong nước thải đạt 81,5%. Giá trị COD trong nước thải sau xử lý Fenton đã đạt được yêu cầu xả thải theo quy định của QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

Trích dẫn: Lê Hoàng Việt, Trần Phương Bình, Mai Trung Hậu và Nguyễn Võ Châu Ngân, 2017. Khảo sát một số thông số vận hành quy trình keo tụ - tạo bông kết hợp fenton xử lý nước thải nhà máy in. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. Số chuyên đề: Môi trường và Biến đổi khí hậu (1): 162-172.

1 GIỚI THIỆU

Quá trình làm sạch các thiết bị và máy móc trong nhà máy in đã tạo ra lượng nước thải chứa kim loại nặng, các dung môi hữu cơ, chất rắn lơ

lửng và độ màu cao (Fenton, 1894). Nếu không được xử lý tốt nước thải nhà máy in có thể ảnh hưởng đến quá trình quang hợp và đời sống của thủy sinh, làm giảm mỹ quan môi trường, gây ô nhiễm nguồn nước mặt và nước ngầm. Có nhiều

phương pháp xử lý nước thải nhà máy in đã được nghiên cứu và áp dụng như: đông tụ (Metes *et al.*, 2000), xử lý bằng phương pháp sinh học với vi khuẩn *Bacillus sp.* (Zhang *et al.*, 2003), ô-xy hóa hóa học sử dụng quá trình Fenton và đông tụ (Ma & Xia, 2009).

Phương pháp keo tụ - tạo bông là quy trình xử lý có hiệu quả cao ở hầu hết các hệ thống xử lý nước và nước thải. Mục đích của quy trình này là nâng cao hiệu suất loại bỏ chất rắn lơ lửng của các công đoạn tiếp sau như lắng hay lọc. Trong quy trình keo tụ - tạo bông các chất rắn lơ lửng có kích thước rất nhỏ và mang điện tích tạo điều kiện kết dính với nhau thành các bông cặn đủ lớn và nặng để có thể loại bỏ dễ dàng. Song song đó cũng làm giảm nồng độ các kim loại nặng, chất hữu cơ độc... do các chất này bị hấp phụ trên bề mặt các bông cặn (Lê Hoàng Việt & Nguyễn Võ Châu Ngân, 2016).

Tác nhân Fenton là một hệ hóa chất gồm muối sắt, H_2O_2 trong môi trường a-xít được dùng để phân hủy nhiều loại chất ô nhiễm, trong đó thường sử dụng nhất để xử lý các chất hữu cơ bền (Trần Mạnh Trí & Trần Mạnh Trung, 2006). Ưu điểm của tác nhân Fenton là có thể chuyển hóa nhiều chất ô nhiễm thành các chất không nguy hại hay thành các chất có khả năng phân hủy sinh học và dư lượng của tác nhân Fenton không gây nguy hại cho môi trường (Lê Hoàng Việt & Nguyễn Võ Châu Ngân, 2016). Từ các ưu điểm này, Ma & Xia (2009) đã sử dụng quy trình Fenton để xử lý nước thải mực in cho hiệu suất loại bỏ COD khoảng 93,4%. Tuy nhiên, quá trình Fenton sử dụng rất nhiều hóa chất làm cho chi phí xử lý tăng cao (Trần Mạnh Trí & Trần Mạnh Trung, 2006), do đó để giảm chi phí xử lý có thể chọn kết hợp với xử lý keo tụ - tạo bông. Nghiên cứu này được tiến hành nhằm khảo sát các thông số vận hành thích hợp của

quá trình keo tụ - tạo bông và của quá trình Fenton để xử lý nước thải nhà máy in, góp phần bảo vệ môi trường.

2 PHƯƠNG PHÁP VÀ PHƯƠNG TIỆN NGHIÊN CỨU

2.1 Địa điểm, thời gian và đối tượng nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện tại phòng thí nghiệm Xử lý nước thuộc Bộ môn Kỹ thuật Môi trường, Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ. Thời gian thực hiện khoảng từ tháng 01 đến tháng 4 năm 2017.

Đối tượng nghiên cứu là nước thải ngành in được thu thập tại công ty in ở thành phố Cần Thơ.

2.2 Phương tiện và thiết bị thí nghiệm

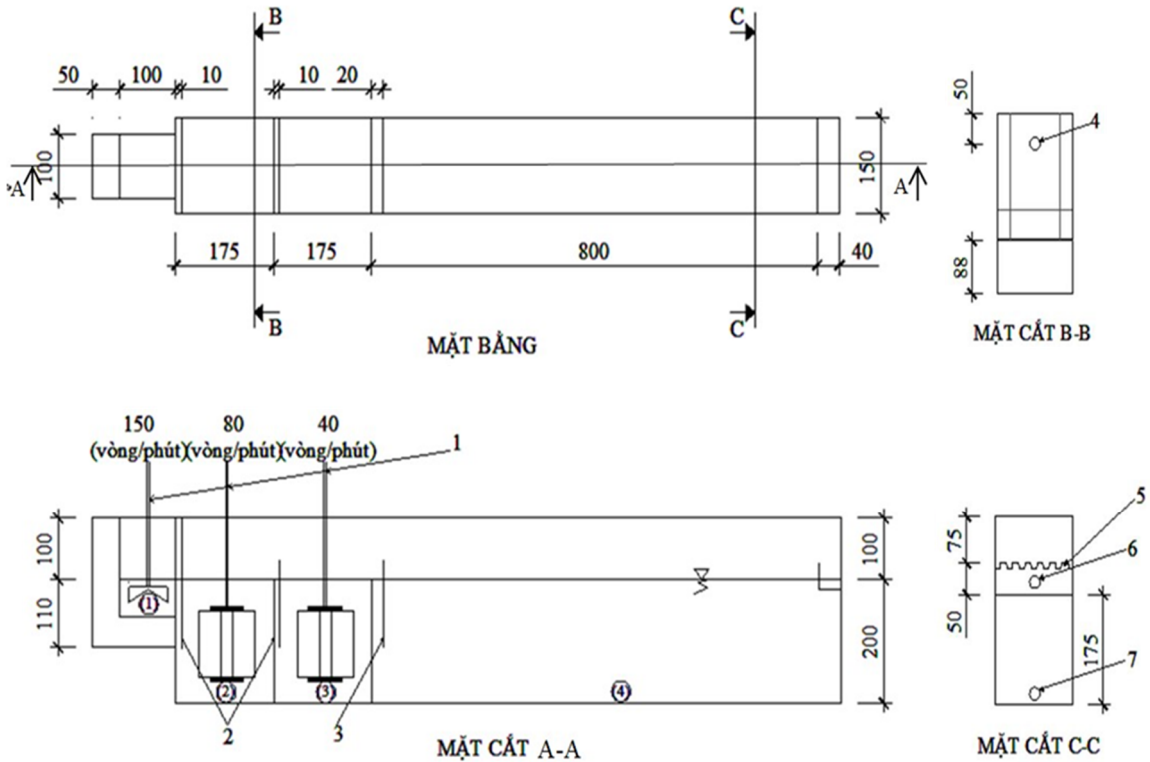
2.2.1 Hóa chất

Nghiên cứu thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm với các hóa chất sử dụng bao gồm:

- Phèn PAC: công thức $Al_n(OH)_m Cl_{3n-m}$, xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết $\geq 30\%$.
- Phèn sắt: công thức $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, xuất xứ Trung Quốc, độ tinh khiết 99%.
- Hydro peroxid: công thức H_2O_2 , xuất xứ Trung Quốc, nồng độ 30%.
- Polymer: sử dụng polymer cation specfloc C-1492 HMW công thức $(C_3H_5ON)_n$, xuất xứ Anh Quốc

2.2.2 Mô hình bể keo tụ - tạo bông

Mô hình chế tạo bằng thủy tinh dày 5 mm gồm 3 ngăn: ngăn khuấy nhanh (1), ngăn khuấy chậm (2, 3) và ngăn lắng (4). Mô hình thiết kế với lưu lượng nước thải $Q = 0,4$ L/phút ứng với thời gian lưu nước ở các ngăn của bể keo tụ lần lượt là 1,5 phút, 13 phút, 13 phút và ở bể lắng là 60 phút.



Hình 1: Mô hình bể keo tụ - tạo bông

– Ngăn khuấy nhanh (1):

Vận tốc khuấy: 150 vòng/phút

Thời gian lưu: $t_1 = 1,5$ phút (Trịnh Xuân Lai, 2011)

Thể tích ngăn khuấy nhanh: $V_1 = 0,4$ L/phút \times 1,5 phút = 0,6 L

– Ngăn khuấy chậm (2, 3):

Ngăn khuấy chậm thiết kế thành 2 ngăn có kích thước và thời gian lưu bằng nhau. Vận tốc từng ngăn khuấy chậm (2, 3) lần lượt là 80 vòng/phút và 40 vòng/phút.

Thời gian lưu mỗi ngăn: $t_2 = t_3 = 13$ phút (Trịnh Xuân Lai, 2011)

Thể tích mỗi ngăn khuấy chậm: $V_2 = V_3 = 0,4$ L/phút \times 13 phút = 5,2 L

– Ngăn lắng (4):

Thời gian lưu trong ngăn: $t_4 = 1$ giờ = 60 phút

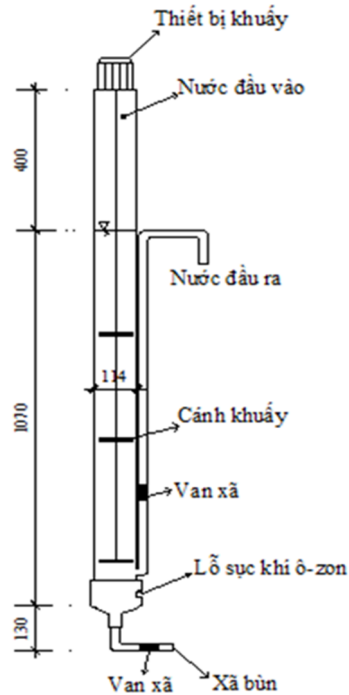
Thể tích: $V_4 = 0,4$ L/phút \times 60 phút = 24 L

2.2.3 Mô hình bể phản ứng Fenton

Mô hình bể Fenton gồm các bể có kích thước 0,114 m \times 1,6 m (đường kính \times chiều cao), chiều cao hoạt động là 1,07 m. Các bể được trang bị hệ thống khuấy trộn gồm 3 cánh khuấy đồng trục có

thể thay đổi vận tốc, vận tốc của cánh khuấy là 150 vòng/phút.

Mô hình được vận hành theo nguyên tắc bể phản ứng liên tục cho cả hai trường hợp.



Hình 2: Mô hình bể phản ứng phenton

2.3 Phương pháp thí nghiệm

2.3.1 Thí nghiệm keo tụ - tạo bông

Thí nghiệm định hướng được thực hiện trên bộ Jartest (ET750 Lovibond) nhằm xác định các thông số vận hành nên chỉ tiến hành một lần không lặp lại. Sơ đồ bố trí các thí nghiệm được trình bày trong Hình 3.

a. *Thí nghiệm 1: chọn lượng chất keo tụ và so sánh hiệu quả giữa CaCO₃ và Na₂CO₃*

Trong nghiên cứu này, chọn chất keo tụ là PAC (Poly Aluminium Chloride) đang phổ biến trên thị trường. PAC có thể hoạt động ở khoảng pH rộng là 5 - 8, thời gian keo tụ nhanh, ít làm biến động pH nước, không bị đục khi dùng thiếu hoặc thừa phèn. PAC có khả năng loại bỏ các chất hữu cơ hòa tan và không hòa tan cùng kim loại nặng tốt hơn phèn sunfat, tạo ra ít bùn hơn phèn nhôm sun-fat khi sử dụng cùng liều lượng (Gebbie, 2001).

Đối với nước thải có độ kiềm thấp có thể sử dụng vôi (CaCO₃) hoặc soda (Na₂CO₃) để bổ sung độ kiềm cho nước thải giúp quá trình keo tụ đạt

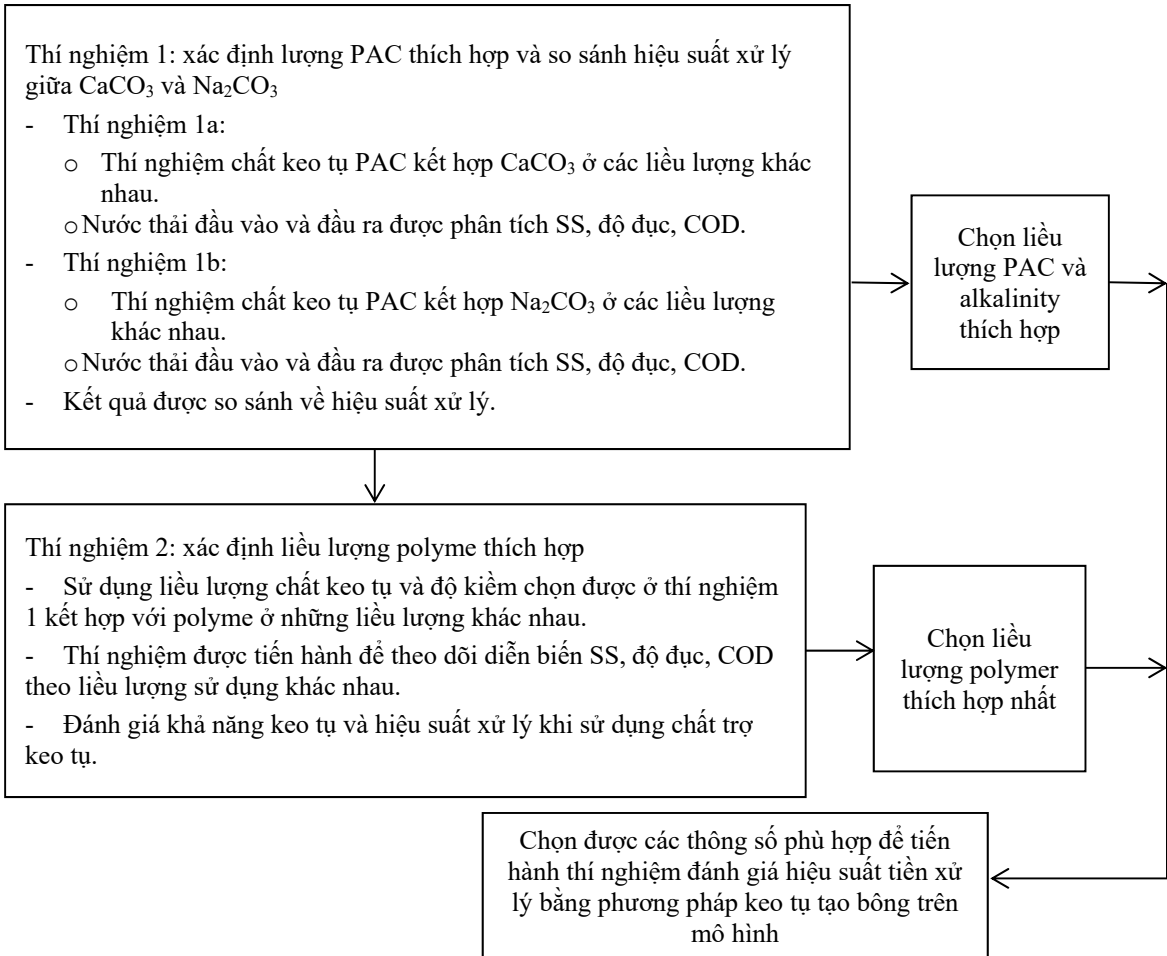
hiệu suất cao hơn (Lê Hoàng Việt & Nguyễn Võ Châu Ngân, 2016). Nghiên cứu này so sánh hiệu suất xử lý giữa việc sử dụng CaCO₃ và Na₂CO₃. Có 2 thí nghiệm được bố trí:

- Thí nghiệm 1a: keo tụ nước thải với các liều lượng PAC biến thiên từ 50 mg/L đến 300 mg/L (mỗi khoảng biến thiên 50 mg/L) tương ứng với liều lượng CaCO₃ biến thiên từ 22,5 mg/L đến 135 mg/L.

- Thí nghiệm 1b: thực hiện tương tự thí nghiệm 1a nhưng sử dụng Na₂CO₃ với liều lượng biến thiên từ 22,5 mg/L đến 135 mg/L.

b. *Thí nghiệm 2: xác định lượng polyme thích hợp*

Sau khi xác định được liều lượng chất keo tụ, độ kiềm thích hợp từ thí nghiệm 1, thực hiện thí nghiệm tiếp theo với chất trợ keo tụ polyme để tăng hiệu suất loại bỏ SS, COD, độ màu. Chọn khoảng liều lượng polyme để tiến hành thí nghiệm theo tài liệu của Trần Văn Nhân & Ngô Thị Nga (2009) từ 0 - 5 mg/L.



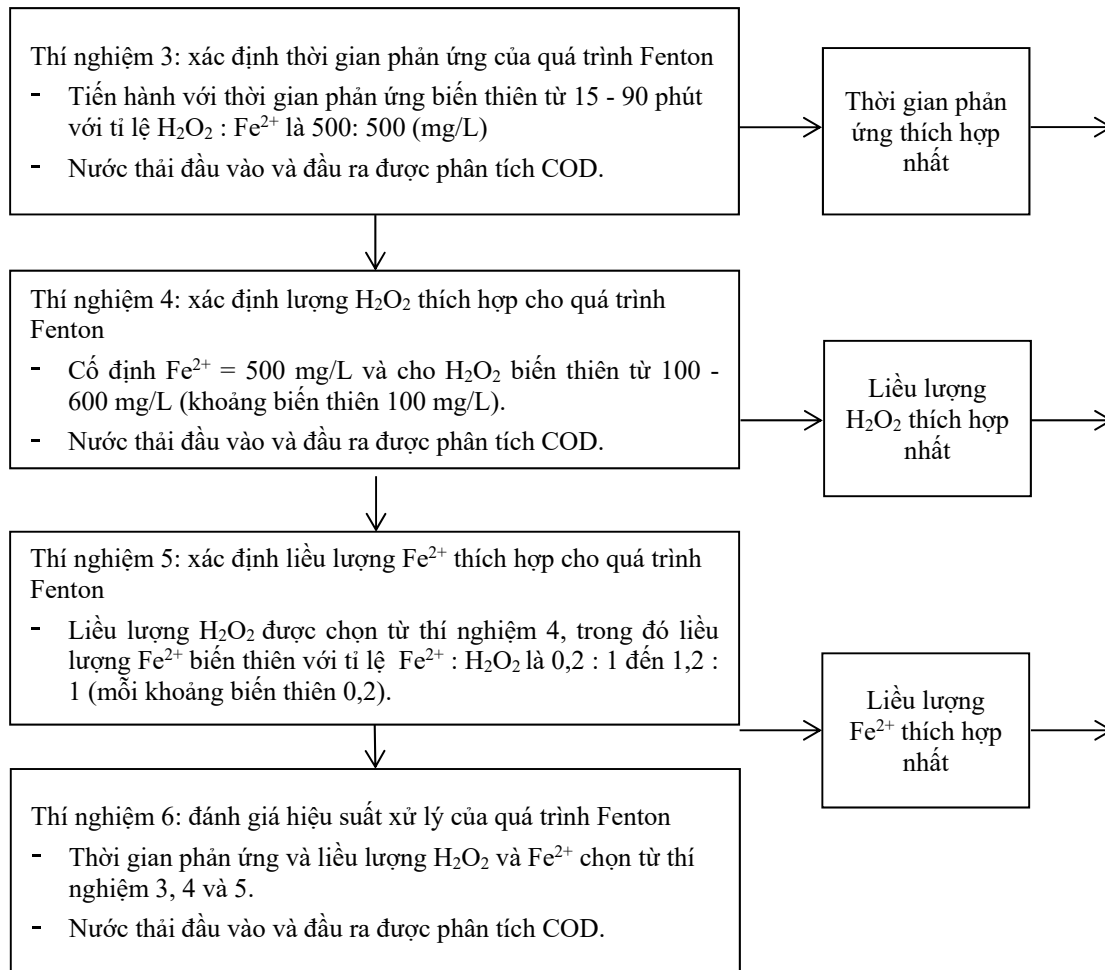
Hình 3: Sơ đồ bố trí các thí nghiệm định hướng keo tụ tạo bông trên bộ Jartest

2.3.2 Thí nghiệm quá trình Fenton

Thí nghiệm được thực hiện trên bộ Jarrest nhằm xác định các thông số vận hành như thời gian phản ứng, liều lượng H₂O₂, liều lượng Fe²⁺ thích hợp nhất cho quá trình Fenton. Trong thí nghiệm này, chỉ có thông số COD của mẫu nước thải được phân

tích để đánh giá hiệu suất xử lý, tiết kiệm chi phí nghiên cứu.

Các thí nghiệm chỉ được thực hiện 1 lần, tuy nhiên để tăng độ tin cậy của kết quả đã có 3 mẫu nước từ mỗi thí nghiệm được thu thập và phân tích để gia tăng độ tin cậy của kết quả. Sơ đồ bố trí các thí nghiệm Fenton được trình bày trong Hình 4.



Hình 4: Sơ đồ bố trí các thí nghiệm định hướng quá trình Fenton

2.4 Phương pháp và phương tiện phân tích mẫu

Các thông số đánh giá chất lượng nước được thu thập và phân tích theo quy định.

Bảng 1: Phương pháp phân tích các chỉ tiêu chất lượng nước

Thông số	Phương pháp
pH	TCVN 6492:2011
SS	TCVN 6625:2000
Độ màu	TCVN 6185:2008
BOD ₅	SMEWW 5210B
COD	TCVN 6491:1999
TKN	TCVN 6638:2000
TP	SMEWW:4500-P
Fe	TCVN 6177:1996
Zn	TCVN 6193:1996
Cu	US EPA Method 200.7
Pb	US EPA Method 200.7

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Thành phần và tính chất nước thải nhà máy in

Nước thải được lấy từ công thải của nhà máy in lúc 9 h và liên tiếp trong 3 ngày để xác định thành phần, tính chất của nước thải. Về mặt cảm quan,

nước thải có màu trắng đục, có mùi hôi ít. Trong nghiên cứu này, giả sử nước thải từ nhà máy xả vào hệ thống thoát nước đô thị chưa có nhà máy xử lý nước thải tập trung, khi đó chọn so sánh với QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (cột B) và áp dụng giá trị $C_{max} = C$.

Bảng 2: Thành phần nước thải nhà máy in

Thông số	Đơn vị	Trung bình (n = 3)	QCVN 40:2011/BTNMT (cột B)
pH	-	5 ± 0,60	5,5 - 9,0
Độ màu	PCU	5.433,34 ± 187,73	150 NTU
SS	mg/L	287,87 ± 75,04	100
Độ kiềm	mg/L	58,89 ± 15,75	-
BOD ₅	mg/L	257,5 ± 20,82	50
COD	mg/L	2.026,24 ± 172,06	150
TKN	mg/L	44,79 ± 8,56	40
TP	mg/L	26,46 ± 7,12	6
Fe	mg/L	9,10 ± 1,65	5
Zn	mg/L	7,4 ± 1,73	3
Cu	mg/L	0,08 ± 0,01	2
Pb	mg/L	KPH	0,5

Nước thải có pH dao động từ 4,6 - 5,7 khá thấp không thích hợp cho quá trình keo tụ bằng phèn PAC, phèn PAC hoạt động từ pH 5 - 8 (Gebbie, 2001).

Tỉ lệ BOD₅/COD ~ 0,1 không thích hợp cho quá trình xử lý sinh học nên chọn quá trình xử lý hóa - lý cho nước thải nhà máy in.

Nồng độ chất rắn lơ lửng trong nước thải thấp do nước thải đã chảy qua hệ thống thoát nước có nhiều hố ga lắng cặn.

Độ màu của nước thải cao và chứa các kim loại nặng, đặc biệt Fe, Zn cao hơn tiêu chuẩn xả thải ra nguồn tiếp nhận.

Với những đặc tính trên, để xử lý hiệu quả nước thải cần sử dụng phương pháp xử lý hóa học là quá trình keo tụ tạo bông - kết hợp với quá trình Fenton. Với pH của nước thải thí nghiệm cần dùng NaOH 10% điều chỉnh về pH trung tính (≈ 7) phù hợp cho quá trình keo tụ (Gebbie, 2001) và sau đó dùng H₂SO₄ 98,98% điều chỉnh nước thải về khoảng pH ≈ 3 phù hợp cho quá trình Fenton (Parson, 2004). Hai loại hóa chất NaOH và H₂SO₄ được chọn để điều chỉnh pH của nước thải là do tính chất sẵn có trên thị trường và dễ quản lý.

3.2 Kết quả thí nghiệm keo tụ

3.2.1 *Thí nghiệm 1: chọn liều lượng chất keo tụ và so sánh hiệu suất xử lý giữa CaCO₃ và Na₂CO₃*

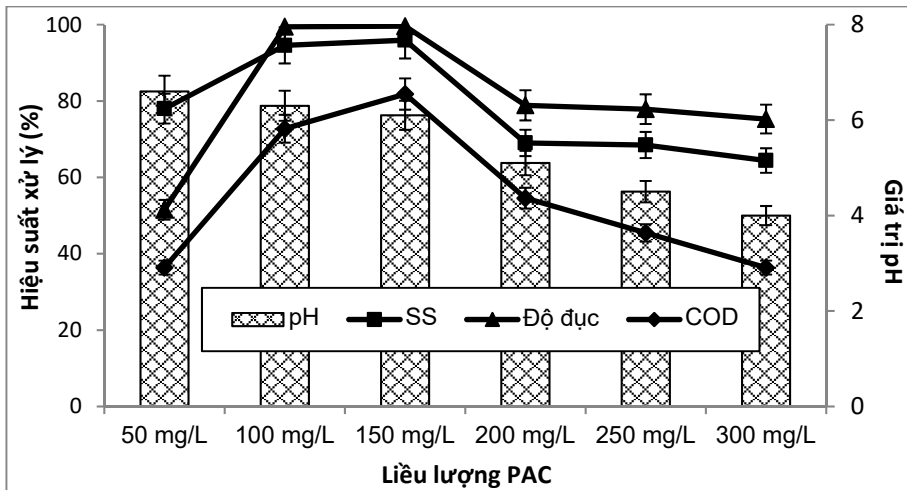
a. *Thí nghiệm 1a: xác định lượng PAC và hiệu suất xử lý của CaCO₃*

Trong thí nghiệm này nồng độ SS và COD

giảm mạnh khi lượng PAC tăng từ 50 mg/L đến 150 mg/L. PAC tạo nên các ion Al³⁺ có khả năng trung hòa điện tích các hạt keo, đồng thời hình thành Al(OH)₃ kết tủa, kết tủa này hấp phụ các hạt keo và kéo theo chất rắn lơ lửng trong nước thải lắng xuống. Tiếp tục tăng lượng PAC, giá trị SS và COD có khuynh hướng tăng trở lại, điều này là do khi sử dụng chất keo tụ quá liều, lượng ion Al³⁺ trong nước tăng cao, các hạt keo hút nhiều ion Al³⁺ sẽ tái ổn định và giảm khả năng lắng.

Nồng độ COD trước xử lý là 1.836,5 mg/L sẽ giảm xuống mức thấp nhất 333,9 mg/L ở liều lượng PAC là 150 mg/L, COD giảm một phần là do chất hữu cơ trong nước thải nằm dưới dạng SS và các hạt keo, do đó khi SS giảm sẽ làm cho COD trong nước giảm theo. Ngoài ra, một phần chất hữu cơ dạng hòa tan cũng có thể bị hấp phụ và lắng theo các bông cặn. Ở liều lượng PAC > 150 mg/L, do các hạt keo tái ổn định trở lại, hiệu suất loại SS và hạt keo giảm dẫn đến hiệu suất loại bỏ COD cũng giảm theo.

Nước thải đầu vào có pH = 6 nên có thể dùng NaOH 10% để điều chỉnh đến pH = 7 thích hợp cho quá trình keo tụ của phèn PAC. Sau khi keo tụ pH giảm là do các ion nhôm trong phèn phản ứng với CaCO₃ trong nước thải tạo thành hydroxide nhôm kết tủa, để lại trong nước gốc a-xít có trong phèn và các ion H⁺ làm cho pH của nước giảm. Từ các kết quả trên chọn liều lượng PAC là 150 mg/L và CaCO₃ là 67,5 mg/L.

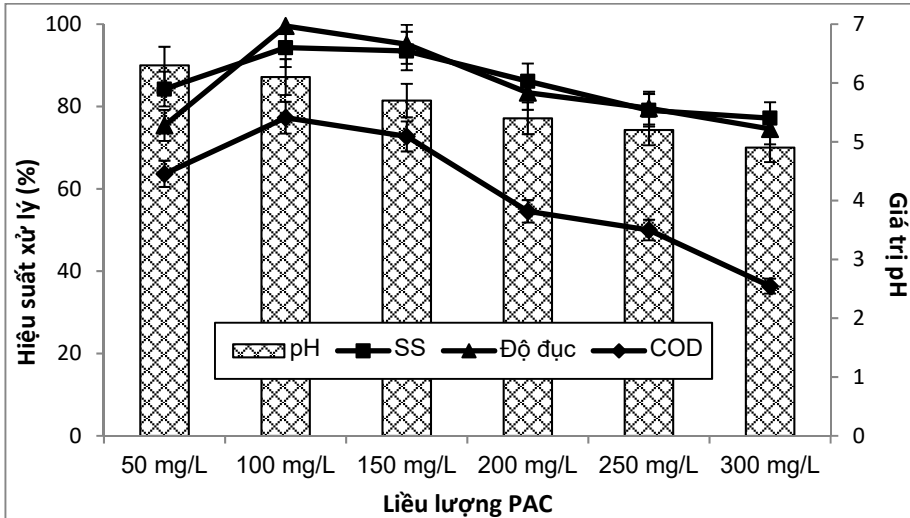


Hình 5: Giá trị pH và hiệu suất xử lý nước thải ở các liều lượng PAC kết hợp CaCO₃

b. Thí nghiệm 1b: xác định lượng PAC và hiệu suất xử lý của Na₂CO₃

Tương tự thí nghiệm 1a, nồng độ SS và COD giảm mạnh khi liều lượng PAC tăng từ 50 mg/L đến 100 mg/L. Nồng độ COD trước xử lý là 1.836,5 mg/L giảm xuống mức thấp nhất 417,5 mg/L ở liều lượng PAC là 100 mg/L. Nhưng nếu tăng liều lượng PAC > 100 mg/L các hạt keo tái ổn định trở lại, hiệu suất loại SS và hạt keo giảm dần đến hiệu suất loại bỏ COD cũng giảm theo.

Nước thải đầu vào có pH = 6 nên có thể dùng NaOH 10% để điều chỉnh về pH = 7 thích hợp cho quá trình keo tụ của PAC. Sau khi keo tụ pH giảm là do các ion nhôm trong phèn phản ứng với Na₂CO₃ trong nước thải tạo thành hydroxide nhôm kết tủa, để lại trong nước gốc a-xít có trong phèn và các ion H⁺ làm cho pH của nước giảm. Từ các kết quả trên chọn liều lượng PAC là 100 mg/L và liều lượng Na₂CO₃ là 45 mg/L.



Hình 6: Giá trị pH và hiệu suất xử lý nước thải ở các liều lượng PAC kết hợp Na₂CO₃

Từ kết quả của thí nghiệm 1a và 1b, hiệu suất xử lý nước thải nhà máy in khi sử dụng PAC kết hợp với CaCO₃ cao hơn so với PAC kết hợp với Na₂CO₃. Vậy chọn liều lượng phèn PAC là 150 mg/L kết hợp CaCO₃ liều lượng 67,5 mg/L cho thí nghiệm tiếp theo.

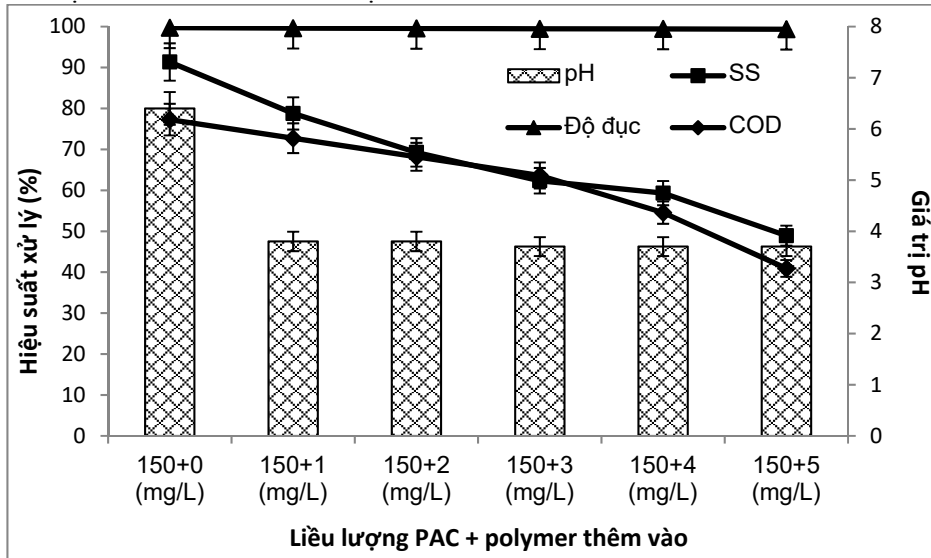
3.2.2 Thí nghiệm 2: xác định lượng polyme thích hợp

Sau khi xác định được liều lượng chất keo tụ, alkalinity và pH thích hợp từ thí nghiệm 1, tiến hành thí nghiệm kết hợp PAC với polyme để tăng hiệu suất keo tụ loại bỏ SS, COD, độ đục trong nước thải.

Kết quả phân tích cho thấy nồng độ SS và COD tăng mạnh khi liều lượng polyme tăng từ 1 mg/L đến 5 mg/L so với nghiệm thức không thêm polyme. Do polyme tạo nên các ion âm có khả năng làm giảm điện tích các hạt keo tạo độ nhớt của nước. PAC còn hình thành $Al(OH)_3$ kết tủa, khi điện tích âm càng nhiều thì kết tủa này hấp phụ nhiều hạt keo điện tích âm dẫn đến tái ổn định các

hạt keo và làm cho các bông cặn lắng chậm hơn, hiệu suất xử lý SS trong nước thải giảm xuống.

Như vậy, việc thêm polymer vào không làm tăng hiệu suất xử lý nước thải như mong đợi. Chọn liều lượng PAC là 150 mg/L kết hợp với $CaCO_3$ ở mức 67,5 mg/L, không bổ sung polyme cho thí nghiệm tiếp theo.



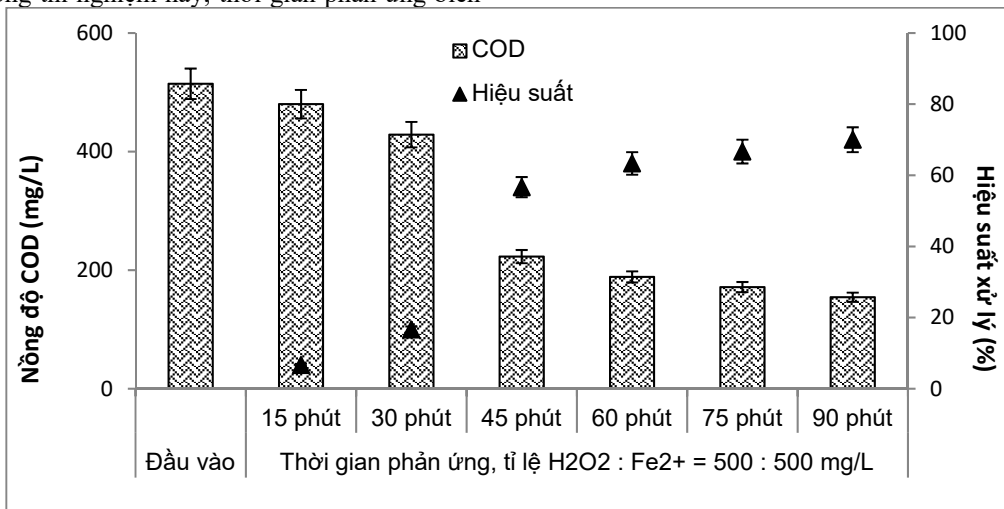
Hình 7: Giá trị pH và hiệu suất xử lý nước thải ở các liều lượng PAC (kết hợp $CaCO_3$) với liều lượng polyme khác nhau

3.3 Kết quả thí nghiệm Fenton

3.3.1 Thí nghiệm 3: xác định thời gian phản ứng của quá trình Fenton

Trong thí nghiệm này, thời gian phản ứng biến

thiên từ 15 - 90 phút với mỗi khoảng biến thiên 15 phút. Giá trị pH được điều chỉnh về tương đương 3, liều lượng Fe^{2+} (30%) là 500 mg/L, liều lượng H_2O_2 (30%) là 500 mg/L (Umadevi, 2015).



Hình 8: Hiệu suất xử lý COD bằng quá trình Fenton ở các mức thời gian khác nhau

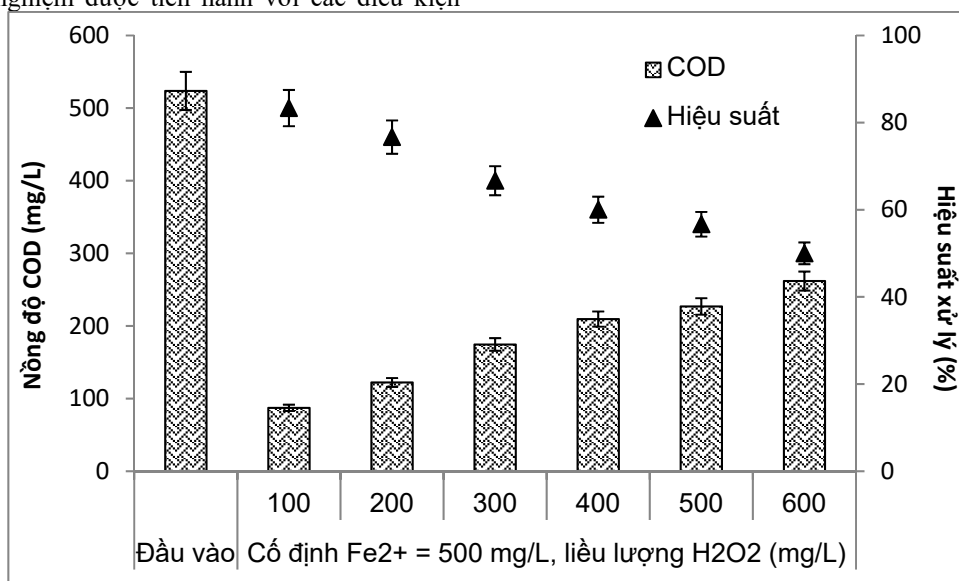
Hiệu suất loại bỏ COD trong nước thải tăng theo thời gian phản ứng từ 6,7% (15 phút) đến 70% (90 phút). Kết quả này tương đồng với một nghiên

cứ trước đây của Lê Xuân Vĩnh *et al.* (2015) xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp UV/Fenton, thời gian phản ứng tối ưu là 90 phút.

Tuy nhiên, có thể nhận thấy khoảng thời gian từ 15 đến 45 phút, hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 6,7% lên 56,7%, nhưng từ 45 đến 90 phút hiệu suất xử lý tăng chậm từ 56,7% lên 70%. Do đó, nếu tính đến bài toán kinh tế, để giảm chi phí đầu tư và điện năng tiêu tốn cho quá trình xử lý thì thời gian phản ứng 45 phút được chọn cho thí nghiệm tiếp theo.

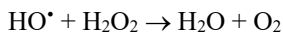
3.3.2 *Thí nghiệm 4: xác định liều lượng H₂O₂ thích hợp cho quá trình Fenton*

Thí nghiệm được tiến hành với các điều kiện



Hình 9: Nồng độ và hiệu suất xử lý COD bằng quá trình Fenton ở các mức liều lượng H₂O₂

Khi liều lượng H₂O₂ ở mức 100 mg/L hiệu suất xử lý COD đạt cao nhất 83,3%, tăng liều lượng H₂O₂ nhưng hiệu suất xử lý COD giảm là do nồng độ của H₂O₂ trong nước thải cao làm tăng quá trình ô-xy hóa dẫn tới giảm hiệu suất xử lý COD. Điều này là do lượng H₂O₂ dư sẽ tham gia phản ứng với gốc HO[•] tạo thành nước và oxygen nên làm giảm lượng gốc tự do này. Đồng thời, một phần các gốc tự do HO[•] có xu hướng kết hợp lại với nhau cũng dẫn đến giảm số lượng gốc tự do trong hệ phương trình sau:



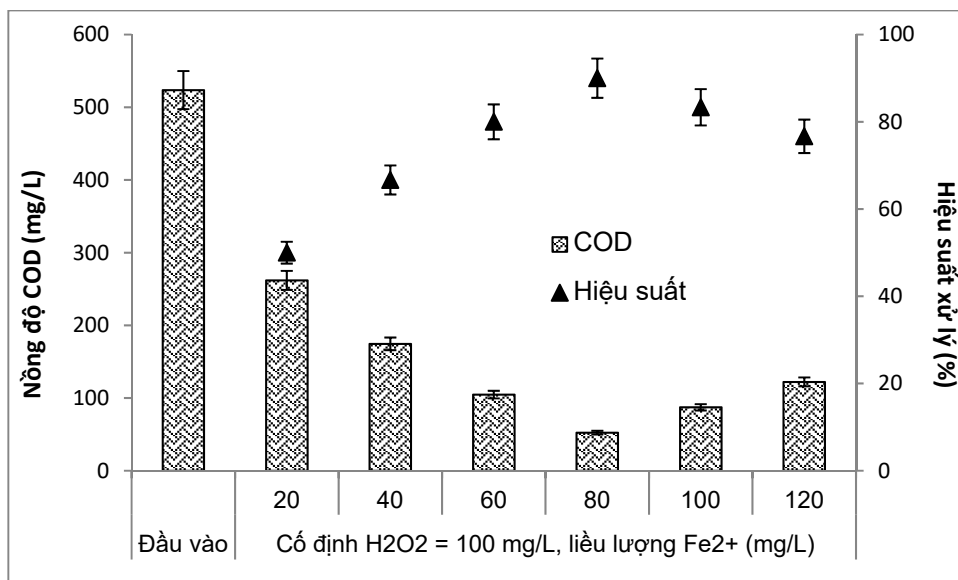
Trong một nghiên cứu trước đây của Nguyễn Ngọc Lân *et al.* (2011), hàm lượng H₂O₂ phù hợp để xử lý nước thải dệt nhuộm bằng quy trình Peroxone là 250 - 500 mg/L. Cũng trên nước thải dệt nhuộm, Lê Xuân Vĩnh *et al.* (2015) báo cáo

phản ứng tương tự thí nghiệm 1, thời gian tồn lưu 45 phút chọn từ thí nghiệm trên. Các tỉ lệ H₂O₂ : Fe²⁺ được cho biến thiên với mỗi khoảng biến thiên là 0,2 : 1,0, theo đó thí nghiệm được tiến hành với việc cố định lượng Fe²⁺ = 500 mg/L, cho H₂O₂ (30%) vào bể phản ứng với lượng biến thiên từ 100 - 600 mg/L (mỗi khoảng biến thiên 100 mg/L). Nước thải được điều chỉnh về pH ≈ 3, liều lượng H₂O₂ (30%) là 500 mg/L (Umadevi, 2015).

hàm lượng H₂O₂ phù hợp để xử lý bằng phương pháp UV/Fenton là 110 - 660 mg/L. Do đó, nghiên cứu này không giảm liều lượng H₂O₂ xuống thấp hơn 100 mg/L vì hiệu suất xử lý COD đã khá tốt, và sử dụng giá trị 100 mg/L cho thí nghiệm tiếp theo.

3.3.3 *Thí nghiệm 5: xác định liều lượng Fe²⁺ thích hợp cho quá trình Fenton*

Thí nghiệm này được tiến hành nhằm đánh giá ảnh hưởng của liều lượng Fe²⁺ đến hiệu suất xử lý của quá trình Fenton. Nước thải có pH ≈ 3 (Umadevi, 2015), thời gian phản ứng chọn 45 phút, liều lượng H₂O₂ được chọn từ thí nghiệm 4, liều lượng Fe²⁺ biến thiên từ 20 - 120 mg/L với mỗi khoảng biến thiên 20 mg/L. Trong thí nghiệm này, lượng Fe²⁺ đưa vào thấp hơn so với thí nghiệm định hướng 4 là do nhóm nghiên cứu điều chỉnh theo giá trị tham khảo của nước thải nhà máy in trong thực tế.



Hình 10: Hiệu suất xử lý COD bằng quá trình Fenton ở các mức liều lượng Fe²⁺

Khi lượng Fe²⁺ biến thiên từ 20 mg/L đến 80 mg/L nồng độ COD giảm nhanh từ 261,82 mg/L xuống còn 52,36 mg/L, và từ liều lượng 80 mg/L đến 120 mg/L thì nồng độ COD tăng từ 52,36 mg/L lên 122,18 mg/L. Do khi liều lượng của Fe²⁺ quá cao sẽ làm cho lượng sắt hydroxide kết tủa quá nhiều nên hiệu suất xử lý giảm xuống. Vì vậy, chọn liều lượng Fe²⁺ là 80 mg/L để tiến hành thí nghiệm tiếp theo.

3.3.4 Thí nghiệm 6: đánh giá hiệu suất xử lý của quá trình Fenton

Thí nghiệm này được thực hiện với nước thải có pH ≈ 3 (Umadevi, 2015) và các thông số đã chọn từ các thí nghiệm trước đó: thời gian tồn lưu 45 phút (chọn từ thí nghiệm 3), liều lượng H₂O₂ (30%) là 100 mg/L (chọn từ thí nghiệm 4), liều lượng Fe²⁺ (30%) là 80 mg/L (chọn từ thí nghiệm 5).

Kết quả phân tích COD của mẫu nước thải đầu vào (sau keo tụ) và mẫu nước thải sau phản ứng Fenton là 450,78 mg/L và 83,48 mg/L. Giá trị COD trong nước thải đầu ra của nghiên cứu này đã đạt tiêu chuẩn xả thải theo quy định của QCVN 40:2011/BTNMT (cột B). Lượng chất hữu cơ giảm sau xử lý là do sự hình thành gốc [•]OH hoạt tính và phản ứng ô-xy hóa chất hữu cơ trong bể Fenton. Gốc [•]OH sau khi hình thành sẽ tham gia vào phản ứng ô-xy hóa các hợp chất hữu cơ có trong nước thải, chuyển từ dạng cao phân tử thành các chất hữu cơ có khối lượng phân tử thấp. Riêng những chất hữu cơ phân tử thấp sẽ bị ô-xy hóa thành CO₂ làm giảm hàm lượng chất hữu cơ trong nước, kéo theo giá trị COD của nước thải giảm.

Hiệu suất xử lý trong thí nghiệm này khá cao đạt 81,5% nhưng vẫn thấp hơn hiệu suất 93,4% được ghi nhận bởi Ma & Xia (2009) khi xử lý nước thải mực in bằng quá trình ô-xy hóa hóa học sử dụng quá trình Fenton kết hợp đồng tụ, tuy nhiên lại cao hơn nghiên cứu trên nước thải dệt nhuộm của Nguyễn Ngọc Lan (2011) với hiệu suất xử lý COD tối đa đạt 80%. Hiệu suất xử lý COD của nghiên cứu này còn hạn chế có thể do thí nghiệm chỉ sử dụng mô hình Fenton đơn thuần để xử lý mà không kết hợp với một công đoạn xử lý nâng cao như Fenton kết hợp đồng tụ, Fenton kết hợp ô-zone...

4 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Nước thải nhà máy in có thể được xử lý bằng bể keo tụ - tạo bông với các thông số vận hành tối ưu: liều lượng phèn PAC là 150 mg/L và liều lượng CaCO₃ là 67,5 mg/L, không cần bổ sung chất trợ keo tụ polymer. Khi đó hiệu suất xử lý độ đục, SS và COD lần lượt là 99,7%, 91,3% và 77,3%.

Nước thải sau khi keo tụ cho qua bể phản ứng Fenton trong 45 phút ở pH = 3, liều lượng H₂O₂ là 100 mg/L và liều lượng Fe²⁺ là 80 mg/L, hiệu suất xử lý COD đạt 81,5%. Giá trị COD trong nước thải đầu ra đã đạt tiêu chuẩn xả thải theo quy định.

Phản ứng Fenton sẽ tạo ra một lượng Fe(OH)₃ có thể tồn tại và đưa ra môi trường theo bùn thải, do đó cần tiếp tục nghiên cứu hướng quản lý và xử lý tốt nguồn thải này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bộ Tài nguyên và Môi trường (2011). Thông tư số 47:2011/BTNMT ngày 28/12/2011 ban hành QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
- Fenton H. J. H. (1894). Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *J. Chem. Soc., Trans.* 65(65): 899–911.
- Gebbie P. (2001). Using polyaluminium coagulants in water treatment. Conference proceeding of 64th annual water industry engineers and operators.
- Lê Hoàng Việt, Nguyễn Võ Châu Ngân (2016). Giáo trình Kỹ thuật xử lý nước thải. NXB Đại học Cần Thơ.
- Lê Xuân Vinh, Lý Tiểu Phụng, Tô Thị Hiền (2015). Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton. Tạp chí Phát triển KH&CN Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia TP. HCM, 18(6): 201–211.
- Ma X. J., Xia H. L. (2009). Treatment of waterbased printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *J. Hazard. Mater.* 162(1): 386–390.
- Metes A., Koprivanac N., Glasnovic A. (2000). Flocculation as a treatment method for printing ink wastewater. *Water Environ. Res.* 72(6): 680–688.
- Nguyễn Ngọc Lân, Hoàng Minh Ngọc, Dương Thị Thùy Linh (2011). Xử lý nước thải công nghiệp dệt nhuộm bằng quá trình Peroxone. Truy cập tại trang web <http://vea.gov.vn/vn/truyenthong/tapchimt/nctd42009/Pages/2011-11-07-15-13-24.aspx>, ngày 20/6/2017.
- Parsons S. (2004). Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA.
- Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2002). Giáo trình Công nghệ xử lý nước thải. NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- Trịnh Xuân Lai (2011). Xử lý nước cấp sinh hoạt và công nghệ. NXB Xây dựng Hà Nội.
- Umadevi V. (2015). Fenton process - A pre-treatment option for hospital wastewater. *International Journal of Innovation in Engineering and Technology* 5: 306–312.
- Zhang Y., Shi H., Qian Y. (2003). Biological treatment of printing ink wastewater. *Water Sci. Technol.* 47(1): 271–276.