



Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ
Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường

website: sj.ctu.edu.vn



DOI:10.22144/ctu.jsi.2017.045

GIẢI PHÁP LOẠI BỎ CROM TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI THUỘC DA CÁ SÁU

Nguyễn Xuân Hoàng, Huỳnh Long Toàn và Lê Hoàng Việt

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: 06/10/2017

Ngày duyệt đăng: 26/10/2017

Title:

Removal of chromium in the treatment of crocodile tanning industry

Từ khóa:

Keo tụ tạo bông, nước thải, oxy hóa nâng cao, xử lý crom

Keywords:

Advance oxidation, coagulation and flocculation, chromium removal, wastewater

ABSTRACT

Chromium is toxic for microorganisms as well as human health and environment; however, it is used extensively in tanning industry. Thus, chromium is obligatorily removed from the wastewater stream for applying next biological treatment steps. The coagulation-flocculation process and the advance oxidation by ozone have been studied to apply for crocodile tannery wastewater stream. The result showed that when the chromium containing effluent was treated by coagulation-flocculation (a combination of 500 mg/l FeCl_3 and 4 mg/L polymer C at pH 7.5) and advance oxidation of ozone column (height of 1.4 m, volume of 17 L, ozone generation of 2 g/h, and retention of 10 minutes), the concentration of Cr^{3+} , Cr^{6+} and color in the effluent were 0.09 mg/L, 0.00 mg/L, and 36.8 Pt/Co, respectively. These values of chromium (Cr^{3+} , Cr^{6+}) and color were lower than the limit value of national regulation QCVN 40:2011/BTNMT (column A) and were completely non-toxic for biological treatment process. Therefore, the coagulation-flocculation process combined with advance oxidation by ozone can be definitely applied to remove chromium from the wastewater stream as a pretreatment solution for tanning industry.

TÓM TẮT

Crom là tác nhân gây độc cho hệ vi khuẩn cũng như sức khỏe con người và môi trường nhưng lại được sử dụng nhiều trong ngành thuộc da. Do đó, chúng cần được loại bỏ ra khỏi dòng nước thải để có thể áp dụng các giải pháp xử lý sinh học tiếp theo. Quá trình keo tụ tạo bông và oxy hóa bằng ôzôn được nghiên cứu áp dụng cho nước thải thuộc da cá sấu. Kết quả thí nghiệm cho thấy sau khi nước thải chứa crom qua công đoạn xử lý keo tụ với tổ hợp (500 mg/L FeCl_3 và 4 mg/L polymer C ở pH 7,5) và cột oxy hóa nâng cao với tác nhân ôzôn (cao 1,4 m, thể tích 17 L, công suất phát ôzôn 2 g/h, thời gian 10 phút) thì kết quả ghi nhận nồng độ Cr^{3+} , Cr^{6+} và màu trong nước thải đầu ra lần lượt là 0,09 mg/L, 0,00 mg/L và 36,8 Pt/Co. Các giá trị crom (Cr^{3+} , Cr^{6+}) và màu thấp hơn giá trị cho phép của QCVN 40:2011/BTNMT, cột A và hoàn toàn không gây độc cho các công đoạn xử lý sinh học. Do đó, keo tụ tạo bông và oxy hóa nâng cao dùng ôzôn hoàn toàn có thể áp dụng để loại bỏ crom ra khỏi dòng thải như giải pháp tiền xử lý nước thải ngành thuộc da.

Trích dẫn: Nguyễn Xuân Hoàng, Huỳnh Long Toàn và Lê Hoàng Việt, 2017. Giải pháp loại bỏ crom trong xử lý nước thải thuộc da cá sấu. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. Số chuyên đề: Môi trường và Biến đổi khí hậu (1): 181-189.

1 TỔNG QUAN

Da thuộc tăng bình quân năm 2015 là 39.000 tấn da thuộc cứng, 197 triệu bìa da thuộc mềm và theo định hướng quy hoạch ngành đến năm 2020 là 63.000 tấn da thuộc cứng, 277 triệu bìa da thuộc mềm (1 bìa = 30 cm x 30 cm). Tại Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL), sản phẩm da thuộc, giày dép, cặp, túi, ví chế biến từ da cá sấu và da trăn được chú trọng quy hoạch phát triển (Bộ Công Thương, 2010). Công nghệ thuộc da ở Việt Nam còn ở mức trung bình thấp so với thế giới. Định mức sử dụng nước còn khá cao khoảng 40-50 m³/tấn da muối, so với các nước tiên tiến chỉ khoảng 30 m³/tấn da muối (Ngô Quang Đại và Nguyễn Hữu Cường, 2013).

Thuộc da là ngành công nghiệp có phát thải dưới cả 3 dạng rắn, lỏng, khí và thuộc nhóm ngành hạn chế đầu tư trong các khu công nghiệp. Chất hữu cơ không mong muốn như lông, mỡ, thịt... trong nguyên liệu ban đầu (da tươi, da muối) được loại bỏ cùng hóa chất dư thừa trong quá trình sử dụng (vô cơ và hữu cơ, đặc biệt là Cr³⁺). Sự phân hủy các chất hữu cơ có trong nguyên liệu ban đầu tạo mùi hôi thối đặc trưng; dung môi bay hơi và khí thải của nồi hơi cũng góp phần gây ô nhiễm môi trường không khí trong khu vực sản xuất (Bộ Công Thương, 2010). Trong đó, dòng phát thải lỏng chính chứa crom – hóa chất có độc tính cao,

gây nguy hiểm ngay cả hàm lượng nhỏ. Theo Quy chuẩn Việt Nam 40:2011/BTNMT cho nước thải công nghiệp, Cr³⁺, Cr⁶⁺ cần loại bỏ ở xuống mức thấp 0,05 và 0,2 mg/L; và ngưỡng gây ức chế tương ứng cho công đoạn xử lý sinh học là 1 – 10 mg/L và 15 - 50 mg/L (Anthony & Breimhurst, 1981). Vì vậy, loại bỏ crom ra khỏi dòng nước thải có ý nghĩa rất lớn nhằm loại bỏ kim loại độc hại và tạo điều kiện thuận lợi cho công đoạn xử lý sinh học tiếp theo.

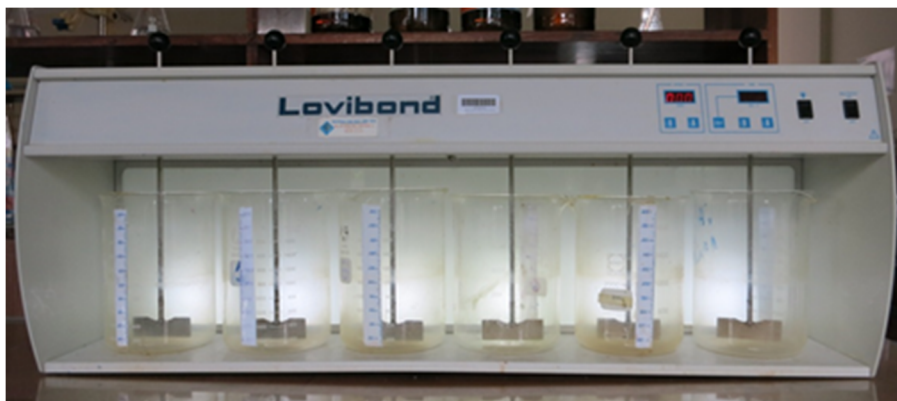
Crom và các chất ô nhiễm hữu cơ có thể loại bỏ khỏi nước thải thuộc da bằng keo tụ điện hóa (Elabbas *et al.*, 2016), bằng phương pháp hấp phụ với vỏ trứng và cảm thạch nghiền (Golder *et al.*, 2011) hoặc bằng các quá trình kết hợp UV/H₂O₂/NaOCl, fenton và oxy hóa điện hóa,... (Rameshraj D. and Suresh S., 2010; Naumczyk J. and Rusiniak M., 2005). Đặc điểm chung của các phương pháp xử lý nước thải thuộc da phức tạp và tốn kém. Một trong các phương pháp hiệu quả loại bỏ crom hiệu quả là sử dụng keo tụ tạo bông dùng FeCl₃ với quá trình oxy hóa nâng cao (Naumczyk and Rusiniak, 2005).

2 PHƯƠNG PHÁP VÀ PHƯƠNG TIỆN NGHIÊN CỨU

Hóa chất sử dụng trong thí nghiệm gồm có PAC, Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃.6H₂O, Polymer cationic C-1492, Ca(OH)₂ (Bảng 1).

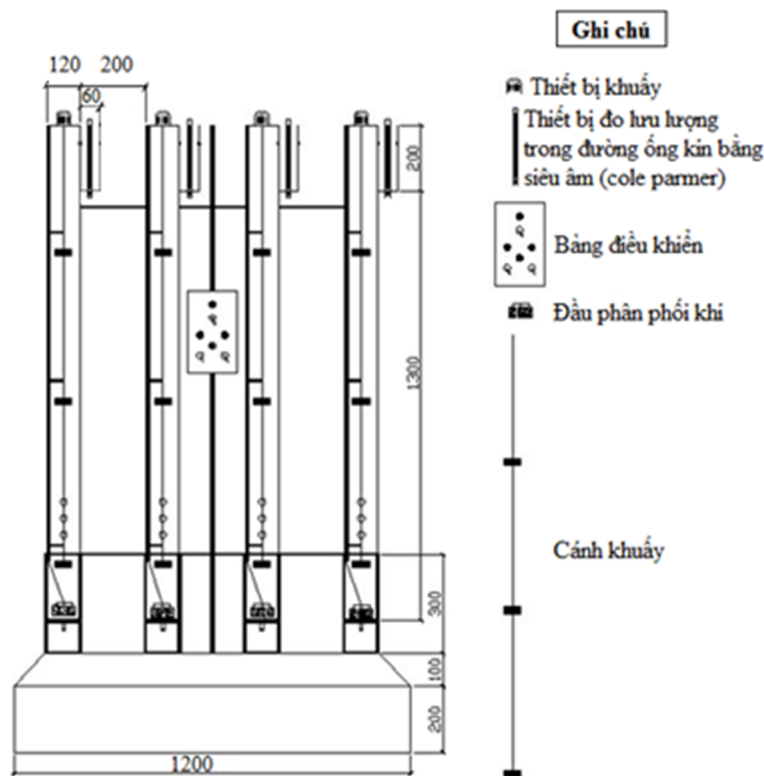
Bảng 1: Hóa chất sử dụng trong thí nghiệm keo tụ

Tên hóa chất	Độ tinh khiết	Trọng lượng riêng	Xuất xứ
<i>polyaluminum chloride (PAC)</i>	31% (chất không tan ≤ 1,5%)	-	Trung Quốc
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	≥ 99%	-	Trung Quốc
FeCl ₃ .6H ₂ O	≥ 99%	-	Trung Quốc
Polymer cationic C-1492	-	0,75 g/mL	Anh
Ca(OH) ₂	≥ 95%	-	Trung Quốc



Hình 1: Mô hình thí nghiệm Jar test (Lovibond)

Tốc độ khuấy 0 - 300 vòng/phút; thời gian khuấy 0 – 999 phút; 6 cốc (2 lít/cốc); 6 cánh khuấy đồng trục



Hình 2: Mô hình thí nghiệm quá trình ôzon kết hợp keo tụ tạo bông

$h = 1,2 - 1,5m$

Hình hộp đứng, $d = 0,12m$

Tỷ lệ $h/d = (5 - 10)$

$V_{tn} = (1,4m \times 0,12m \times 0,12m) \times 4 \text{ cột} = 20L \times 4 \text{ cột} = 80L$

(Thể tích hoạt động 17L/cột)

Máy ôzon có thiết bị đo cole palmer (USA)

KI 10% để hấp thu khí ôzon dư

Khảo sát quy trình sản xuất và đánh giá chất lượng nước thải thuộc da cá sấu tại cơ sở Trịnh Văn Hoa (tỉnh Vĩnh Long). Lấy mẫu trực tiếp ở từng công đoạn và tiến hành phân tích các chỉ tiêu theo dõi: pH, độ muối, độ màu, độ đục, SS, COD, BOD₅, ammonium, nitrate, TKN, P_t, Cr³⁺, Cr⁶⁺, crom tổng. Tiến hành tách dòng thải chứa crom, để tiền xử lý loại bỏ crom trước khi nhập vào dòng thải không chứa crom để xử lý sinh học. Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần. Các thí nghiệm được tiến hành trên 2 thiết bị chính là Jartest và mô hình ôzon kết hợp keo tụ tạo bông (Hình 1 và 2).

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

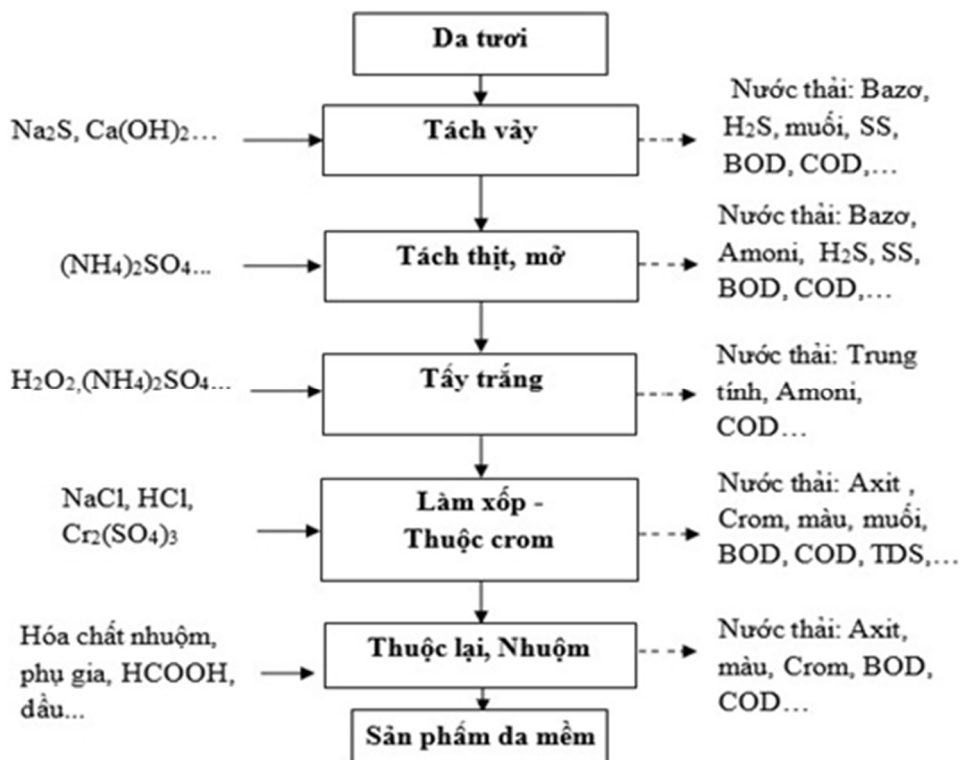
Các kết quả được ghi nhận và thảo luận theo trình tự các mục bên dưới:

3.1 Đánh giá đặc tính nước thải và phân tích quy trình công nghệ

Để hiểu rõ bản chất của nước thải, quy trình thuộc da cá sấu được tiến hành khảo sát và đánh

giá sơ bộ nhằm xác định nguồn phát sinh crom, đặc điểm và tính chất nước thải nhằm phục vụ cho quá trình nghiên cứu. Sơ đồ dòng quy trình thuộc da cá sấu và các công đoạn phát sinh nước thải được trình bày theo sơ đồ Hình 3.

Qua khảo sát và đánh giá, cơ sở thuộc da Trịnh Văn Hoa có qui mô nhỏ; phương pháp sản xuất thủ công (do công nhân trực tiếp thực hiện); có 5 công đoạn sản sinh nước thải: tách vẩy, tách thịt mỡ, tẩy trắng, làm xốp - thuộc crom và nhuộm (Hình 3). Các hóa chất chính sử dụng gồm Na₂S và Ca(OH)₂ (làm mềm da - công đoạn tách vẩy), (NH₄)₂SO₄ (làm da mềm, dẻo để tách thịt mỡ - công đoạn tách thịt, mỡ), H₂O₂ và (NH₄)₂SO₄ (làm da sạch, trắng - công đoạn tẩy trắng), NaCl, HCl và Cr₂(SO₄)₃ (khuếch tán chất thuộc vào da - công đoạn làm xốp và thuộc crom), hóa chất nhuộm, phụ gia, HCOOH và dầu (công đoạn thuộc lại và nhuộm). Định mức sử dụng nước khoảng 80 - 100 lít/kg da thành phẩm, tương đương 80 - 100 m³/tấn da.



Hình 3: Sơ đồ dòng quy trình thuộc da cá sấu (cơ sở thuộc da Trịnh Văn Hoa)

Lượng dùng nước này tương đối lớn ở các cơ sở thuộc da có công nghệ lạc hậu (Trần Văn Nhân và Ngô Thị Nga, 2009); chúng cao hơn rất nhiều so với mức trung bình 40-50 m³ nước/tấn da tại Việt

Nam và khoảng 30 m³ nước/tấn da tại các nước tiên tiến (Ngô Quang Đại và Nguyễn Hữu Cường, 2013). Thành phần ô nhiễm đặc trưng của các dòng thải theo khảo sát được ghi nhận cụ thể ở Bảng 2.

Bảng 2: Thành phần nước thải trong dây chuyền thuộc da cá sấu

Thông số	Nồng độ ô nhiễm ở từng công đoạn sản xuất					
	Tách vảy (I)	Tách thịt mỡ (II)	Tẩy trắng (III)	Thuộc crom (IV)	Nhuộm (V)	Dòng crom (VI)=IV+V
pH	12,2 ± 0,2	8,3 ± 0,2	7,3 ± 0,1	3,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2	3,8 ± 0,1
Độ màu (Pt/Co)	134 ± 8,0	102 ± 13,5	43,3 ± 11,4	444 ± 85,0	700 ± 35,9	591 ± 91,2
Độ đục (NTU)	1162 ± 163	971 ± 80	348 ± 71	1018 ± 210	744 ± 240	1060 ± 61,5
SS (mg/L)	2287 ± 108	1963 ± 223	733 ± 144	2233 ± 277	1634 ± 403	2232 ± 130
BOD ₅ (mg/L)	4273 ± 141	1431 ± 430	373 ± 61	490 ± 64	796 ± 84	602 ± 82
COD (mg/L)	8086 ± 289	2603 ± 559	1106 ± 144	1569 ± 252	2367 ± 231	1889 ± 191
BOD/COD	0,53	0,55	0,38	0,31	0,34	0,32
Cr _{tổng} (mg/L)	KPH	KPH	KPH	1309 ± 58	224,7 ± 21	1028,67 ± 52
Cr ³⁺ (mg/L)						803,33 ± 23
Cr ⁶⁺ (mg/L)						225,33 ± 29

Theo số liệu Bảng 2, có hai dòng nước thải chủ yếu là dòng chứa crom và dòng không chứa crom. Dòng thải không chứa crom ở công đoạn tách vảy, tách thịt mỡ có pH kiềm, COD cao; tỷ lệ BOD/COD >0,5; công đoạn tẩy trắng có pH 7,3 trung tính, COD trung bình, tỷ lệ BOD/COD <0,4. Dòng thải chứa crom có pH (3,7 – 4,4) axit; COD trung bình, BOD/COD <0,4. Crom là kim loại độc tính cao do đó cần tách riêng dòng thải chứa crom

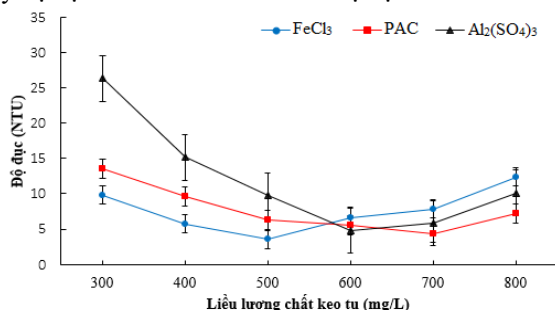
cho công đoạn tiền xử lý trước khi đưa qua các công đoạn xử lý kế tiếp. Dòng tổng của 2 công đoạn chứa crom (cột VI, Bảng 2) có 1028,67 mg/L crom tổng; trong đó, Cr³⁺ là 803,33 mg/L và Cr⁶⁺ là 225,33 mg/L.

3.2 Xác định liều lượng chất keo tụ thích hợp cho quá trình keo tụ

Trong thí nghiệm này, tiến hành khảo sát quá trình keo tụ ở pH 7,5 với mức liều lượng chất keo

tụ từ 300 – 800 mg/L cho cả 3 loại FeCl_3 , PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ nhằm chọn mức hóa chất có hiệu suất xử lý độ đục và crom tốt nhất. Với độ đục và crom đầu

vào lần lượt là 1.060 NTU và 1.022 mg/L; độ đục và crom đầu ra được thể hiện trên biểu đồ Hình 4.



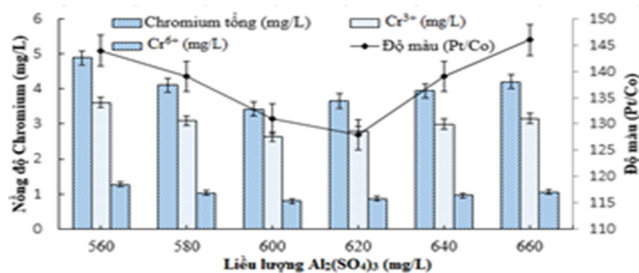
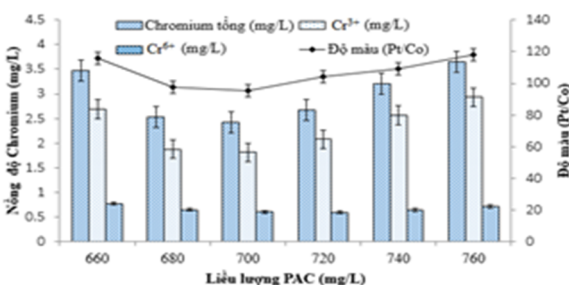
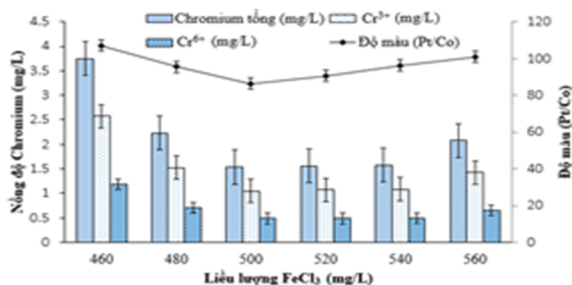
Hình 4: Khả năng loại bỏ độ đục và crom tổng của 3 chất keo tụ

Theo biểu đồ Hình 4, khi liều lượng chất keo tụ tăng, độ đục và crom giảm; tuy nhiên, khi tiếp tục tăng lượng chất keo tụ thì độ đục và crom tăng trở lại. Điều này có thể được giải thích do tăng liều lượng quá mức cần thiết làm tái ổn định hạt keo cản trở quá trình keo tụ và làm giảm hiệu suất xử lý của quá trình (Wang *et al.*, 2005). Liều lượng tốt nhất của FeCl_3 , PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ để loại bỏ độ đục và crom ở mức 500 mg/L, 700 mg/L, 600 mg/L; tương ứng với hiệu suất loại bỏ độ đục và crom của FeCl_3 , PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ lần lượt là 99,67%; 99,58%, 99,55% và 99,84%, 99,81% và 99,59%.

Căn cứ vào kết quả này, thí nghiệm tiếp theo được tiến hành với mức chênh lệch liều lượng chất keo tụ là ± 20 mg/L nhằm xác định chính xác lượng chất keo tụ nhằm tránh gây lãng phí khi sử dụng xử lý nước thải quy mô lớn. Cụ thể là ở cấp liều lượng (460, 480, 500, 520, 540 và 560 mg FeCl_3 /l); (660,

680, 700, 720, 740 và 760 mg PAC/L); (560, 580, 600, 620, 640 và 660 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ /L). Các kết quả thí nghiệm về khả năng loại bỏ độ màu và crom ghi nhận như biểu đồ Hình 5.

Căn cứ biểu đồ Hình 5, khả năng loại bỏ độ màu và crom tốt nhất của các chất keo tụ FeCl_3 ở 500 mg/L, PAC ở 700 mg/L và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ở 620 mg/L. Trong đó, khả năng loại bỏ màu và crom ở liều lượng $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 620 mg/L và 600 mg/L không có sự khác biệt; do đó, chọn mức liều lượng 600 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ /L cho mục tiêu kinh tế và bảo vệ môi trường. Như vậy, liều lượng chất keo tụ tốt nhất để loại bỏ độ màu và crom được đề nghị chọn là FeCl_3 ở 500 mg/L, PAC ở 700 mg/L và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ở 600 mg/L. Với liều lượng các chất keo tụ này, tương ứng với hiệu suất loại bỏ màu lần lượt là 82,27%, 83,74%, và 77,65%; với hiệu suất loại bỏ crom tổng là 99,85%, 99,76% và 99,66%.



Hình 5: Khả năng loại bỏ màu và crom của 3 loại chất keo tụ

3.3 Xác định pH thích hợp cho quá trình keo tụ

Do pH của nước thải thuộc da có pH 3,9 (tính axit) nên phải dùng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để nâng pH lên ngưỡng pH 6 - 8 (các giá trị khảo sát cụ thể ở pH

3,9; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0). Ba giá trị pH gần nhất của từng loại chất keo tụ cho hiệu suất loại bỏ crom và độ màu tốt nhất được tổng hợp và ghi nhận ở Bảng 3.

Bảng 3: Thành phần nước thải trước và sau xử lý keo tụ ở 3 mức pH phù hợp

pH đầu vào	pH sau xử lý*	Độ đục (NTU)*	Độ màu (Pt/Co)*	Cr^{3+} (mg/L)*	Cr^{6+} (mg/L)*	Crom tổng (mg/L)*
Nước thải đầu vào						
3,9		982	534	697	285	982
Đối với FeCl_3						
7,0	6,6 ± 0,1d	8,6 ± 0,9d	89,8 ± 2,2d	1,10 ± 0,04d	0,58 ± 0,01d	1,69 ± 0,04d
7,5	6,9 ± 0,2e	3,9 ± 0,3e	75,0 ± 2,8e	0,97 ± 0,08e	0,49 ± 0,04e	1,45 ± 0,08e
8,0	7,7 ± 0,1f	6,5 ± 0,3f	82,1 ± 2,2f	1,06 ± 0,07f	0,53 ± 0,04f	1,59 ± 0,04f
Đối với PAC						
6,0	5,8 ± 0,1b	9,1 ± 0,4b	116,3 ± 5,0b	2,24 ± 0,14b	1,13 ± 0,08b	3,38 ± 0,08b
6,5	6,4 ± 0,1c	4,7 ± 0,4c	85,4 ± 4,5c	1,30 ± 0,07c	0,66 ± 0,07c	1,96 ± 0,08c
7,0	6,8 ± 0,1d	6,3 ± 0,3d	95,3 ± 2,9d	1,43 ± 0,04d	0,78 ± 0,02d	2,21 ± 0,07d
Đối với $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$						
3,9	3,7 ± 0,1a	69,1 ± 3,3a	176,3 ± 7,0a	7,17 ± 0,80a	3,90 ± 0,44a	11,07 ± 1,24a
6,0	5,7 ± 0,1b	10,2 ± 1,9b	138,3 ± 3,5b	2,41 ± 0,12b	1,30 ± 0,03b	3,71 ± 0,15b
6,5	6,3 ± 0,1c	5,2 ± 0,6c	106,7 ± 4,9c	1,94 ± 0,08c	1,06 ± 0,04c	2,99 ± 0,12c

Chú thích: * Số liệu trong cột là giá trị trung bình ± độ lệch chuẩn (SD) của nghiệm thức (NT) lặp lại 3 lần. Các nghiệm thức trong cùng một cột có cùng một ký tự giống nhau thì sai khác không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$)

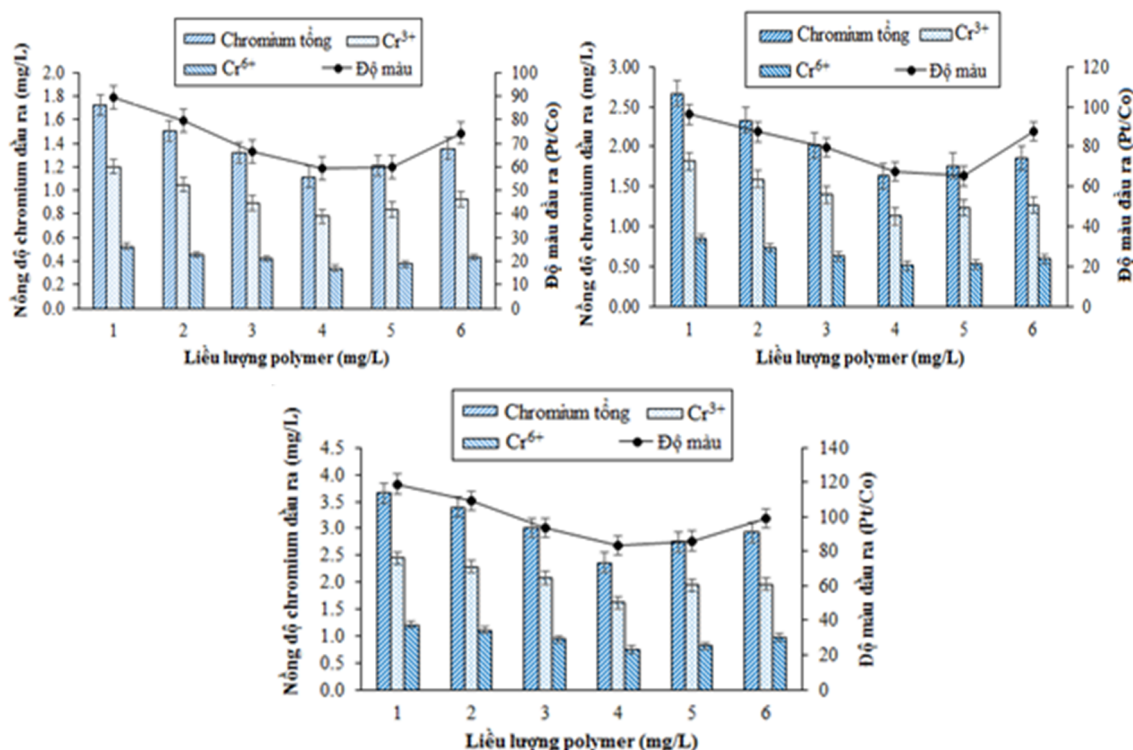
Theo kết quả trình bày ở Bảng 3, pH thích hợp cho ba loại phèn khác nhau, hiệu suất tốt nhất của quá trình loại bỏ crom và độ màu ở ba giá trị pH khác nhau, và các giá trị pH này đều nằm trong khoảng pH 6 – 9 phù hợp của ba loại phèn trong quá trình keo tụ tạo bông (Wang *et al.*, 2005; Aboulhassan *et al.*, 2006). Cả ba loại phèn đều làm giảm pH của nước thải. Điều này có thể giải thích do cả ba loại phèn này đều tiêu thụ alkalinity trong quá trình tạo bông nên nước thải có pH giảm so với trước khi xử lý (Pizzi, 2005).

3.4 Polymer thích hợp loại bỏ crom

Nhằm xác định hiệu quả keo tụ khi kết hợp FeCl_3 , PAC và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ với polymer [+] C-1492. Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện pH 7,5 với liều lượng FeCl_3 ở 500 mg/L, PAC ở 700 mg/L và $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ở 600 mg/L đã xác định ở mục 3.2. Liều lượng polymer được thí nghiệm ở nồng độ từ 1, 2, 3, 4, 5 và 6 mg/L. Kết quả thí nghiệm kết hợp polymer với 3 loại phèn được đánh giá về khả năng loại bỏ crom (crom tổng, Cr^{3+} , Cr^{6+} , độ màu được thể hiện qua đồ thị Hình 6.

Qua kết quả trình bày ở Hình 6 ta thấy khi tăng liều lượng polymer từ 1 lên 4 mL thì các thông số khảo sát độ màu, crom giảm dần (tương ứng với hiệu suất xử lý tăng dần); khi liều lượng polymer tăng lên 5 mg/L và 6 mg/L thì các giá trị này tăng ((tương ứng với hiệu suất xử lý giảm). Chỉ duy nhất giá trị độ màu ở nghiệm thức PAC giảm thấp ở liều lượng polymer 5mL nhưng không có sự khác biệt với giá trị màu ở polymer 4 mL. Từ đó, ta có thể khẳng định lượng 4 mL polymer là thích hợp nhất trong việc loại bỏ độ màu, crom (crom tổng, Cr^{3+} và Cr^{6+}).

Ở liều lượng 4 mL polymer thì giá trị tương ứng ghi nhận được của độ màu, crom tổng, Cr^{3+} và Cr^{6+} tương ứng với nghiệm thức FeCl_3 là 59,2 Pt/Co, 1,11 mg/L, 0,78 mg/L và 0,33 mg/L; với nghiệm thức PAC là 67,57 Pt/Co, 1,63 mg/L, 1,13 mg/L và 0,51 mg/L; với nghiệm thức $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ là 83,25 Pt/Co, 2,26 mg/L, 1,62 mg/L và 0,74 mg/L. Với kết quả này, hiệu suất xử lý tương đối cao cho màu và crom tổng, lần lượt cho FeCl_3 là 91,2%, 99,90%; cho PAC là 90,00%, 99,85%; và cho $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ là 85,67%, 99,78%.

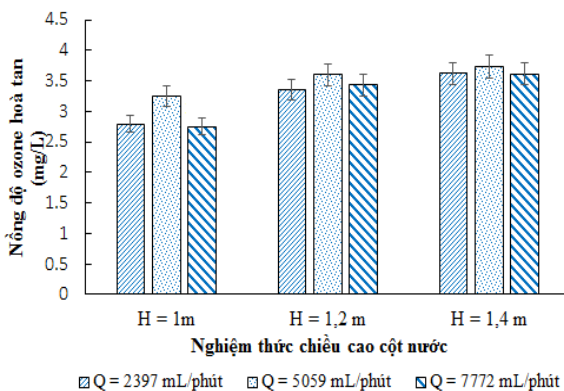


Hình 6: Quan hệ giữa nồng độ crom, độ màu và liều lượng polymer

Từ kết quả thí nghiệm cho thấy FeCl_3 là chất keo tụ cho hiệu quả xử lý tốt nhất trong 3 loại phèn đã nghiên cứu (tương đồng với các kết quả nghiên cứu của Ates *et al.*, 1997; Kabdasli *et al.*, 1999; Song *et al.*, 2004). Kết hợp hiệu suất xử lý với cân đối giá thành ta thấy nghiệm thức kết hợp 500 mg/L FeCl_3 + 4mg/L sẽ có hiệu quả cao hơn so với 680 mg/L PAC + 4 mg/L polymer và 600 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ + 4 mg/L polymer. Do đó, FeCl_3 được chọn thực hiện thí nghiệm thực tế.

3.5 Xác định lượng ôzon phù hợp cho quá trình sục ôzon

Thí nghiệm được thực hiện với nước cấp liều lượng sục ôzon thay đổi từ 1 – 10 phút ở 3 cấp lưu lượng $Q = 2397, 5059$ và 7772 mL/phút (tương ứng với 3 mức đo của lưu lượng kế cole parmer: 10, 20 và 30). Các kết quả ghi nhận nồng độ ôzon ổn định và đạt trạng thái bão hòa sau 5 phút. Do đó, thời gian 5 phút được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo nhằm xác định nồng độ ôzon và chiều cao cột xử lý. Kết quả được tổng hợp trên Hình 7.



Hình 7: Liều lượng và nồng độ ôzon trong thí nghiệm

Căn cứ vào kết quả Hình 7, lượng ôzon hòa tan trong 3 thí nghiệm với chiều cao 1 m, 1,2 m, 1,4 m, thời gian sục khí 5 phút, khi tăng chiều cao cột

nước với cùng lưu lượng sục khí thì lượng ôzon hòa tan cao hơn do thời gian tiếp xúc giữa ôzon và nước lâu hơn. Tuy nhiên, khi tăng lưu lượng sục

Lưu lượng (mL/phút)	Chiều cao cột nước (H)		
	1 m *	1,2 m *	1,4 m *
Q = 2397	2,79 ± 0,09	3,36 ± 0,08	3,62 ± 0,05
Q = 5059	3,25 ± 0,06	3,60 ± 0,05	3,73 ± 0,05
Q = 7772	2,75 ± 0,10	3,43 ± 0,05	3,61 ± 0,10

khí từ 2397 lên 5059 và 7772 mL/phút thì lượng ôzon hòa tan tăng lên ở lưu lượng 5059 mL/phút và giảm khi tăng lưu lượng lên 7772 mL/phút. Điều này cho thấy ở lưu lượng sục khí cao chưa chắc sẽ hiệu quả mà chúng có thể làm cho ôzon thoát ra nhanh hơn và làm cho lượng ôzon hòa tan giảm. Do đó, ở thời gian sục khí 5 phút, cột nước cao 1,4 m và lưu lượng sục khí 5059 mL/phút sẽ cho lượng ôzon hòa tan cao nhất 3,73 mg/L O₃. Các thông số này sẽ được chọn trong thí nghiệm trên nước thải thuộc da thực tế.

3.6 Xử lý crom bằng quá trình sục ôzon kết hợp keo tụ tạo bông

Từ các kết quả thí nghiệm định hướng và thí

nhệm xác định các thông số vận hành thích hợp, thí nghiệm xử lý crom bằng quá trình sục ôzon kết hợp keo tụ tạo bông được thực hiện trên nước thải thực tế với các thông số thiết kế và vận hành cụ thể như sau:

- Chất keo tụ 500 mg/L FeCl₃ kết hợp 4 mg/L polymer (+) C – 1492 sử dụng trong quá trình keo tụ tạo bông (NT0)
- Thiết bị xử lý ôzon 80L, cao 1,4m (Q = 5059 mL/phút; thời gian sục khí = 5, 10 và 15 phút) – tương ứng với các nghiệm thức NT1, NT2 và NT3.

Kết quả thí nghiệm quá trình keo tụ tạo bông kết hợp ôzon được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4: Kết quả thí nghiệm keo tụ tạo bông kết hợp sục ôzon

Chỉ tiêu thí nghiệm	Đầu vào	Nghiệm thức (NT)				QCVN 40:2011 (cột A)
		NT0	NT1	NT2	NT3	
pH*	7,5	7,2 ± 0,1a	7,2 ± 0,1a	7,1 ± 0,1b	7,1 ± 0,1b	6 - 9
Độ đục (NTU)*	1082	1,9 ± 0,3a	1,5 ± 0,1b	1,0 ± 0,2c	0,8 ± 0,1c	-
Độ màu (Pt/Co)*	682	63,5 ± 2,8a	54,5 ± 1,9b	36,8 ± 1,8c	33,7 ± 3,3c	50
Cr ³⁺ (mg/L)*	710	0,78 ± 0,10a	0,15 ± 0,03b	0,09 ± 0,02c	0,07 ± 0,01c	0,2
Cr ⁶⁺ (mg/L)*	302	0,36 ± 0,05	KPH	KPH	KPH	0,05
Crom tổng (mg/L)*	1012	1,14 ± 0,15a	0,15 ± 0,03b	0,09 ± 0,02c	0,07 ± 0,01c	-

Chú thích: Các nghiệm thức trong cùng một hàng có ít nhất một ký tự giống nhau thì sai khác không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). KPH: Không phát hiện

Kết quả thí nghiệm ở Bảng 4 cho thấy quá trình keo tụ - tạo bông đã làm giảm độ đục, màu và crom đáng kể; quá trình ôzon hóa sẽ tiếp tục loại bỏ các thành phần ô nhiễm này. Khi bắt đầu nghiệm thức sục ôzon (sau keo tụ tạo bông), khi tăng thời gian sục ôzon thì nồng độ các chất ô nhiễm giảm; trong đó không phát hiện Cr⁶⁺. Các giá trị pH, độ màu, Cr³⁺, Cr⁶⁺ đều đạt QCVN 40:2011/BTNMT – cột A. Điều này có thể kết luận rằng, quá trình keo tụ tạo bông kết hợp sục ôzon hoàn toàn có thể loại bỏ crom và màu đạt quy chuẩn quốc gia.

4 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Kết quả nghiên cứu cho thấy crom hiện diện trong nước thải thuộc da hoàn toàn có thể loại bỏ bằng quá trình keo tụ tạo bông và oxy hóa nâng cao bằng ôzon như giải pháp tiền xử lý nước thải ngành thuộc da trước khi áp dụng các quá trình xử lý sinh học. Hai công đoạn xử lý kết hợp giữa keo tụ (500 mg/L FeCl₃ và 4 mg/L polymer C ở pH 7,5) và oxy hóa nâng cao với tác nhân ôzon (cột cao 1,4 m, thể tích 17 L, công suất phát ôzon 2 g/h, thời gian 10 phút) cho kết quả ghi nhận nồng độ Cr³⁺, Cr⁶⁺ và màu trong nước thải đầu ra lần lượt là 0,09 mg/L, 0,00 mg/L và 36,8 Pt/Co. Các giá trị crom (Cr³⁺, Cr⁶⁺) và màu thấp hơn giá trị cho phép của QCVN

40:2011/BTNMT, cột A và hoàn toàn không gây độc cho các công đoạn xử lý sinh học.

Polymer C -1492 chưa mang lại hiệu quả loại bỏ crom cao; do đó, có thể nghiên cứu chất trợ keo tụ thay thế nhằm mang lại hiệu quả trong xử lý nước thải thuộc da.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A. & Baudu, M. (2006). "Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process", International Journal of Environmental Science & Technology, 3(4), pages 327–332. DOI: 10.1007/BF03325941
- Anthony R. M. and L. H. Breimhurst (1981). "Determining maximum influent concentration of priority pollutants for treatment plants". Journal of water pollution Control Federation, 53(11):1457.
- Atea E., Orhon D. and Tonay O. (1997). "Characterization of tannery wastewater for pretreatment-selected case studies. Water science and Technology 36:217-223.
- Bộ Công Thương (2010a). Quyết Định số 6209/QĐ-BCT của Bộ Công Thương về Phê duyệt quy hoạch tổng thể phát triển ngành da – giày Việt Nam đến năm 2020, tầm nhìn đến năm 2025.
- Golder A. K., Samanta A. N., Ray S., 2011. Removal of Chromium and Organic Pollutants from

- Industrial Chrome Tanning Effluents by Electrocoagulation. *Journal of Chemical Engineering and technology* 34(5): 775-783.
- Kabdasli I., O Tuenay and D. Orhon (1993). "The treatability of crom tannery wastes. *Water science and Technology* 28: 97-105.
- Kabdasli I., O Tuenay and D. Orhon (1999). Wastewater control and management in a leather tanning district. *Water Science & Technology* 40(1):261–267.
- Naumczyk J. and Rusiniak M., 2005. Physicochemical and chemical purification of tannery wastewaters. *Polish journal of environmental studies*, 14(6): 789-797.
- Ngô Quang Đại, Nguyễn Hữu Cường (2013), "Áp dụng công nghệ xanh để ngành công nghiệp thuộc da Việt Nam phát triển bền vững", *Tạp chí Khoa Học và Công Nghệ, Nghiên cứu và Triển Khai*, số 15 – tháng 9/2013, trang 40 – 42.
- Pizzi, G. N. (2005). *Water Treatment Operator Handbook*, American Water Works Association - AWWA, USA.
- Rameshraj D. and Suresh S., 2010. Treatment of tannery wastewater by various oxidation and combined processes. *International journal of Environment Research*, 5(2) 349-360.
- Song, Z., Williams, C. & Edyvean, R. G. (2004), "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation", *Desalination*, 164(3), pages 249–259. DOI: 10.1016/S0011-9164(04)00193-6.
- Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2009). *Giáo trình xử lý nước thải*, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- Wang, S., Y. Boyjoo, A. Choueib and Z.H. Zhu, 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Research*, 39: 129-138.