

XỬ LÝ NƯỚC THẢI MỰC IN TỪ XƯỞNG IN TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA BẬC CAO FENTON, ỨNG DỤNG MÔ HÌNH XỬ LÝ 10 LÍT/GIỜ

VŨ ĐÌNH KHANG, BÙI THỊ NGỌC PHƯƠNG

Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường, Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
vudinhkhang@iuh.edu.vn

Tóm tắt. Mục đích chính của nghiên cứu này nhằm xác định được giá trị vận hành tối ưu như pH, liều lượng chất xúc tác, thời gian phản ứng lên hiệu quả oxi hóa chất ô nhiễm trong nước thải mực in. Các thí nghiệm cơ bản được thực hiện với nguồn nước thải mực in từ xưởng in cho kết quả tương ứng pH vận hành tối ưu cho quá trình oxi hóa tại pH = 3, liều lượng H₂O₂ 30% tối ưu = 2,5ml/250ml nước mẫu thải, liều lượng Fe²⁺ 5% tối ưu = 10ml/250ml nước mẫu và thời gian phản ứng tối ưu = 2,5giờ. Hiệu quả xử lý độ màu, COD tương ứng đạt 97,2% và 95,8%. Trên cơ sở các chỉ số vận hành tối ưu xác định được, tác giả thiết kế mô hình oxi hóa bậc cao Fenton ứng dụng vận hành với các điều kiện tối ưu có thể được kiểm soát tự động hoặc bằng tay mang lại hiệu quả xử lý nước thải mực in tốt nhất về mặt công nghệ và đảm bảo tính hiệu quả về chi phí vận hành. Mô hình công nghệ này có thể ứng dụng vào thực tế xử lý nước thải tại xưởng in trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh.

Từ khóa. Fenton, Hấp phụ, COD, Mực in, AOPs, Xử lý nước thải mực in, Hydrogen peroxide, Than hoạt tính

PRINTING INK WASTEWATER TREATMENT FROM PRINTING PLANT OF INDUSTRIAL UNIVERSITY OF HO CHI MINH CITY BY FENTON'S ADVANCED OXIDATION PROCESS, APPLY FOR 10L/H CAPACITY MODEL

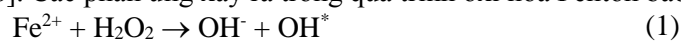
Abstract. The main purpose of this study was to determine optimal operating values such as pH, catalyst dosage, reaction time (or Hydraulic Retention Time-HRT) of advanced oxidation process to efficiency of oxidation on the contaminant from printing ink wastewater. Basic experiments were conducted with printing ink wastewater from Printing plant. The corresponding results show that: optimal operating pH = 3; optimal concentration of H₂O₂ 30% = 2.5ml/250ml of wastewater sample; optimal Fe²⁺ 5% dose = 10ml/250ml wastewater sample; optimal hydrolic retention time = 2.5h. The effect of color, COD removal reached 97.2% and 95.8% respectively. Based on the optimized performance indicators, the author designed the Fenton advanced oxidation model. And it was applied to operate at optimal conditions that can be controlled automatically or manually. The model is designed to get the highest wastewater treatment efficiency in terms of technology and operating cost. This model is applied to printing ink wastewater treatment at the Industrial University of Ho Chi Minh city.

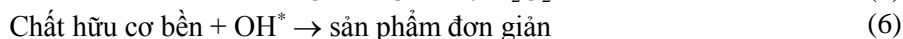
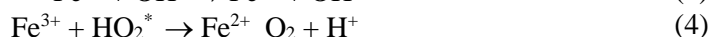
Keywords. Fenton, Absorbtion, COD, Ink, AOPs, Printing ink Wastewater treatment, Hydrogen peroxide, Activate carbon

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước thải mực in chứa đa dạng thành phần chất ô nhiễm bao gồm cả chất hữu cơ có tính bền cao hoặc các chất vô cơ tạo màu. Các chất này được gọi là pigment hữu cơ hoặc vô cơ có tính độc hại rất cao [1, 2], khó có thể xử lý bằng phương pháp xử lý nước thải truyền thống như phương pháp sinh học [3,4]. Nước thải mực in gây ô nhiễm cao về độ màu. Đây là chỉ thị ô nhiễm môi trường rất dễ nhận biết và có tác động mạnh đến môi trường tự nhiên giống như nước thải từ công nghiệp dệt nhuộm [5].

Phản ứng Fenton đã được báo cáo lần đầu tiên bởi tác giả H. J. Fenton trong năm 1894. Tác giả quan sát một phần quá trình oxy hóa axit tartaric thành axit dihydroxy maleic với sự có mặt của chất xúc tác là sắt và hydrogen peroxide [6]. Các phản ứng xảy ra trong quá trình oxi hóa Fenton bao gồm [7]:





Phương pháp oxi hoá bậc cao Fenton đồng thể như trên là phương pháp hoá học có khả năng xử lý hiệu quả các nguồn thải có đặc tính là các chất hữu cơ bền trong nước thải mục in hoặc nước thải dệt nhuộm. Tuy nhiên các phương pháp hoá học ứng dụng trong xử lý nước thải luôn có những nhược điểm đáng kể như gây ra sự tốn kém chi phí vận hành do phải sử dụng nhiều hoá chất, tốn năng lượng vận hành và có khả năng ảnh hưởng đến các giai đoạn xử lý nước thải phía sau nếu không được kiểm soát vận hành chặt chẽ.

Nghiên cứu giải pháp xử lý nước thải mục in tại xưởng in trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh với mục đích xác định được các chỉ số vận hành xử lý tối ưu nhất. Trên cơ sở đó thiết kế và ứng dụng mô hình thử nghiệm xử lý có công suất 10 lít/h. Mô hình được thiết kế với giải pháp hoà trộn thủy lực và vận hành ở các chỉ số tối ưu nhằm thúc đẩy các quá trình phản ứng xảy ra hoàn toàn và tiết kiệm năng lượng.

Nghiên cứu thành công mô hình làm cơ sở tư vấn giải pháp quy trình công nghệ xử lý nước thải tại xưởng in trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh trong tương lai. Nước thải từ các hoạt động giảng dạy, nghiên cứu và dịch vụ tại trường Đại học hiện nay chưa được trú trọng thu gom và xử lý hiệu quả. Ứng dụng mô hình nghiên cứu xử lý các nguồn thải nước thải tương có nghĩa rất lớn trong từng bước hạn chế tối đa các nguồn thải ô nhiễm vào môi trường. Đây cũng là chính sách chung và là tiêu chí cần thiết đánh giá về chất lượng hoạt động của trường học.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

a. Nước thải mục in

Nước thải tại xưởng in chủ yếu từ các hoạt động rửa bản in hoặc vệ sinh thiết bị. Tuy nhiên lưu lượng nước xả thải không nhiều và không liên tục. Trên cơ sở sử dụng mực in tại xưởng in và nguồn nước pha trộn tại đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh, tác giả pha trộn mô phỏng nguồn nước thải rửa bản in. Do vậy nước thải nhân tạo này có đặc tính tương tự với nguồn thải tại xưởng in. Thành phần ô nhiễm đặc trưng bao gồm dung môi hữu cơ, chất hữu cơ tạo màu và chất kết dính. Kết quả phân tích nước thải đầu vào tại Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường cho thấy các chỉ tiêu ô nhiễm nguồn nước có mức độ như sau:

Bảng 1: Thông số chất lượng nước thải mục in trước xử lý tại xưởng in Đại học Công nghiệp

Chỉ số	Đơn vị	Giá trị
COD	mg/L	768
Nồng độ màu	(Pt-Co)	4402
pH		6.8

b. Hóa chất thực hiện nghiên cứu cơ bản

Hóa chất được sử dụng trong các nghiên cứu cơ bản này bao gồm hóa chất điều chỉnh pH: NaOH, H₂SO₄, chất xúc tác phèn sắt FeSO₄ 5% và H₂O₂ 30%. Các hóa chất này là hóa chất công nghiệp được sử dụng phổ biến vào xử lý nước thải hiện nay trên thị trường Việt Nam.

c. Mô hình ứng dụng xử lý nước thải mục in

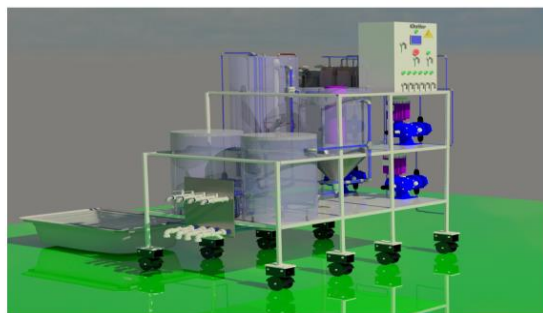
Căn cứ theo kết quả nghiên cứu xác định các chỉ số động học tối ưu, thời gian lưu nước và công suất thiết kế xử lý 10 lít/giờ. Mô hình được thiết kế với các cụm sau:

Cụm trộn và phản ứng Oxi hóa Fenton (Phản ứng)

Cụm trộn và tách kết tủa (Lắng)

Cụm xử lý tăng cường (Hấp phụ)

Chi tiết thông số kỹ thuật được thể hiện rõ tại Bảng 4



Hình 1: Mô phỏng 3D mô hình oxi hóa Fenton

2.2. Phương pháp nghiên cứu

a. Phương pháp phân tích:

Việc phân tích mẫu được thực hiện theo các phương pháp phân tích trong “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” (APHA, Eaton DA, and AWWA (Joint eds. 1998) [8] và theo các Tiêu chuẩn Việt Nam.

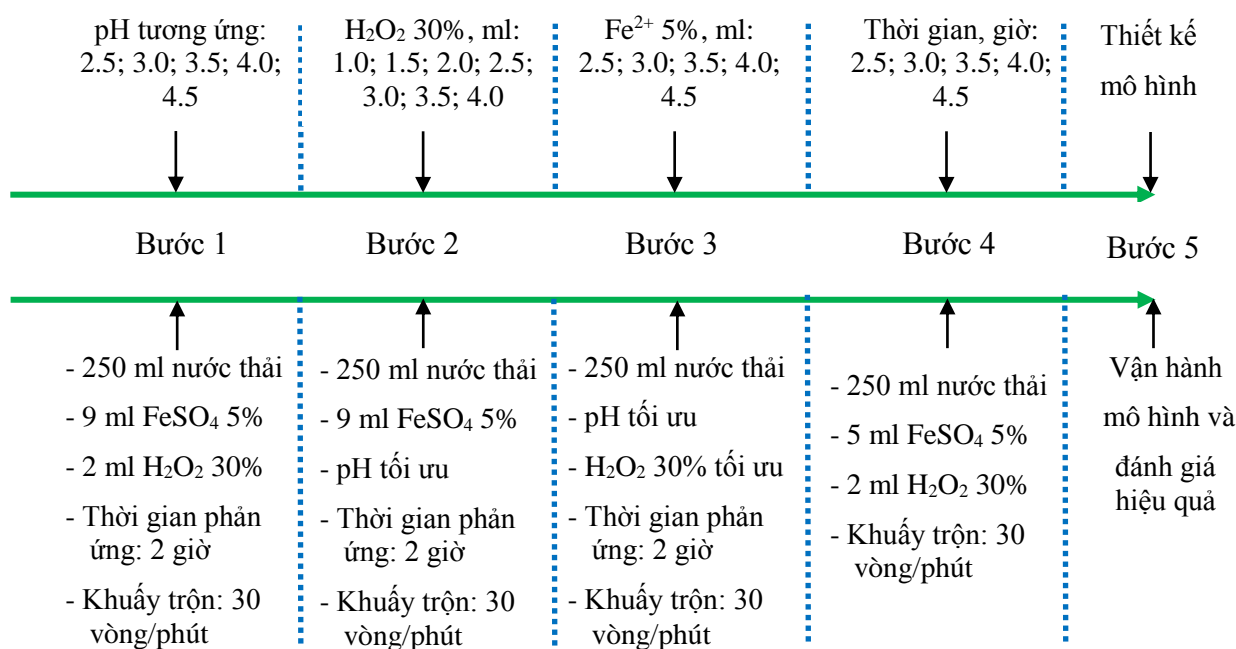
Bảng 2: Thông số và phương pháp phân tích

Thông số	Phương pháp phân tích	Thiết bị, dụng cụ	Tiêu chuẩn, nguồn
Độ màu	Trắc quang	Máy đo quang phổ	TCVN 6185:2015 [9]
COD	Đun hoàn lưu kín $K_2Cr_2O_7$	Tủ sấy và buret	SMEWW5220C-2012 [8]
pH		Dụng cụ đo cầm tay	Hanna, USA

b. Phương pháp xác định chỉ số phản ứng oxi hóa tối ưu

Xác định các chỉ số vận hành tối ưu như liều lượng H_2O_2 , Fe^{2+} , pH...có ý nghĩa rất quan trọng về mặt hiệu quả xử lý và hiệu quả vận hành hệ thống xử lý nước thải bằng phương pháp hóa học, đặc biệt đối với quá trình oxi hóa bậc cao Fenton [10,11].

Căn cứ theo điều kiện phản ứng như các phương trình (1) đến (6) như trên và theo nền tảng hầu hết các kết quả của các nghiên cứu khoa học được công bố [12, 13, 14, 15], tác giả tiến hành bố trí các thí nghiệm phù hợp với nguồn nước thải mục in. Bố trí thí nghiệm, nghiên cứu được thể hiện cụ thể các bước sau:



Hình 2: Sơ đồ bố trí các bước thực hiện nghiên cứu

Triển khai các bước nghiên cứu được thực hiện lặp lại ít nhất 3 lần. Các bước nghiên cứu được triển khai theo thứ tự. Kết quả nghiên cứu bước trước là cơ sở triển khai nghiên cứu bước tiếp theo. Bước 1 đến bước thứ 4 là các nghiên cứu tìm mối quan hệ tốt nhất giữa các điều kiện vận hành cơ bản và hiệu quả xử lý chất ô nhiễm trong nước thải. Bước 5 tiến hành thiết kế mô hình xử lý trên cơ sở các nghiên cứu cơ bản của bước 1 đến 4. Mô hình thiết kế được ứng dụng vận hành xử lý nguồn nước thải nhằm đánh giá lại hiệu quả xử lý và các điều kiện vận hành so với các điều kiện nghiên cứu cơ bản theo lý thuyết từ nghiên cứu bước 1 đến 4.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Nghiên cứu này thực hiện đánh giá hai chỉ số ô nhiễm cơ bản trong nước thải mực in bao gồm COD và độ màu. Nguồn nước thải ban đầu có thành phần COD 768 mg/L và chỉ số độ màu 4402 Pt-Co.

Hiệu quả xử lý độ màu và COD trong nước thải mực in phụ thuộc nhiều vào các chỉ số động học phản ứng của các thành phần tham gia quá trình oxi hóa bậc cao Fenton. Trong đó bao gồm các thành phần chính như sau: $[Fe^{2+}]$, $[H^+]$, $[H_2O_2]$, $[COD]$ và thời gian phản ứng. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này nguồn nước đầu vào được mô phỏng tương tự nguồn thải, được bảo quản và sử dụng cho các nghiên cứu cơ bản. Do vậy các chỉ số động học đối với $[COD]$ và thành phần trong nguồn nước thải ban đầu được xem là không thay đổi. Phương trình động học oxi hóa bậc cao Fenton được thể hiện như sau:

$$-\frac{dCOD}{dt} = k * [Fe^{2+}]^a * [H_2O_2]^b * [H^+]^c * [COD]^d \quad (7)$$

Trong đó:

k : Hằng số tốc độ phân hủy COD

a, b, c, d : Bậc phản ứng riêng tương ứng của $[Fe^{2+}]$, $[H_2O_2]$, $[H^+]$, $[COD]$. Trong đó $d = 0$

$[Fe^{2+}]$: Nồng độ sắt xúc tác trong phản ứng, mol/l

$[H_2O_2]$: Nồng độ hydroxyl peroxit trong phản ứng, mol/l

$[H^+]$: Nồng độ ion H^+ , mol/l

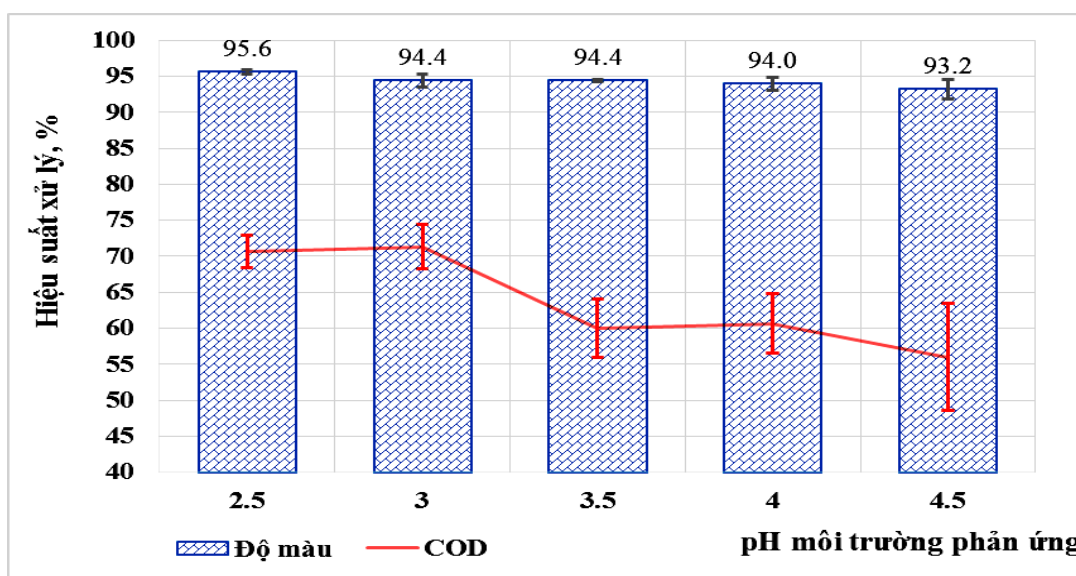
[COD]: Nhu cầu oxy hóa học trong nước nước thải ban đầu khảo sát, mol oxy/l

t: Thời gian phản ứng, phút

Tại các bước nghiên cứu xác định các chỉ số vận hành xử lý nước thải khác nhau, các chỉ số động học phản ứng sẽ có những thay đổi tương ứng với mục tiêu nghiên cứu đó.

3.1. Xác định pH vận hành xử lý tối ưu

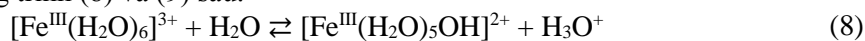
Trong nghiên cứu này, hàm lượng ion H^+ (pH môi trường phản ứng) được điều chỉnh thay đổi trong khi các chỉ số động học khác được cố định trong cùng một dãy nghiên cứu. Mỗi giá trị pH sẽ được cố định trong suốt quá trình oxi hóa diễn ra bằng axit clohydric.



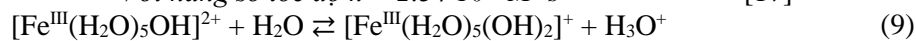
Hình 3: Đồ thị sự tương quan giữa hiệu suất xử lý độ màu và COD theo các giá trị pH môi trường phản ứng

Đồ thị cho thấy hiệu quả xử lý độ màu trong nước thải mực in có hiệu quả rất cao và ổn định trong các môi trường có pH khác nhau. Biên giao động hiệu quả từ 93,2% đến 95,6%. Sự xuất hiện của chất oxi hóa H_2O_2 và các gốc hydroxyl tự do là nguyên nhân gây suy giảm mạnh độ màu trong nguồn nước. Do vậy pH môi trường phản ứng không ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý màu trong nước.

Mức độ hình thành kết tủa của Fe^{3+} trong môi trường phản ứng có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả oxi hóa quá trình Fenton [16]. Phương trình phản ứng (3) cho thấy, sản phẩm sinh ra là Fe^{3+} , đây là ion kim loại dễ dàng phản ứng với nhóm OH^- trong môi trường nước để hình thành hợp chất sắt (III) hydroxyt kết tủa đỏ gạch như phương trình (8) và (9) sau:



$$\text{Với hằng số tốc độ } k = 2.34 \cdot 10^{-3} M^{-1}s^{-1} \quad [17]$$



$$\text{Với hằng số tốc độ } k = 2.34 \cdot 10^{-3} M^{-1}s^{-1} \quad [17]$$

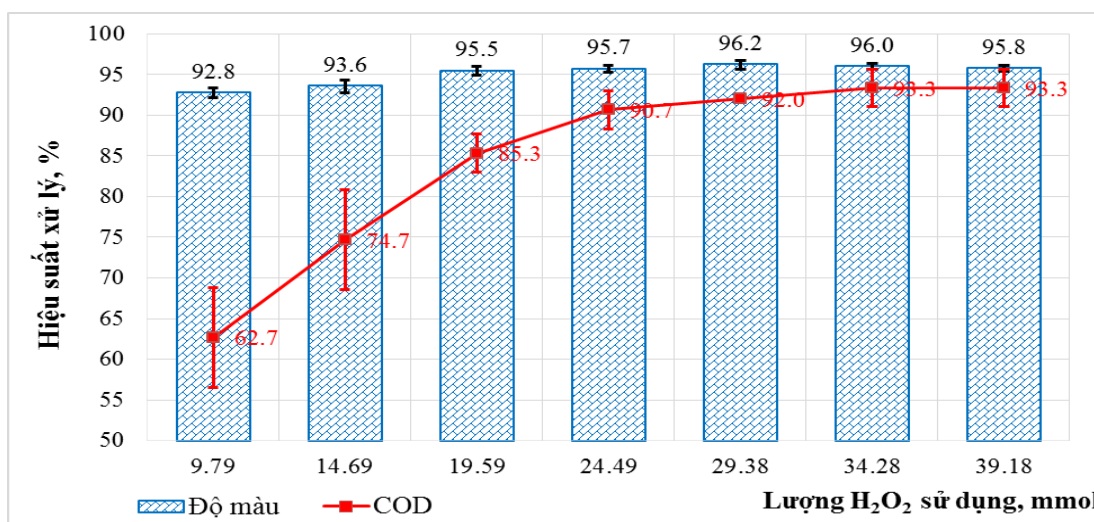
Môi trường phản ứng được duy trì tính axit cao sẽ hạn chế tối đa việc suy giảm chất xúc tác như sắt. Thúc đẩy quá trình phản ứng sản sinh tác nhân oxi hóa mạnh như gốc OH^* theo như phương trình (1), (2), (3), (4).

Đồ thị cho thấy tại môi trường pH 2.5 và pH 3.0 có hiệu quả xử lý COD cao và ổn định nhất trong khoảng 71%. Tuy nhiên khi môi trường phản ứng tăng $[OH^-]$ cho thấy sự suy giảm rất đáng kể hiệu quả xử lý COD. Môi trường bắt đầu được ghi nhận xuất hiện các hạt kết tủa nhỏ. Hiệu quả xử lý COD liên tục giảm từ 60% xuống còn 56% tương ứng tại các pH 3.5 và pH 4.5. Như vậy kết quả cho thấy việc duy trì môi

trường oxi hóa xử lý nước thải mực in phù hợp nhất tại pH 3.0. Điều này đảm bảo được tính hiệu quả và cả chi phí vận hành nếu so với môi trường pH 2.5.

3.2. Ảnh hưởng của liều lượng hydroxyl peroxide H₂O₂ 30%

Nghiên cứu này được thực hiện lặp lại 3 lần với các giá trị thể tích H₂O₂ 30% sử dụng 1ml; 1,5ml; 2ml; 2,5ml; 3ml; 3,5ml; 4ml tương ứng với lượng H₂O₂ sử dụng là 9.79; 14.69; 19.59; 24.49; 29.39; 34.28; 39.1mmol trong thí nghiệm.



Hình 4: Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa hiệu quả xử lý và lượng H₂O₂ sử dụng

Quá trình oxi hóa tác động lên độ màu của nước thải mực in được thể hiện rất rõ rệt và tức thời qua đồ thị trên. Tại mức nồng độ 9.79mmol H₂O₂ cho hiệu quả xử lý cao, đạt 92.8%. Trong khi đó ở các mức liều lượng H₂O₂ cao hơn gấp 2 lần (19.95mmol) và 4 lần (39.18mmol) nhưng hiệu quả xử lý độ màu không tăng đột biến. Chỉ có sự biến động tăng nhẹ từ 92.8% đến 95.8%. Như vậy, liều lượng H₂O₂ thấp nhất trong nghiên cứu này (9.79mmol) đủ để làm giảm ngay lập tức chỉ số ô nhiễm độ màu của nước thải mực in. Việc tăng lượng H₂O₂ là không cần thiết nếu chỉ xử lý màu trong bước nghiên cứu này.

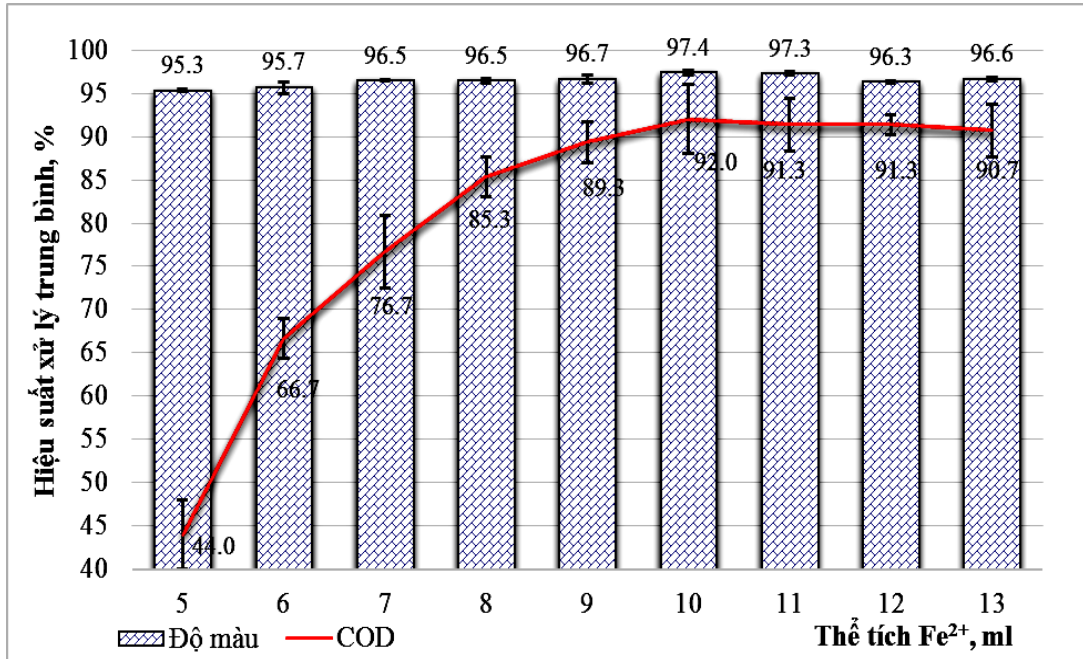
Đối với chỉ số COD thì có sự thay đổi tương ứng với sự thay đổi liều lượng H₂O₂ sử dụng. Khoảng liều lượng H₂O₂ sử dụng từ 9.79 đến 19.59mmol cho thấy sự tăng mạnh hiệu quả xử lý COD trong nước. Mức độ biến thiên hiệu quả xử lý $\Delta H > 10\%$. Tuy nhiên hiệu suất có xu hướng chậm tăng hơn so với mức độ tăng liều lượng H₂O₂. Nhóm liều lượng H₂O₂ từ 24.49 đến 39.18mmol cho thấy hiệu quả xử lý COD có biến động tăng rất nhỏ. Mức biến thiên tăng cao nhất đạt $\Delta H = 1.3\%$. Theo các phương trình (1) đến (6) cho thấy gia tăng liều lượng H₂O₂ quá mức không làm tăng hiệu quả oxi hóa bởi tác nhân gốc hydroxyl tự do. Lúc này hiệu quả oxi hóa chủ yếu tăng do chính H₂O₂ phản ứng trực tiếp với chất ô nhiễm trong nước. Kết quả này cho thấy mức độ tương đồng theo nghiên cứu tại [7]. Việc gia tăng hàm lượng H₂O₂ không làm tăng đột biến hiệu quả xử lý chất lượng nước nhưng sẽ tác động trực tiếp đến chỉ số nhu cầu oxi hóa học (COD) trong mẫu nước thải đầu ra. Làm việc đánh giá hiệu quả xử lý của quá trình oxi hóa Fenton không còn chính xác. Dư lượng H₂O₂ tác động rất xấu đến hệ sinh thái và quần thể vi sinh vật nếu thải trực tiếp vào môi trường [18].

Để đảm bảo tính kỹ thuật về hiệu quả xử lý và hiệu quả về chi phí vận hành, liều lượng H₂O₂ sử dụng phù hợp là 24.49mmol tương ứng với 2.5ml H₂O₂ 30%/250ml nước thải mực in.

3.3. Ảnh hưởng của liều lượng sắt (II) sử dụng

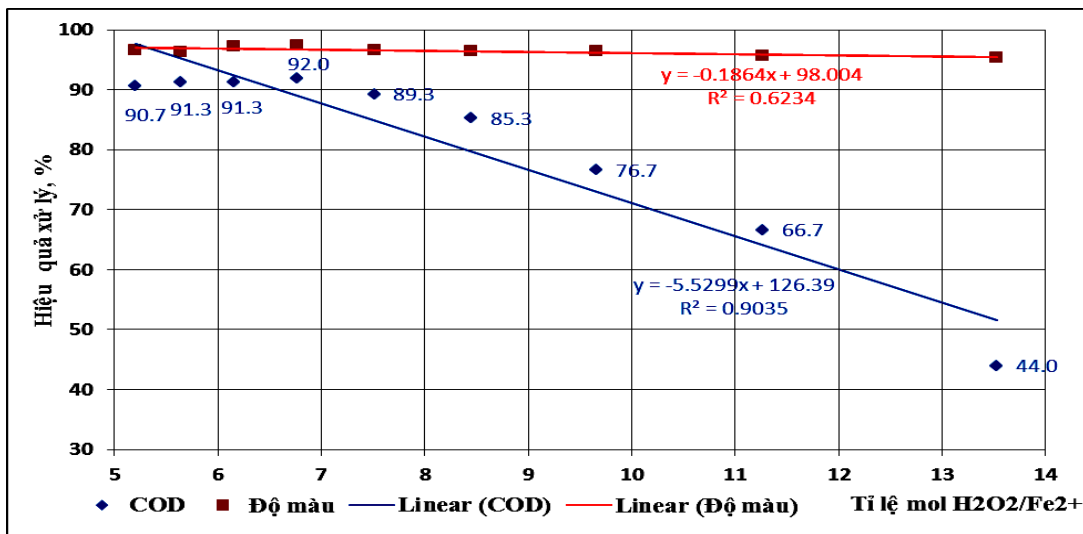
Bước nghiên cứu này thực hiện trên cơ sở các chỉ số vận hành tối ưu được xác định từ hai bước nghiên cứu phía trên. Ion sắt (II) được sử dụng như một chất xúc tác quá trình sản sinh gốc tự do hydroxyl (OH*) theo các phương trình cơ bản từ (1) đến (5). Sự hình thành gốc hydroxyl tự do là yếu tố chủ chốt thúc đẩy quá trình oxi hóa các chất ô nhiễm trong nước thải mực in.

Đồ thị hình 5 cho thấy, với liều lượng 2.5ml H₂O₂ 30% và thể tích 5ml dung dịch ion sắt (II) 5% đã gây ra sự suy giảm mạnh tức thời độ màu trong nước thải, đạt hiệu quả 95.3%. Việc gia tăng hàm lượng ion sắt (II) không cho thấy sự khác biệt nhiều về hiệu quả xử lý độ màu. Mức độ lệch chuẩn hiệu quả xử lý độ màu trong nước giao động từ 0.1 đến 0.5 tương ứng với sự thay đổi liều lượng ion sắt (II) 5% từ 5ml đến 13ml.



Hình 5: Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa hiệu quả xử lý và hàm lượng sắt (II)

Tuy nhiên sự khác biệt hiệu quả xử lý COD được thể hiện rất rõ khi thay đổi liều lượng ion sắt (II). Liều lượng thể tích dung dịch ion sắt (II) tăng từ 5ml đến 8ml cho thấy sự tăng mạnh hiệu quả oxi hóa chất ô nhiễm trong nước. Do vậy hiệu quả xử lý tương ứng tăng từ 44% đến 85.3%, mức tăng hiệu suất xử lý COD gần 2 lần trong khi hàm lượng ion sắt (II) tăng 1.6 lần. Hiệu quả xử lý COD tại mức liều lượng 10ml dung dịch sắt (II) 5% đạt 92% và có dấu hiệu không tăng cho đến hết mức liều lượng tối đa 13ml.



Hình 6: Mức độ tương quan giữa tỉ lệ mol H₂O₂/Fe²⁺ đến hiệu quả xử lý

Phương trình tuyến tính đối với độ màu (như hình 6) cho thấy mức độ phù hợp với tập dữ liệu là hiệu quả xử lý rất thấp, chỉ đạt 62%. Ý nghĩa của việc thay đổi tỉ lệ mol H₂O₂/Fe²⁺ không mang lại nhiều hiệu

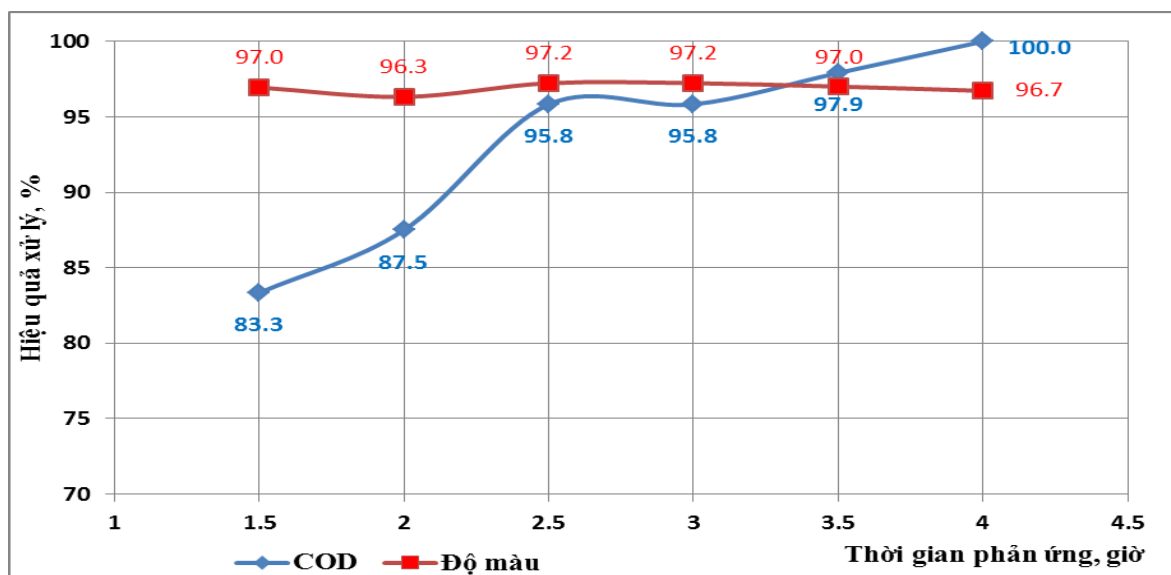
quả. Điều này một lần nữa cho thấy độ màu trong mực in bị oxi hóa ngay tức thời ở mức tỉ lệ mol thấp nhất. Việc tăng liều lượng H_2O_2 hay giảm liều lượng dung dịch ion sắt (II) cũng không ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý màu nước thải.

Phương trình tuyến tính $y = -5.5299x + 126.39$ đối với nhu cầu oxi hóa học lại cho thấy sự phù hợp cao thông qua chỉ số hồi quy đạt ở mức hơn 90%. Tỉ lệ mol H_2O_2/Fe^{2+} từ 5.2 đến 6.67 cho thấy hiệu quả xử lý COD tăng dần và đạt giá trị cực đại, tương ứng tăng từ 90.7 đến 92%. Từ tỉ lệ mol 6.67 tăng lên đến 13.53 lần bằng cách tăng lượng H_2O_2 hay giảm lượng ion Fe^{2+} cũng đều làm cho hiệu quả xử lý COD bị giảm nhanh. Phương trình phản ứng sẽ nghiêng về phía thiếu xúc tác Fe(II), điều này dẫn đến dư lượng H_2O_2 trong nước cũng là một nguyên nhân làm tăng COD trong nước thải sau xử lý.

Kết quả cho thấy liều lượng dung dịch $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ phù hợp nhất ở mức 10ml/250ml mẫu nước thải.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Nghiên cứu này được thực hiện trong các điều kiện vận hành tối ưu đã được xác định từ các bước nghiên cứu trên, bao gồm: pH 3; liều lượng 2.5 ml H_2O_2 30%; liều lượng 10ml dung dịch Fe(II) 5% trong 250ml mẫu nước thải.



Hình 7: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý nước thải

Phương trình động học về sự thay đổi của chỉ số COD theo thời gian (7) cho thấy

$$-\frac{dCOD}{dt} = k * [Fe^{2+}]^a * [H_2O_2]^b * [H^+]^c * [COD]^d \quad (7)$$

Khi các biến số là $[Fe^{2+}]$; $[COD]$, $[H_2O_2]$ và $[H^+]$ được vận hành ở một giá trị tối ưu cố định thì các bậc phản ứng riêng tương ứng $a = b = c = d = 0$. Lúc này phương trình động học sẽ là

$$-\frac{dCOD}{dt} = k \quad (10)$$

Tương đương,

$$[COD]_{sau} = [COD] - kt \quad (11)$$

Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả xử lý COD tăng liên tục khi có sự điều chỉnh tăng thời gian phản ứng từ 1.5 giờ đến 4 giờ. Tuy nhiên mức độ tăng về hiệu quả oxi hóa có sự khác biệt theo từng giai đoạn. Giai đoạn từ 1.5 giờ đến 2.5 giờ cho thấy sự tăng mạnh hiệu quả xử lý COD tương ứng 83.3% lên 95.8%. Tuy nhiên với thời gian phản ứng giai đoạn từ 2.5 giờ đến 4 giờ không cho thấy sự tăng mạnh hiệu quả xử lý. Biên độ tăng hiệu suất xử lý chỉ đạt $\Delta H = 4.2\%$. Rõ ràng lúc này hiệu quả xử lý nước thải giảm mạnh

bởi việc suy giảm nhanh hằng số tốc độ phân hủy COD do hàm lượng gốc oxi hóa hydroxyl tự do (OH*) không còn được cung cấp. Việc tăng thời gian phản ứng không làm tăng nhanh hiệu quả xử lý.

Xét về thời gian phản ứng thì 2.5 giờ là tối ưu nhất. Tại thời điểm 2.5 giờ hiệu quả xử lý COD đã đạt mức 95.8%, trong khi đó hiệu quả xử lý độ màu đạt hiệu suất cao tại thời gian lưu 1.5 giờ và không cho thấy sự thay đổi đáng kể khi tăng thời gian phản ứng. Thời gian phản ứng ảnh hưởng trực tiếp đến thể tích và cấu trúc thiết kế bể xử lý theo (12), do vậy chọn thời gian phản ứng tối ưu $T = 2.5$ giờ.

$$T = \frac{V}{Q} \quad (12)$$

Trong đó:

T : thời gian phản ứng (thời gian lưu nước), giờ

Q : Lưu lượng xử lý, m^3 /giờ

V : Thể tích bể phản ứng, m^3

3.5. Thiết kế mô hình xử lý

Mô hình nghiên cứu được thiết kế dựa trên kết quả đạt được từ các bước nghiên cứu xác định các chỉ số vận hành tối ưu theo bảng 3:

Bảng 3: Các chỉ số vận hành tối ưu

<i>Thông số</i>	<i>Trị số tối ưu</i>
<i>Thể tích H₂O₂ 30%</i>	<i>2.5 ml/250ml mẫu nước thải</i>
<i>pH</i>	<i>3</i>
<i>Thể tích FeSO₄.7H₂O 5%</i>	<i>10ml/250ml mẫu nước thải</i>
<i>Thời gian phản ứng</i>	<i>2.5 giờ</i>

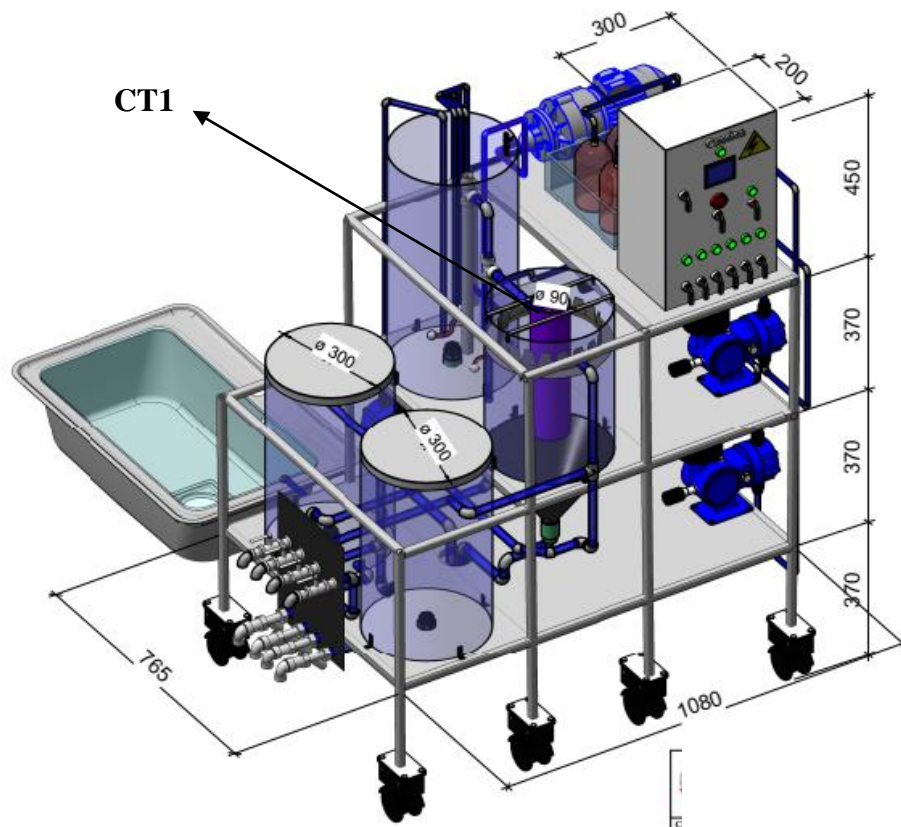
Dựa theo phương trình (12), công suất xử lý, mô hình xử lý nước thải mực in được thiết kế với các thông số kỹ thuật và thông số vận hành như sau:

Bảng 4: Thông số thiết kế mô hình xử lý nước thải mực in

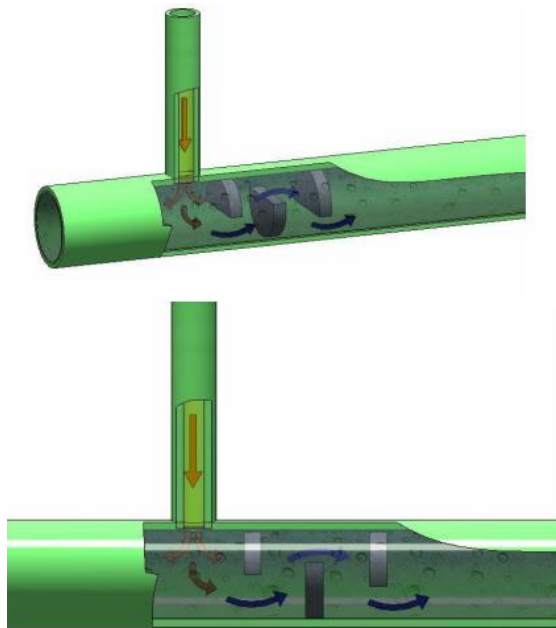
<i>Thiết bị, hóa chất</i>	<i>Thông số kỹ thuật, thiết kế</i>	<i>Vai trò</i>
<i>Công suất xử lý</i>	<i>10 lít /giờ</i>	
<i>Thời gian phản ứng</i>	<i>2.5 giờ</i>	
<i>Thể tích ngăn phản ứng</i>	<i>25 lít</i>	
<i>Bơm định lượng H₂O₂ 30%</i>	<i>Q_{max} = 1000ml/h</i>	<i>Cung cấp H₂O₂ 30%</i>
<i>Bơm định lượng FeSO₄.7H₂O 5%</i>	<i>Q_{max} = 5000ml/h</i>	<i>Cung cấp FeSO₄.7H₂O 5%</i>
<i>Bơm định lượng H₂SO₄ 0.2N</i>	<i>pH = 3.0</i>	<i>Điều chỉnh pH để giữ ổn định trong quá trình phản ứng</i>
<i>Liều lượng H₂O₂ 30%</i>	<i>10 ml/1000ml mẫu nước thải</i>	
<i>Liều lượng FeSO₄.7H₂O 5%</i>	<i>40ml/1000ml mẫu nước thải</i>	
<i>Thời gian thực hiện quá trình lắng</i>	<i>2.5 giờ</i>	
<i>Thể tích vùng lắng</i>	<i>25 lít</i>	
<i>Vận tốc nước dâng</i>	<i>0.04mm/s</i>	

<i>Bơm định lượng NaOH 0.5N</i>	$pH = 7$	<i>Điều chỉnh pH ổn định về 8 thực hiện quá trình tạo kết tủa $Fe(OH)_3$</i>
<i>Cột hấp phụ than hoạt tính</i>	$d = 300mm$	(*)
<i>Khối lượng than sử dụng</i>	$15kg/cột$	(*)

(*) Trong báo cáo này không thực hiện nghiên cứu quá trình hấp phụ của than hoạt tính dạng hạt trong xử lý nước, cột hấp phụ trong mô hình được thiết kế dựa theo nghiên cứu cơ bản [19] của tác giả Kumar Djamel Belaid và cộng sự về nghiên cứu động học quá trình hấp phụ của than hoạt tính dạng hạt lên các chất nhuộm.



Hình 8: Thiết kế mô hình 3D bằng phần mềm Revit



CT1_ Ống trộn thủy lực D20mm

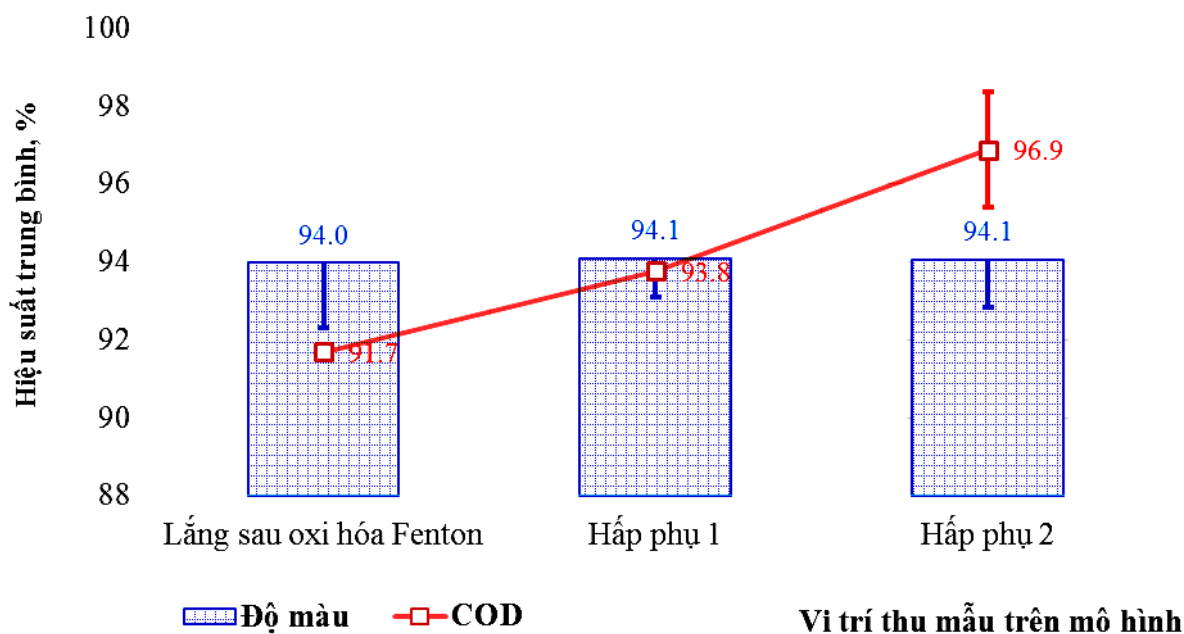
Dung dịch NaOH 0.5N được bơm định lượng châm vào hệ ống dẫn nước thải sau quá trình oxi hóa vào ống trung tâm của bể lắng. Ống dẫn được thiết kế theo cơ cấu các vách ngăn dòng chảy liên tục bên trong. Dòng chảy liên tục bị đổi chiều và tạo nên sự xáo trộn nước thải và dung dịch NaOH 0.5N trong suốt quá trình di chuyển đến ống lắng trung tâm. Ph nước thải sau ống trộn thủy lực được duy trì ở mức pH 7.

Hình 9: Kết cấu ống trộn thủy lực

3.6. Vận hành thử nghiệm xử lý nước thải mục in bằng mô hình oxi hóa bạc cao Fenton



Hình 10: Mô hình thiết kế hoàn thiện, công suất 10 lít/giờ



Hình 11: Hiệu quả xử lý nước thải mực in của mô hình nghiên cứu

Mô hình được vận hành và lấy mẫu tại vị trí sau quá trình oxi hóa Fenton và sau quá trình hấp phụ cột 1, cột 2. So sánh với kết quả nghiên cứu cơ bản xác định điều kiện vận hành tối ưu cho thấy có sự khác biệt nhỏ về hiệu suất xử lý. Điều kiện nghiên cứu cơ bản (theo mẻ) cho hiệu quả xử lý COD cao hơn so với điều kiện vận hành xử lý liên tục của mô hình tương ứng 95.8% và 91.7%. Kết quả hiệu suất xử lý độ màu cũng cho thấy sự khác biệt tương ứng 97.2% và 94%. Hiệu quả xử lý trên mô hình thực tế không đạt được như với kết quả nghiên cứu lý thuyết với mức độ sai lệch thấp là có thể chấp nhận được trong điều kiện vận hành bị ảnh hưởng bởi các điều kiện môi trường dòng chảy liên tục và thiết bị vận hành liên tục.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy mối quan hệ giữa hiệu quả xử lý nước thải mực in và các thông số động học của quá trình oxi hóa Fenton rất rõ ràng. Các bước nghiên cứu đã xác định được các chỉ số động học tối ưu cho quá trình oxi hóa Fenton. Liều lượng H_2O_2 30% phù hợp ở mức 2.5ml/250ml mẫu nước, liều lượng dung dịch $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5% ở mức 10ml/250ml mẫu nước, tương đương tỉ lệ mol $H_2O_2/Fe^{2+} = 6.67$. Thời gian oxi hóa hiệu quả trong 2.5 giờ và quá trình oxi hóa xảy ra tốt nhất tại pH = 3. Hiệu quả xử lý COD và độ màu tại các giá trị tối ưu được ghi nhận tương ứng 95.8% và 97.2%. So sánh với mô hình nghiên cứu thiết kế công suất 10lit/giờ thì hiệu quả xử lý COD và độ màu của mô hình chưa đạt được theo như nghiên cứu cơ bản. Tuy nhiên mức độ suy giảm hiệu quả là rất thấp, tương ứng tỉ lệ 91.7/95.8 và 94/97.2. Một trong những nguyên nhân chủ yếu cho sự khác biệt này do bởi thí nghiệm nghiên cứu cơ bản xác định các chỉ số vận hành tối ưu diễn ra trong môi trường kiểm soát hoàn chỉnh và theo mẻ, trong khi đó mô hình được vận hành trong điều kiện dòng chảy liên tục. Mô hình được thiết kế hệ trộn hóa chất theo phương pháp thủy lực cho thấy hiệu quả xử lý nước thải cao. Đồng thời phương pháp ống trộn thủy lực giúp giảm thiểu tối đa nguồn năng lượng tiêu tốn so với phương pháp trộn cơ khí. Mô hình nghiên cứu phù hợp để ứng dụng vào xử lý nước thải từ xưởng in trường Đại học Công nghiệp thành phố Hồ Chí Minh.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo này được xây dựng dựa trên đề tài cấp cơ sở “Nghiên cứu thiết kế mô hình công nghệ Oxi hóa bạc cao Fenton– Hấp phụ xử lý nước thải mực in Nhà xuất bản Đại học Công nghiệp phục vụ giảng dạy Môn thực hành xử lý nước thải” của trường Đại học Công nghiệp Tp.HCM. Chúng tôi xin chân thành

cảm ơn Ban lãnh đạo Viện Khoa học Công nghệ và Quản lý Môi trường, Ban giám Hiệu và Phòng Quản lý Khoa học và hợp tác Quốc tế đã tạo điều kiện cho chúng tôi thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H.-Y. Zhu, L. Xiao, R. Jiang, G.-M. Zeng, L. Liu, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 746.
- [2] N.M. Mahmoodi, *J. Ind. Eng. Chem.* 27 (2015) 251
- [3] Smith D, Williams F, Moffatt S. Wastewater treatment methods. In: Donaldson D, Raahauge BE, editors. *Essential Readings in Light Metals: Alumina and Bauxite*, vol. 1. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2013. p. 685e90
- [4] Zhu G, Peng Y, Li B, Guo J, Yang Q, Wang S. Biological removal of nitrogen from wastewater. In: Whitacre DM, editor. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 192. New York: Springer; 2008.
- [5] A.J.Jafari, B.Kakavandi, R.R.Kalantary, H.Gharibi, A.Asadi, A.Azari, A.A. Babaei, A. Takdastan, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 2878.
- [6] S. Goldstein, D. Meyerstein, G. Czapski, *The Fenton reagents*, *Free Radic. Biol. Med.* 15 (1993) 435–445.
- [7] Haber, F., Willsta'tter, R., 1931. Unparrigkit und radikalatten im reaktionsmechanismus organischer und enzymatischer vorgage. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 64, 28442856
- [8] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, Eaton DA, and AWWA (Joint eds. 1998)
- [9] Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6185-2015 về Chất lượng nước – Kiểm tra và xác định độ màu, *Water quality – Examination and determination of colour*.
- [10] L.J. Xu, J.L. Wang, *Magnetic nanoscaled Fe₃O₄/CeO₂ composite as an efficient Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol*, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 10145–10153.
- [11] N. Masomboon, C. Ratanatamskul, M.C. Lu, *Chemical oxidation of 2,6-dimethylaniline in the Fenton process*, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 8629–8634.
- [12] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 1–84.
- [13] Y.Y. Zhang, C. He, V.K. Sharma, X.Z. Li, S.H. Tian, Y. Xiong, *A coupling process of membrane separation and heterogeneous Fenton-like catalytic oxidation for treatment of acid orange II-containing wastewater*, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 45–51.
- [14] K.A.M. Ahmed, H. Peng, K.B. Wu, K.X. Huang, *Hydrothermal preparation of nanostructured manganese oxides (MnO_x) and their electrochemical and photocatalytic properties*, *Chem. Eng. J.* 172 (2011) 531–53.
- [15] J.Y. Feng, X.J. Hu, P.L. Yue, *Effect of initial solution pH on the degradation of Orange II using clay-based Fe nanocomposites as heterogeneous photo-Fenton catalyst*, *Water Res.* 40 (2006) 641–646.
- [16] A.D. Bokare, W. Choi, *Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂*

in advanced oxidation processes, J. Hazard. Mater. 275 (2014) 121–135.

[17] M.R. Rojas, F. Pérez, D. Whitley, R.G. Arnold, A.E. Sáez, Modeling of advanced oxidation of trace organic contaminants by hydrogen peroxide photolysis and Fenton's reaction, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 11331–11343.

[18] Feifei Wang, Doris van Halem, Gang Lin, Karin Lekkerkerker-Teunissen, Jan Peter van der Hoek, Effect of residual H₂O₂ from advanced oxidation processes on subsequent biological water treatment: A laboratory batch study. Chemosphere 185(2017) 637-646.

[19] Kumar Djamel Belaid a, Smar'il Kacha a,*, Mostefa Kameche b, Zoubir Derriche, Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (2013) 496–503.

Ngày gửi bài: 19/09/2018

Ngày chấp nhận đăng: 19/07/2019