

XỬ LÝ MÀU NƯỚC THẢI GIẤY BẰNG PHẢN ỨNG FENTON

Đào Sỹ Đức, Vũ Thị Mai, Đoàn Thị Phương Lan

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HN

(Bài nhận ngày 23 tháng 05 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 05 năm 2009)

TÓM TẮT: Trong công trình khoa học này, kỹ thuật oxy hóa tiên tiến với phản ứng Fenton đã được sử dụng để loại bỏ màu từ nước thải giấy sau khi xử lý bằng sự kết hợp của kỹ thuật keo tụ và bùn hoạt tính. Kết quả nghiên cứu, khảo sát điều kiện tối ưu của quá trình xử lý cho thấy kỹ thuật oxy hóa tiên tiến phù hợp để xử lý màu trong nước thải giấy. Ở điều kiện tối ưu, hiệu quả xử lý màu với thời gian 40 phút trong hai trường hợp có/không có xúc tác TiO_2 tương ứng là 100% và hơn 90%.

Từ khóa: Bùn hoạt tính; oxy hóa tiên tiến; phản ứng Fenton.

1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam, công nghiệp bột giấy và giấy là một trong những ngành giữ vị trí chiến lược quan trọng trong sự phát triển của nền kinh tế quốc dân. Tổng Công ty giấy Việt Nam là đơn vị có công nghệ sản xuất hiện đại nhất ngành giấy nước ta nhưng cũng đã lạc hậu so với khu vực và thế giới tới vài chục năm [1]. Lượng nước thải sinh ra trong quá trình sản xuất một tấn bột giấy (dịch đen) xấp xỉ 15-60 m³ [2], thậm chí lớn hơn nếu áp dụng công nghệ lạc hậu [3]. Tính cả các công đoạn tẩy trắng, xeo giấy thì tùy theo trình độ công nghệ, lượng nước thải sinh ra khi sản xuất một tấn giấy thường dao động trong khoảng 100 - 200 m³ [1-3].

Ở Tổng Công ty giấy Việt Nam, dịch đen được xử lý gần như hoàn toàn bằng công nghệ cô đốt, thu hồi hóa chất. Có khoảng 5% dịch đen đặc, với hàm lượng khá lớn lignin bị thất thoát. Đây là thành phần chính gây màu trong nước thải công nghiệp bột giấy và giấy [4,5], chúng khó bị xử lý bởi các kỹ thuật hóa lý và sinh học thông thường [2,6-9]; do đó vẫn tồn tại trong nước thải sau khi qua hệ thống xử lý bằng sự kết hợp của quá trình keo tụ và bùn hoạt tính. Mặc dù các chỉ tiêu môi trường cơ bản đáp ứng được TCVN 5945-1995, nhưng màu trong nước thải vẫn là bài toán chưa giải quyết được ở vào thời điểm hiện tại ở Tổng Công ty giấy Việt Nam. Nước thải mang màu sẽ ngăn cản quá trình quang hợp, làm giảm tầm nhìn, gây ảnh hưởng xấu tới sự sinh trưởng và phát triển của các loài thủy sinh trong các nguồn nước tiếp nhận [7,9]. Với những thành phần phức tạp, khó xử lý như lignin, kỹ thuật F-AOPs được biết đến như một giải pháp phù hợp [4,10,11].

Trong công trình khoa học này, ảnh hưởng của một số yếu tố như nồng độ các tác nhân phản ứng, ánh sáng, pH và xúc tác tới quá trình xử lý màu nước thải công nghiệp giấy bằng kỹ thuật F-AOPs đã được nghiên cứu và khảo sát.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nước thải và Hóa chất

Nước thải sử dụng trong nghiên cứu được lấy ngày 19 tháng 8 năm 2007 tại cống xả ra sông Hồng trên hệ thống xử lý sinh học của Tổng Công ty giấy Việt Nam (Bãi Bằng, Phù Ninh, Phú Thọ) với các thông số ban đầu được trình bày ở bảng 1.

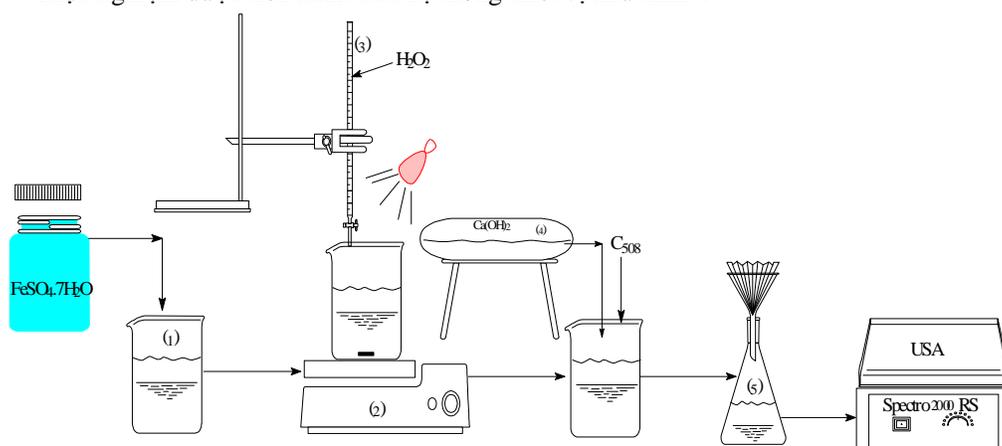
Bảng 1. Một số thông số ban đầu của nước thải sử dụng trong nghiên cứu

STT	Thông số	Đơn vị đo	Giá trị
1	pH		7 - 8
2	COD	mg/L	100 - 120
3	BOD	mg/L	xấp xỉ 20
4	Màu, A_{465} ¹		0,251

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ và H_2O_2 30% sử dụng trong nghiên cứu thuộc loại hóa chất tinh khiết phân tích.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

Thực nghiệm được tiến hành trên hệ thống thiết bị như hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

Nước thải sau khi điều chỉnh pH bằng dung dịch H_2SO_4 được đưa vào cốc (1). Bổ sung một lượng phù hợp (với từng mục tiêu nghiên cứu) muối sắt (II) dưới dạng $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Khuấy đều hỗn hợp trên máy khuấy từ (2). Tại đây, hydro peoxit được bổ sung từ từ nhờ buret (3). Sau khi đảm bảo thời gian phản ứng, trung hòa hỗn hợp bằng nước vôi trong chứa trong bình (4). Tiếp đó, chất trợ keo tụ C508 (có bản chất là poly acrylamit) được bổ sung; khuấy nhẹ và tiến hành lọc hỗn hợp nêu trên. Dịch lọc thu được được đem đi phân tích màu để đánh giá khả năng xử lý màu của phương pháp nghiên cứu.

2.3. Phương pháp phân tích

Việc xác định màu trong nghiên cứu này được tiến hành bằng phương pháp trắc quang trên máy Spectro 2000 Spectrophotometer (USA), tại bước sóng 465 nm (A_{465}) [12,13].

Hiệu suất xử lý màu (H, %) được xác định theo công thức:

$$H(\%) = \frac{A_o - A_t}{A_o} \cdot 100 \quad (I)$$

¹ Xem thêm trong phần Phương pháp phân tích.

Ở đó: A_0 và A_t tương ứng là giá trị độ hấp thụ quang xác định tại bước sóng 465 nm của mẫu nước thải ở thời điểm ban đầu (trước xử lý) và mẫu ở thời điểm t (sau t phút xử lý).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng sắt (II) sunfat

Nghiên cứu này được tiến hành ở điều kiện pH, hàm lượng H_2O_2 , thời gian khuấy tương ứng là 4; 0,13 g/L và 40 phút; các giá trị hàm lượng $FeSO_4$ được khảo sát là 0,05; 0,1; 0,15 và 0,2 g/L. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 2.

Căn cứ trên những kết quả thu được có thể nhận thấy khi hàm lượng muối sắt (II) tăng lên (dưới đây viết tắt là hàm lượng Fe^{2+}) trong khoảng nhỏ hơn 0,15 g/L thì hiệu suất xử lý màu có xu hướng tăng; tuy nhiên hiệu suất chỉ tăng mạnh khi hàm lượng Fe^{2+} thấp hơn 0,1 g/L. Kết quả này được giải thích là do việc tăng hàm lượng Fe^{2+} sẽ làm tăng số lượng gốc hydroxyl được tạo thành theo phương trình:



Khi hàm lượng Fe^{2+} lớn hơn 0,1 g/L thì hiệu suất xử lý màu tăng lên không đáng kể; thậm chí hiệu suất xử lý màu còn giảm mạnh trong trường hợp hàm lượng Fe^{2+} là 0,2 g/L. Hiện tượng giảm hiệu suất trong trường hợp này được giải thích là do có một lượng gốc tự do hydroxyl được hình thành đã phản ứng với Fe^{2+} khi hàm lượng này lớn [11,13]:



Hàm lượng $FeSO_4$ phù hợp là 0,1 g/L; khi đó hiệu quả xử lý màu đạt xấp xỉ 92%.

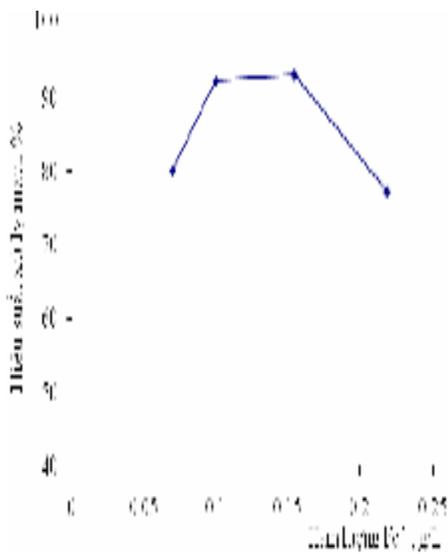
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit

Hydro peoxit cũng là một trong những nhân tố, ảnh hưởng trực tiếp, quyết định tới hiệu suất xử lý của kỹ thuật F-AOPs. Nghiên cứu này được tiến hành ở điều kiện pH, hàm lượng $FeSO_4$, thời gian khuấy tương ứng 4; 0,1 g/L và 40 phút; các giá trị hàm lượng hydro peoxit được sử dụng trong nghiên cứu này là xấp xỉ 0,07; 0,1; 0,13 và 0,17 g/L (0,2; 0,3; 0,4 và 0,5 mL H_2O_2 30%, tính trên 1 L nước thải). Kết quả nghiên cứu được trình bày trên hình 3. Theo đó, khi hàm lượng hydro peoxit tăng lên thì hiệu suất loại bỏ màu có xu hướng tăng. Tuy nhiên, khi hàm lượng hydro peoxit tăng lên lớn hơn 0,13 g/L thì hiệu suất xử lý màu tăng lên không đáng kể. Ảnh hưởng trên của hydro peoxit tới hiệu suất loại bỏ màu được giải thích là do việc tăng hàm lượng hydro peoxit làm tăng số lượng gốc tự do OH^{\bullet} theo phương trình (1).

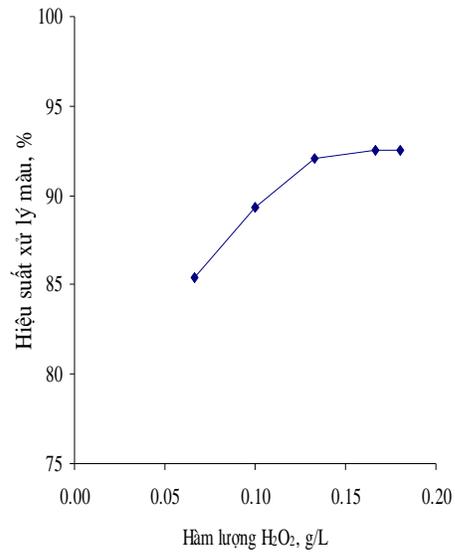
Hàm lượng hydro peoxit phù hợp trong nghiên cứu này là xấp xỉ 0,13 g/L. Ở hàm lượng đó, có xấp xỉ 92% màu được loại bỏ.

3.3. Ảnh hưởng của pH

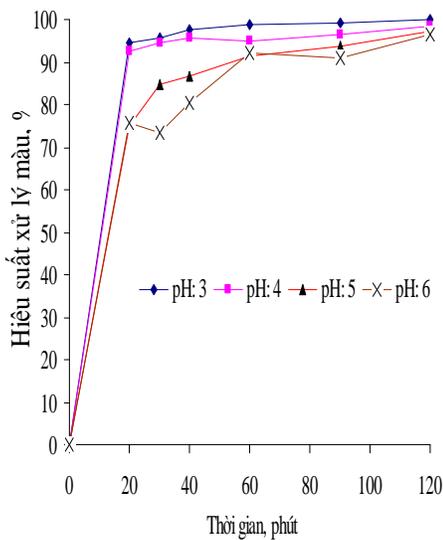
Nghiên cứu ảnh hưởng của pH được tiến hành ở điều kiện về hàm lượng $FeSO_4$, H_2O_2 tương ứng là 0,1 g/L và 0,13 g/L; các giá trị pH: 3, 4, 5 và 6. Trong nghiên cứu này, mẫu nước thải được lấy ra phân tích ở các thời điểm xử lý được 20, 30, 40, 60, 90 và 120 phút. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 4.



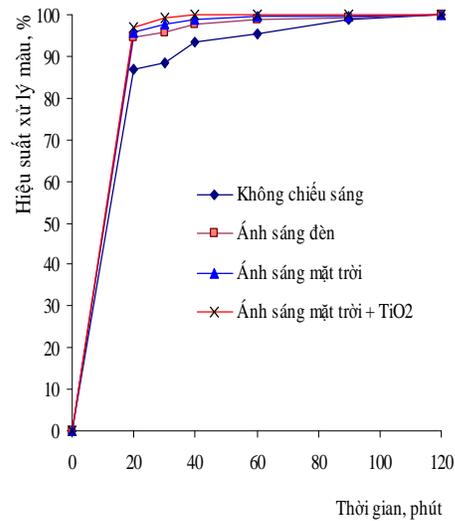
Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng sắt (II) sunfat tới hiệu suất xử lý màu



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng hydro peoxit tới hiệu suất xử lý màu



Hình 4. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý màu



Hình 5. Ảnh hưởng của ánh sáng và TiO₂ tới hiệu suất xử lý màu

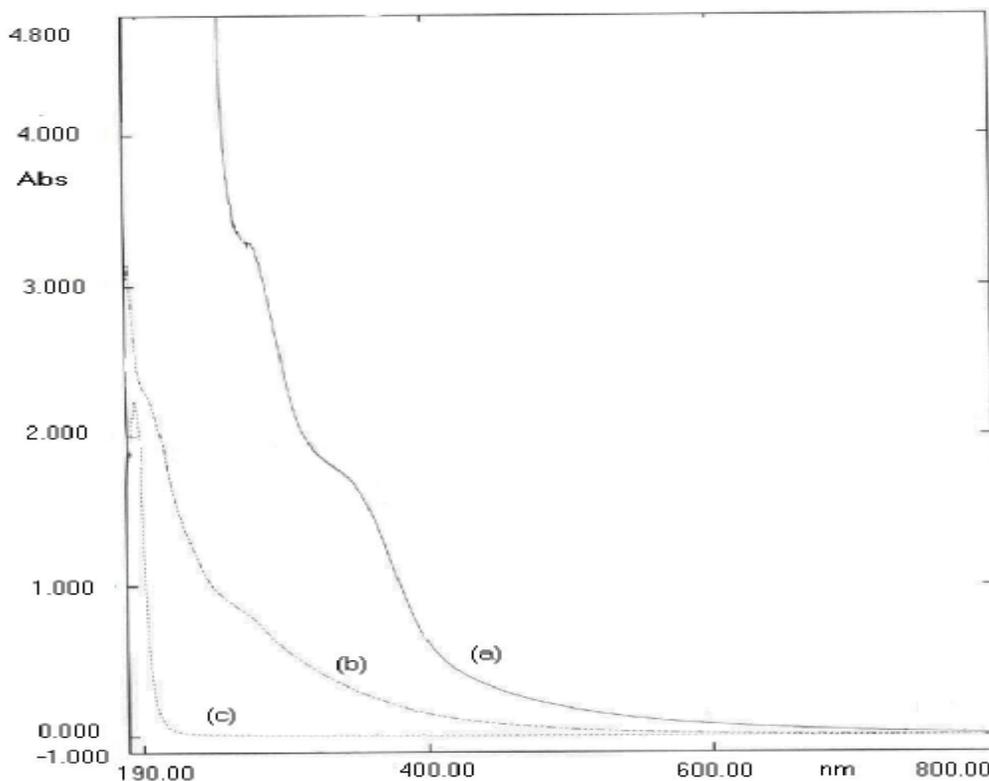
Kết quả nghiên cứu trên *hình 4* chỉ ra rằng khi pH tăng thì hiệu quả xử lý màu có xu hướng giảm. Điều này được giải thích là do ở pH cao hơn, việc kết tủa muối sắt (II) chiếm ưu thế hơn, số lượng gốc OH[•] được sinh ra ít hơn. Theo lý thuyết, giá trị pH phù hợp nhất cho quá trình sinh gốc tự do OH[•] là xấp xỉ 2,8 [8,14]; tuy nhiên kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất

xử lý màu ở pH 3 và pH 4 khác nhau không nhiều. Lượng nước thải sinh ra trong quá trình sản xuất bột giấy và giấy rất lớn, có thể lên tới 200 m³/tấn [3], nên thời gian xử lý bằng kỹ thuật này cần phải được rút ngắn tới mức thấp nhất có thể. Căn cứ trên kết quả thực nghiệm ở trên có thể thấy, thời gian xử lý phù hợp là xấp xỉ 40 phút; giá trị pH phù hợp được lựa chọn là 4. Hiệu suất xử lý màu khi đó đạt xấp xỉ 94%.

3.4. Ảnh hưởng của ánh sáng và xúc tác

Nghiên cứu này được tiến hành trong các điều kiện không chiếu sáng, chiếu sáng bằng ánh đèn sợi đốt, chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời, chiếu sáng dưới ánh sáng mặt trời và bổ sung thêm một lượng nhỏ TiO₂ (dạng anatase). Các thông số khác được tiến hành trong điều kiện phù hợp đã khảo sát ở trên. Kết quả nghiên cứu được trình bày ở hình 5.

Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy ánh sáng và xúc tác TiO₂ có ảnh hưởng tích cực tới hiệu suất xử lý màu; ánh sáng mặt trời có ảnh hưởng mạnh hơn so với ánh sáng đèn sợi đốt. Trong cùng thời gian xử lý, hiệu quả xử lý giảm dần theo các điều kiện khảo sát: ánh sáng mặt trời + TiO₂; ánh sáng mặt trời; ánh sáng đèn sợi đốt; không chiếu sáng. Trường hợp quá trình xử lý được tiến hành dưới ánh sáng mặt trời, có bổ sung xúc tác TiO₂ (hàm lượng 0,001 g/L), 100% màu được loại bỏ trong thời gian 40 phút, xem phổ UV - Vis trên hình 6.



Hình 6. Phổ UV-Vis của mẫu nước thải trước khi xử lý (a); sau khi xử lý hóa lý và sinh học (b); sau khi xử lý F-AOPs (c).

Những kết quả nghiên cứu trong công trình này cơ bản phù hợp với kết quả nghiên cứu phân hủy lignin từ nước thải công nghiệp bột giấy do một số nhà khoa học nước ngoài đã nghiên cứu [11]. Ảnh hưởng tích cực của ánh sáng tới quá trình xử lý được giải thích là do ánh

sáng đã thực hiện quá trình quang khử, tái tạo Fe^{2+} từ Fe^{3+} , đồng thời tạo ra những gốc tự do hydroxyl mới [5,15]:



($FeOH^{2+}$ là dạng tồn tại chính của Fe^{3+} trong môi trường axit).

Ảnh hưởng tích cực của TiO_2 được giải thích là do trong điều kiện được chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời (có tia UV), TiO_2 tham gia các phản ứng (6)-(11), làm tăng số lượng gốc tự do hydroxyl được hình thành [2,8,16]:



Dưới tác dụng của TiO_2 và tia tử ngoại, h_{BV^+} sinh ra có thể chuyển hóa OH^- sinh ra thành gốc hydroxyl, vì thế hiệu suất xử lí màu tăng lên [2]:



Với những kết quả nghiên cứu ở trên có thể thấy rằng, lựa chọn phù hợp cho quá trình xử lí là ánh sáng mặt trời; trong trường hợp lượng nước thải nhiều, hoặc ô nhiễm màu nặng, có thể kết hợp sử dụng xúc tác TiO_2 để rút ngắn thời gian phản ứng.

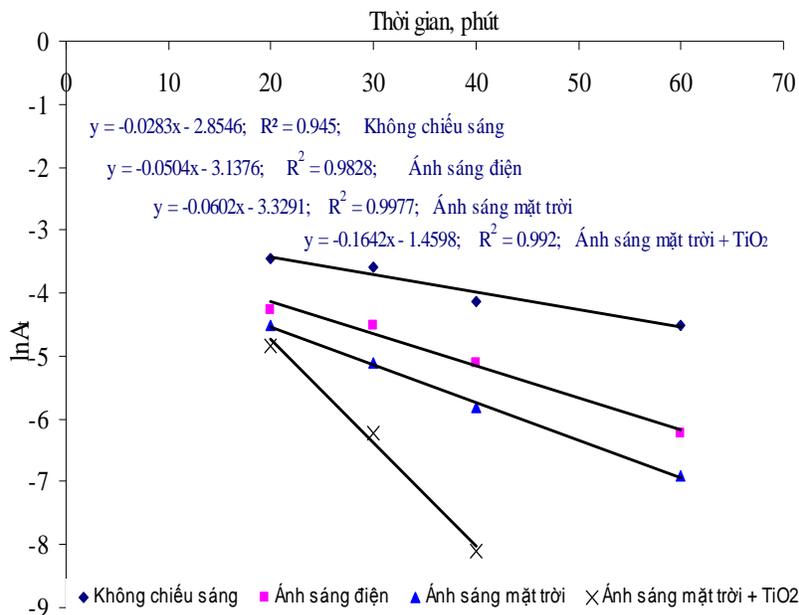
3.5. Xác định các thông số động học

Quá trình oxy hóa tăng cường sử dụng phản ứng Fenton thường tuân theo động học của phản ứng bậc nhất [14]. Hằng số tốc độ của phản ứng được xác định dựa trên phương trình toán học:

$$\ln \frac{A_o}{A_t} = k.t \text{ hay } \ln A_t = -k.t + \ln A_o \quad (II)$$

Với k là hằng số tốc độ của phản ứng (thời gian⁻¹).

Kết quả xác định các thông số động học (hình 7) tại các điều kiện phù hợp về hàm lượng sắt (II) sunfat, hydro peoxit, pH đã khảo sát (nhiệt độ 30°C) cho thấy hằng số tốc độ của phản ứng trong các điều kiện không chiếu sáng, chiếu sáng bằng ánh sáng điện, chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời, chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời đồng thời bổ sung thêm một lượng nhỏ xúc tác TiO_2 được xác định tương ứng là 0,0283; 0,0504; 0,0602 và 0,1642 phút⁻¹.



Hình 7. Kết quả xác định các thông số động học của phản ứng Fenton ở một số điều kiện thí nghiệm khác nhau

4. KẾT LUẬN

Kỹ thuật oxy hóa tăng cường sử dụng phản ứng Fenton có khả năng xử lý màu trong nước thải giấy. Kết quả nghiên cứu trong công trình này cho thấy các điều kiện phù hợp về hàm lượng sắt (II) sunfat, hydro peoxit, thời gian và pH tương ứng là 0,1 g/L; 0,13 g/L; 40 phút và 4. Ánh sáng và TiO₂ có ảnh hưởng tích cực tới quá trình xử lý; ánh sáng mặt trời cho hiệu quả xử lý cao hơn so với ánh sáng đèn sợi đốt. Hằng số tốc độ phản ứng ở các điều kiện không chiếu sáng, chiếu sáng bằng đèn sợi đốt, chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời, chiếu sáng bằng ánh sáng mặt trời + TiO₂ được xác định tương ứng là 0,0283; 0,0504; 0,0602 và 0,1642 phút⁻¹. Ở điều kiện phù hợp; hiệu quả xử lý màu có thể đạt hơn 90% khi không sử dụng xúc tác, 100% khi có xúc tác TiO₂.

TREATMENT OF COLOUR IN COMBINED WASTEWATER FROM PULP AND PAPER INDUSTRY BY FENTON REACTION

Dao Sy Duc, Vu Thi Mai, Doan Thi Phuong Lan
Hanoi University of Science, VNU-HN

ABSTRACT: In this study, the advanced oxidation processes (AOPs) using Fenton reaction (F-AOPs) was applied in order to remove colour in combined wastewater from pulp and paper industry after treated by a combination of coagulation and activated sludge. The effects of key operating parameters, such as the concentration of iron (II) sulfate, hydrogen

peroxide dosage, pH, visible light as well as photocatalyst TiO_2 on the decolorization were studied and discussed. Some kinetic rate constants at different conditions have been determined. The results shown that F-AOPs was a suitable technique for removing colour from effluent from pulp and paper industry. At optimum conditions, the colour removal was more than 90% and 100% without /with photocatalyst after 40 minutes of reaction, respectively.

Keywords: Activated sludge; Advanced oxidation processes (AOPs); Fenton reaction; pulp and paper industry.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Tổng Công ty giấy Việt Nam. *Báo cáo đề xuất Kế hoạch phát triển tổng thể bền vững bảo vệ môi trường ngành Công nghiệp giấy đến năm 2010, tầm nhìn 2020*. Hà Nội, (2002).
- [2]. Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F., The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technol.* Vol. 77 (3), pp. 275-286, (2001).
- [3]. Đào Sỹ Sinh. *Báo cáo tổng quan Công nghiệp Giấy và vấn đề môi trường*. Viện Công nghiệp Giấy và xenlulo. Hà Nội, (1996).
- [4]. D. Pokhrel, T. Viraraghavan, Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of the Total Environment*, Vol. 333, pp. 37-58, (2004).
- [5]. Montserrat Pérez, Francesc Torrades, José A. García-Hortal, Xavier Domènech and José Peral, Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied catalysis B: Environmental* 36, pp. 63-74, (2002).
- [6]. A.B. McKague et al., Chloroacetones in pulp mill chlorination-stage effluents. *Environmental toxicology and Chemistry*. Vol. 9, pp. 1301-1303, (1990).
- [7]. Anurag Garg, I.M. Mishra, Shri Chand, Catalytic wet oxidation of pretreated synthetic pulp and paper mill effluent under moderate conditions. *Chemosphere*, Vol. 66, pp. 1799-1805, (2007).
- [8]. Ebru Cokay Catalkaya, Fikret Kargi, Advanced oxidation treatment of pulp mill effluent for TOC and toxicity removals. *Journal of Environmental Management*. Vol. 87, pp. 396-404, (2008).
- [9]. Weizhu An, Qinglin Zhang, Yingni Ma, K.T. Chuang., Pd-based catalysts for catalytic wet oxidation of combined Kraft pulp mill effluents in a trickle bed reactor. *Catalysis Today*, Vol. 64, pp. 289-296, (2001).
- [10]. Bigda, R., Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment. *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 91, pp. 62-66, (1995).
- [11]. Mohamed Ksibi, Sarra Ben Amor, Semia Cherif, Elimame Elaloui, Ammar Houas and Mouhieddine Elaloui, Photodegradation of lignin from black liquor using a UV/ TiO_2 system. *J. of Photochem. and Photobiol A: Chemistry*, Vol. 154, Issues 2-3, pp. 211-218, (2003).
- [12]. Canadian Pulp and Paper Association, *Physical and chemical standard committees, standard H5P. Colour of pulp mill effluents*, (1974).
- [13]. L. Larrea, C.F. Forster and D. Melé, Changes in lignin during diffused air activated sludge treatment of Kraft effluents. *Wat. Res.* Vol. 23, No. 9, pp. 1073-1080, (1989),

- [14]. Miguel. *Fenton and UV-Vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment degradation, ineralization and biodegradability enhancement*. PhD Thesis. University of Barcelona, Spain, (2003).
- [15]. Peternel T., Natalija Koprivanac, Ana M. Loncaric Bozic and Hrvoje M. Kusie, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Jounral of Hazardous Materials*, Vol. 148, pp. 477-484, (2007).
- [16]. Hussain Al-Ekabi, Brian Butters, Dale Delany, John Ireland, Norma Lewis, Tony Powell and Joan Story, TiO₂ advanced photo-oxidation technology: effect of electron acceptors. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Vol. 21, pp. 321-335, (1993).