

## NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP FENTON ĐIỆN HÓA ĐỂ XỬ LÝ THỨ CẤP ĐỘ MÀU CỦA NƯỚC RỈ RÁC BÃI RÁC NAM SƠN SAU KEO TỤ ĐIỆN HÓA

Lê Thanh Sơn<sup>1</sup>, Lê Cao Khải<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam,

<sup>2</sup>Trường Đại học Sư phạm 2, <sup>3</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam

### TÓM TẮT

Nước rỉ rác là loại nước thải có độ bền cao, khó xử lý nhất vì nồng độ chất ô nhiễm thường rất cao và không ổn định, trong đó đáng chú ý là độ màu. Sau quá trình tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa, hơn 84,6% độ màu đã được loại bỏ khỏi nước rỉ rác bãi rác Nam Sơn, tuy nhiên giá trị đầu ra của độ màu vẫn vượt quá QCVN 40: 2011 / BTNMT, cột B nhiều lần. Các chất gây ra độ màu còn lại trong NRR thường là những chất hữu cơ bền vững, không thể xử lý được bằng quá trình keo tụ điện hóa. Vì vậy, một trong những quá trình oxy hóa tiên tiến là fenton điện hóa đã được nghiên cứu để tiếp tục xử lý nước rỉ rác bãi rác Nam Sơn sau khi đã được tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa. Quá trình sinh ra gốc tự do hydroxyl trong phản ứng fenton điện hóa phụ thuộc vào pH, nồng độ xúc tác  $\text{Fe}^{2+}$  và cường độ dòng điện. Ở điều kiện tối ưu pH = 3, nồng độ  $\text{Fe}^{2+}$  0,1mM, cường độ dòng điện 1A, sau 60 phút xử lý NRR của bãi rác Nam Sơn bằng hệ fenton điện hóa sử dụng vải cacbon và Platin làm điện cực, 98,55% độ màu đã bị xử lý, độ màu còn lại là 102 Pt-Co, đạt đến QCVN 40: 2011 / BTNMT, cột B. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh rằng fenton điện hóa hứa hẹn là một phương pháp tiềm năng trong thực tế để xử lý thứ cấp độ màu của nước rỉ rác bãi rác.

**Từ khóa:** Kỹ thuật môi trường, nước rỉ rác, độ màu, xử lý thứ cấp, fenton điện hóa; gốc hydroxyl, oxy hóa tiên tiến.

*Ngày nhận bài: 30/6/2019; Ngày hoàn thiện: 22/8/2019; Ngày đăng: 26/8/2019*

## STUDY ON APPLYING ADVANCED OXYDATION PROCESS FOR REMOVING COLOR OF NAM SON LANDFILL LEACHATE AFTER ELECTRO-COAGULATION PRETREATMENT

Le Thanh Son<sup>1</sup>, Le Cao Khai<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Environmental Technology – VAST, <sup>2</sup>Hanoi Pedagogical University No2

<sup>3</sup>Graduate University of Science and Technology - VAST

### ABSTRACT

Landfill leachate is a high-strength wastewater that is most difficult to deal with because the pollutant concentration is often very high and unstable, notably the color. After an electrocoagulation pre-treatment, over 84,6% of the color has been removed from Nam Son landfill leachate, however the output value of color still exceeds the QCVN 40:2011/BTNMT, column B many times because these colours are usually sustainable organic compounds which cannot be treated by electrocoagulation. So, one of the advances oxidation processes, electro-fenton was employed to secondarily treat Nam Son landfill leachate, after an electrocoagulation pre-treatment. The generation of hydroxyl radical depends on pH,  $\text{Fe}^{2+}$  catalyst concentration and current intensity. At the optimal condition: applied current of 1A, pH 3,  $\text{Fe}^{2+}$  concentration of 0.1m M, after 60 minutes of treatment in an electrofenton system using carbon felt and Pt gauze as electrodes, 98,55 color in Nam Son landfill leachate has been removed and the output value of color is 102 Pt-Co, reaching to QCVN 40:2011/BTNMT, column B. The research results indicated that electro-fenton process can promise as a potential method in practice for secondary treatment of colors in landfill leachate.

**Keywords:** Enviromental engineer, landfill leachate, color, secondary treament, electro-fenton, hydroxyl radical, advanced oxidation process.

*Received: 30/6/2019; Revised: 22/8/2019; Published: 26/8/2019*

\* Corresponding author. Email: thanhson96.le@gmail.com

## 1. Mở đầu

Tăng trưởng công nghiệp và dịch vụ liên tục tại Việt Nam trong những năm qua đã kéo theo sự gia tăng nhanh chóng chất thải rắn, cả về số lượng và chủng loại, đặc biệt là chất thải rắn đô thị với trung bình tăng 12% mỗi năm [1]. Trong số các công nghệ xử lý rác thải đô thị thì chôn lấp là một trong những phương pháp phổ biến nhất vì cách thức vận hành đơn giản và chi phí thấp. Nước rỉ rác (NRR) của các bãi chôn lấp rác được tạo ra bởi quá trình mưa xuống, nước mưa thấm thấu vào trong rác thải và nước vốn có của rác thải [2]. NRR là chất lỏng có độc tính cao bởi chứa các kim loại nặng, các chất hữu cơ hòa tan khác nhau, amoni, vi sinh vật, các muối hòa tan [3 -5]. Thành phần NRR thường không ổn định và phụ thuộc vào nhiều yếu tố như thời gian chôn lấp, loại chất thải chôn lấp, sự thay đổi thời tiết theo mùa, mức độ mưa và nhiệt độ của bãi rác. Tất cả những yếu tố này làm cho việc xử lý NRR trở nên khó khăn và phức tạp. Có một số phương pháp xử lý đã được sử dụng để xử lý NRR, như phương pháp xử lý sinh học, kỹ thuật oxy hóa tiên tiến, ứng dụng đất ngập nước, lọc màng, keo tụ và keo tụ điện hóa [6]. Một trong những phương pháp được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong thời gian gần đây để xử lý nước thải là keo tụ điện hóa (EC), bởi đây là phương pháp không sử dụng hóa chất, do đó ít gây ra ô nhiễm thứ cấp, thiết bị có cấu tạo đơn giản, dễ vận hành, bảo trì, bảo dưỡng... [7]. Phương pháp EC dựa trên ba quá trình chính là điện hóa, keo tụ và tuyển nổi. Đặc biệt là các hydroxit kim loại được sinh ra trong quá trình điện phân có độ xốp lớn, khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm trên bề mặt hydroxit này cao hơn gấp 100 lần so với các hydroxit được sử dụng trực tiếp làm chất keo tụ [8]. Tuy nhiên, các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [9] đã chỉ ra rằng trong các điều kiện tối ưu, quá trình EC mặc dù loại bỏ được 71,6% độ màu của NRR của bãi chôn lấp rác Nam Sơn, Sóc Sơn, Hà Nội, tuy nhiên giá trị độ màu sau xử lý vẫn vượt QCVN

40:2011/BTNMT cột B nhiều lần (727 Pt-Co so với 150 Pt-Co). Do đó sau EC vẫn cần một quá trình xử lý thứ cấp để xử lý tiếp độ màu về mức quy định.

Có thể oxy hóa khử gần như là lớn nhất (2,7 V/SHE), gốc tự do  $\bullet\text{OH}$  sinh ra từ các quá trình oxy hóa tiên tiến (AOP) là tác nhân có thể phân hủy hiệu quả và không chọn lọc các chất ô nhiễm hữu cơ, thậm chí là các hợp chất bền, do đó phù hợp để xử lý thứ cấp các chất màu hữu cơ có trong NRR của bãi rác Nam Sơn sau khi đã được tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa để giảm đáng kể độ màu. Một trong số những phương pháp AOP được nghiên cứu ứng dụng nhiều trong thời gian vừa qua là phương pháp fenton điện hóa (e-fenton) bởi đây là phương pháp ít sử dụng hóa chất (chỉ đưa vào ban đầu một lượng khoảng  $10^{-4}\text{M}$  ion  $\text{Fe}^{2+}$  làm chất xúc tác) và chỉ tiêu tốn điện năng cho quá trình điện phân bằng dòng điện một chiều [10]. Mặt khác, nước sau xử lý bởi quá trình fenton điện hóa hầu như không cần phải qua bước loại bỏ sắt vì nồng độ  $\text{Fe}^{2+}$  đưa vào ban đầu xấp xỉ giới hạn cho phép xả thải của Bộ Tài nguyên và môi trường (QCVN 40:2011/BTNMT).

Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp e-fenton để xử lý thứ cấp độ màu của NRR bãi rác Nam Sơn sau khi đã được tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa để giảm đáng kể độ màu. Nghiên cứu sẽ tập trung vào các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý độ màu của quá trình e-fenton, từ đó tìm ra được các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Đặc tính của nước rỉ rác nghiên cứu

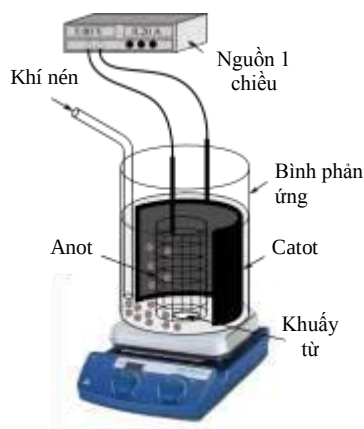
NRR sử dụng trong nghiên cứu này được lấy từ hồ chứa NRR tập trung (hòa lẫn cả nước rác cũ và mới, chưa qua xử lý) của bãi chôn lấp rác Nam Sơn, Sóc Sơn, Hà Nội. Sau khi được lấy vào tháng 4 năm 2019, NRR được tiền xử lý bằng phương pháp keo tụ điện hóa ở các điều kiện tối ưu như mô tả trong công trình nghiên cứu trước đó của Lê Cao Khải và cộng sự [9]. Một vài thông số của mẫu NRR nghiên cứu được thể hiện trong bảng 1.

**Bảng 1.** Một số thông số đặc trưng của NRR thô của bãi rác Nam Sơn (lấy vào thời điểm tháng 4 năm 2019) và NRR sau keo tụ điện hóa

| TT | Thông số | Đơn vị             | Nước rỉ rác thô | Nước rỉ rác sau EC | QCVN 40:2011/BTNMT (cột B) |
|----|----------|--------------------|-----------------|--------------------|----------------------------|
| 1  | pH       | -                  | 7.9-8.1         | 8,5 - 8.9          | 5,5-9                      |
| 2  | Color    | Pt-Co              | 3052 -4075      | 867 -1157          | 150                        |
| 3  | COD      | mg.L <sup>-1</sup> | 2308.5 – 2865.6 | 461,88 – 574,23    | 150                        |
| 4  | TSS      | mg.L <sup>-1</sup> | 280 - 320       | 95 - 106           | 100                        |

## 2.2. Hệ thí nghiệm điện hóa

Các thí nghiệm trong nghiên cứu này được thực hiện trong bình phản ứng bằng thủy tinh, thể tích 250 mL, Hệ điện cực với catot là vải cacbon kích thước 12 cm x 5 cm (Johnson Matthey Co., Germany), anot là tấm lưới hình trụ tròn bằng platin, kích thước 9 cm x 5cm, được đặt trong bình phản ứng sao cho các điện cực song song với thành bình và đồng trục với nhau, catot bên ngoài, anot bên trong (Hình 1). Nguồn VSP4030 (B&K Precision, CA, US) cung cấp dòng điện 1 chiều cho 2 điện cực. NRR cần xử lý được đổ ngập 2 điện cực, thể tích 200 mL. Dung dịch được khuấy trộn bởi khuấy từ và được cung cấp oxy liên tục bằng máy nén khí.

**Hình 1.** Sơ đồ hệ thí nghiệm e-fenton

## 2.3. Hoá chất và phương pháp phân tích

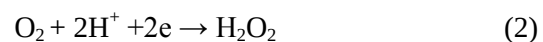
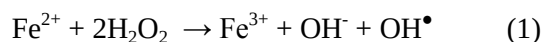
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (99%, Merck) được bổ sung vào dung dịch để tăng độ dẫn điện (nồng độ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong dung dịch phản ứng ~ 0,5M). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%, Merck) được dùng để điều chỉnh pH ban đầu của NRR về môi trường axit.

Độ màu được phân tích bằng phương pháp đo quang theo TCVN 6185-2008 (Iso 7887-1994).

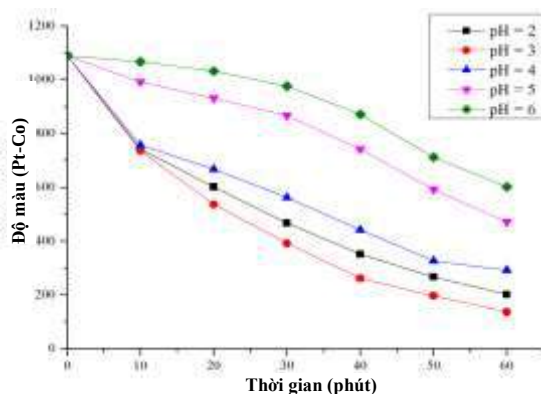
## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Ảnh hưởng của pH

Trong quá trình e-fenton, pH ban đầu của dung dịch đóng vai trò quan trọng vì nó kiểm soát việc sản sinh ra gốc hydroxyl và nồng độ của ion sắt [11], do đó để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý độ màu, một loạt các thí nghiệm điện phân NRR có cùng độ màu ban đầu 1090 Pt-Co với dòng điện 0,5A, nồng độ xúc tác đưa vào ban đầu [Fe<sup>2+</sup>] = 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>, nhưng pH của dung dịch đầu vào khác nhau từ 2 đến 6. Kết quả thu được (Hình 2) cho thấy pH ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý độ màu của NRR Nam Sơn, cụ thể khi pH dung dịch tăng từ 3 đến 6, hiệu quả xử lý độ màu giảm dần. Nguyên nhân là do khi pH tăng, nồng độ ion H<sup>+</sup> giảm, dẫn đến lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sinh ra trên catot theo phương trình phản ứng (PTPU) (2) giảm, do đó lượng gốc •OH sinh ra theo PTPU (1) sẽ giảm, vì vậy hiệu quả xử lý chất màu giảm. Ngoài ra, khi pH tăng dẫn đến việc làm tăng khả năng phản ứng giữa Fe<sup>3+</sup> và OH<sup>-</sup> tạo thành kết tủa Fe(OH)<sub>3</sub> làm giảm hiệu suất quá trình xử lý [12]. Ngược lại, khi pH giảm dưới 3, thì hiệu suất xử lý độ màu cũng không tăng mà giảm. Nguyên nhân là do khi pH thấp, nồng độ ion H<sup>+</sup> cao, có thể xảy ra phản ứng giữa H<sup>+</sup> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tạo thành ion oxonium (H<sub>3</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>) theo phản ứng (3) [13], dẫn đến làm giảm lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, do đó hiệu suất xử lý độ màu giảm:



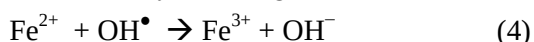
Do đó, pH = 3 là tối ưu đối với quá trình xử lý độ màu NRR bằng e-fenton. pH = 3 sẽ được áp dụng cho các thí nghiệm kế tiếp.



**Hình 2.** Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý độ màu của NRR Nam Sơn

### 3.2. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác $Fe^{2+}$

Theo PTPƯ (1) thì nồng độ xúc tác  $Fe^{2+}$  cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý độ màu của NRR. Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất xúc tác  $Fe^{2+}$  đến hiệu quả xử lý NRR bằng e-fenton, điện phân với dòng điện 0,5 A các dung dịch NRR có cùng độ màu ban đầu khoảng 1080 Pt-Co và pH = 3, nhưng có nồng độ  $Fe^{2+}$  khác nhau từ 0,05 mmol.L<sup>-1</sup> đến 1 mmol.L<sup>-1</sup>. Kết quả trên hình 3 cho thấy khi nồng độ  $Fe^{2+}$  dưới 0,1 mmol.L<sup>-1</sup>, hiệu quả xử lý độ màu tăng khi nồng độ  $Fe^{2+}$  tăng, nguyên nhân là do theo định luật tác dụng khối lượng, trong PTPƯ (1) nồng độ ban đầu của  $Fe^{2+}$  tăng, nồng độ gốc  $OH^\bullet$  sẽ tăng, kết quả là hiệu quả xử lý độ màu tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ  $Fe^{2+}$  vượt quá 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> thì hiệu quả xử lý độ màu lại giảm khi nồng độ  $Fe^{2+}$  tăng. Nguyên nhân có thể do xảy ra phản ứng phụ giữa  $Fe^{2+}$  và gốc  $OH^\bullet$  (phản ứng (6)), làm tiêu hao gốc  $OH^\bullet$ , dẫn đến hiệu suất xử lý độ màu giảm.



Mặt khác, các ion  $Fe^{3+}$  tạo thành cũng có thể phản ứng với  $H_2O_2$  dẫn đến làm giảm hiệu quả xử lý độ màu [14]:

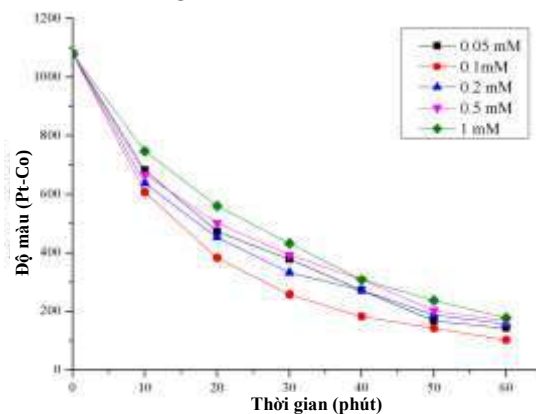


Do đó trong các nghiên cứu tiếp theo, nồng độ chất xúc tác  $Fe^{2+}$  được sử dụng là 0,1 mM.

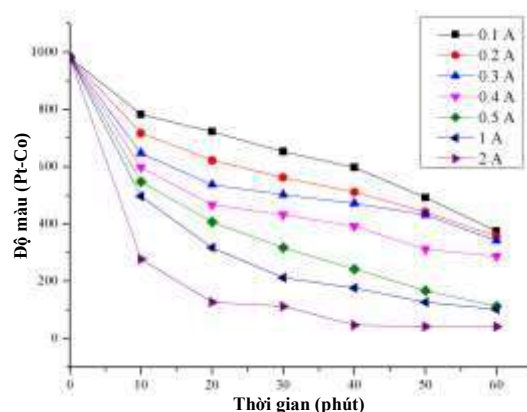
### 3.3. Ảnh hưởng của cường độ dòng điện

Để nghiên cứu ảnh hưởng của cường độ dòng điện đến hiệu quả xử lý độ màu bằng e-

fenton, thực hiện quá trình điện phân dung dịch NRR có pH ban đầu được điều chỉnh đến 3 và nồng độ chất xúc tác  $Fe^{2+}$  đưa vào ban đầu là 0,1 mmol.L<sup>-1</sup> ở các cường độ dòng điện khác nhau bằng cách thay đổi điện áp giữa 2 điện cực của nguồn VSP4030.



**Hình 3.** Ảnh hưởng của nồng độ  $Fe^{2+}$  đến hiệu quả xử lý độ màu của NRR Nam Sơn



**Hình 4.** Ảnh hưởng của cường độ dòng điện đến hiệu quả xử lý độ màu của NRR Nam Sơn

Kết quả thu được (Hình 4) cho thấy hiệu quả xử lý độ màu tỷ lệ thuận với cường độ dòng điện đặt giữa 2 điện cực. Kết quả này là hợp lý vì theo định luật Faraday, lượng  $H_2O_2$  sinh ra trên catot do sự khử 2e của  $O_2$  tỷ lệ thuận với cường độ dòng điện, do đó lượng gốc  $OH^\bullet$  sinh ra theo PTPƯ (2) sẽ tăng, kết quả là hiệu quả xử lý độ màu tăng. Tuy nhiên, việc sử dụng cường độ dòng điện quá lớn sẽ dẫn đến tiêu tốn điện năng, phần tiêu hao điện năng thành nhiệt năng cũng tăng lên, kết quả là hiệu suất faraday sẽ giảm. Thực tế cho thấy ở cường độ dòng điện 1A, sau 60 phút xử lý

thì hiệu suất xử lý đạt 98,55%, nước sau xử lý có độ màu 102 Pt-Co, đã đáp ứng yêu cầu QCVN40:2011/BTNMT cột B. Do đó, cường độ dòng điện  $I = 1A$  là mức cường độ dòng điện phù hợp cho quá trình xử lý thứ cấp độ màu trong NRR bằng e-Fenton.

#### 4. Kết luận

Các kết quả được trình bày trong nghiên cứu này chỉ ra rằng quá trình e-fenton là một phương án hiệu quả để xử lý thứ cấp độ màu của NRR bãi rác Nam Sơn. Sau quá trình tiền xử lý bằng keo tụ điện hóa, giá trị độ màu của NRR nằm trong khoảng 867 -1157 Pt-Co, vượt quy chuẩn cho phép nhiều lần. Quá trình xử lý thứ cấp sau đó bằng e-fenton phụ thuộc vào nhiều yếu tố như pH, nồng độ xúc tác  $Fe^{2+}$ , cường độ dòng điện. Khi vận hành ở chế độ tối ưu: pH = 3, nồng độ  $Fe^{2+} = 0,1mM$ , cường độ dòng điện 1A, hiệu quả xử lý độ màu lên đến 98,55%, độ màu sau xử lý chỉ còn 102 Pt-Co, đạt QCVN40:2011/BTNMT cột B.

#### Lời cảm ơn

Công trình này được ủng hộ bởi đề tài thuộc 7 hướng ưu tiên cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam ‘Nghiên cứu xử lý nước rỉ rác bằng phương pháp keo tụ điện hóa kết hợp lọc sinh học’ (VAST 07.01/16-17).

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. MONRE - Ministry of Natural Resources and Environment. - National State of Environmental Report 2016 - Vietnam urban environment. Viet Nam Publishing house of Natural resources, Environment and Cartography, 2017 (in Vietnamese).
- [2]. G. Hassani, A. Alinejad, A. Sadat, A. Esmaeili, M. Ziaei, A. A. Bazrafshan, T. Sadat, “Optimization of Landfill Leachate Treatment Process by Electrocoagulation, Electroflotation and Sedimentation Sequential Method”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 11, pp. 6705-6718, 2016
- [3]. S.F. Tyrrel, I. Seymour, J.A. Harris, “Bioremediation of leachate from a green waste composting facility using waste-derived filter media”. *Bioresour Technol*, Vol. 99, pp. 7657-7664, 2008.
- [4]. A. Maleki, M. A. Zazouli, H. Izanloo, R. Rezaee, “Composting plant leachate treatment by coagulation-flocculation process”, *Am. J. Agric. Environ Sci.*, Vol. 5, pp. 638-643, 2009.
- [5]. S. Rajabi, L. Vafajoo, “Investigating the treatability of a compost leachate in a hybrid anaerobic reactor: an experimental study”, *World Acad Sci. Eng Technol*, Vol. 61, pp.1175-1177, 2012.
- [6]. F. Ilhan, U. Kurt, O. Apaydin and M. T. Gonullu, “Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes”, *J. Hazard. Mater*, Vol. 154, pp. 381-389, 2008.
- [7]. S. I. Chaturvedi, “Electrocoagulation, A novel wastewater treatment method”, *International Journal of Modern Engineering Research*, Vol. 3(1), pp. 93-100, 2013.
- [8]. E. Bazrafshan, L. Mohammadi, A. Ansari-Moghaddam and A. H. Mahvi, “Heavy metals removal from aqueous environments by electrocoagulation process– a systematic review”, *J. Environ Health Sci. Eng.*, Vol. 13, pp. 74-90, 2015.
- [9]. Le Cao Khai, Trinh Van Tuyen, Le Thanh Son, Doan Tuan Linh, Dao Thi Dung, “Study on removing color and TSS of Nam Son landfill leachate by electrocoagulation process”, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 24, S. 1, tr. 197-201, 2019.
- [10]. Thanh Son Le, Tuan Duong Luu, Tuan Linh Doan, Manh Hai Tran, “Study of some parameters responsible for glyphosate herbicide mineralization by electro-fenton process”, *Vietnam Journal of Science and Technology*, Vol. 55, No4C, pp. 238 – 244, 2017.
- [11]. E. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, M. A. Oturan, “Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process”, *Environ. Chem. Lett.*, Vol. 1, pp. 38-44, 2003.
- [12]. L. Lunar, D. Sicilia, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, and U. Nickel “Degradation of photographic developers by Fenton’s reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation”, *Water Research*, Vol. 34, pp. 1791-1802, 2000.
- [13]. A. Zhihui, Y. Peng, and L. Xiaohua “Degradation of 4-Chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes”, *Chemosphere*, Vol. 60, pp. 824-827, 2005.
- [14]. E. Neyens, and J. Baeyens, “A review of classic Fenton’s peroxidation as an advanced oxidation technique”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 98, pp. 33-50, 2003.

