

ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG QUÁ TRÌNH XÂM THỰC THỦY ĐỘNG HỌC, KẾT HỢP VỚI H₂O₂/FENTON ĐỒNG THỂ

TRẦN NAM TRUNG

Trung tâm Phân tích và Phát triển khoa học công nghệ

NGUYỄN VĂN PHƯỚC

Hội Nước và Môi trường Thành phố Hồ Chí Minh

Tóm tắt:

Nghiên cứu này nhằm đánh giá hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng quá trình xâm thực thủy động học (HC), sử dụng lò phản ứng Vortex. Nghiên cứu đánh giá các yếu tố độc lập ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý độ màu và COD trong nước thải mô phỏng, gồm: pH (2 - 4), thời gian xử lý (15 - 45 phút), áp suất đầu vào (8 - 10 kg/cm²). Tối ưu hóa quá trình HC nhờ áp dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm với phương án nghiên cứu bề mặt đáp ứng. Trên cơ sở tối ưu hóa HC, Đề tài tiếp tục đánh giá hiệu quả xử lý của quá trình HC kết hợp với Hydrogen peroxide (H₂O₂) và Fenton.

Kết quả thực nghiệm cho thấy điều kiện tối ưu là pH 3, thời gian lưu 30 phút và áp suất đầu vào 10 kg/cm², khi đó hiệu quả xử lý độ màu là 22,67% và COD là 20,03%. Kết hợp HC với Hydrogen peroxide (H₂O₂) cho thấy, H₂O₂ ở nồng độ 50 mg/L cho hiệu quả xử lý tối ưu, độ màu 92,62% và COD 81,78%. Kết hợp HC với Fenton đồng thể, H₂O₂ là 50 mg/L và tỷ lệ Fenton 1:10 là tỷ lệ tối ưu, hiệu quả xử lý độ màu, COD lần lượt là 97,59% và 94,8%.

Từ khóa: Xâm thực thủy động học, nước thải dệt nhuộm, mô hình bề mặt đáp ứng, Fenton.

Nhận bài: 30/12/2022; Sửa chữa: 1/3/2023;

Duyệt đăng: 12/4/2023.

1. Đặt vấn đề

Nước thải sinh ra từ các ngành công nghiệp sản xuất dệt nhuộm là một trong những tác nhân ảnh hưởng đến môi trường lớn nhất vào thời đại hiện nay, vì khối lượng nước thải lớn và tính chất phức tạp của các loại thuốc nhuộm. Thuốc nhuộm gốc azo được sử dụng phổ biến trong sản xuất hàng dệt may, thuộc nhóm khó

Assessing effectiveness of textile and dyeing wastewater treatment using advanced oxidization methods

Abstract:

This study aims to assess the efficiency of treating textile dyeing wastewater using the hydrodynamic cavitation (HC) process with a Vortex reactor. Various independent factors affecting color and COD treatment efficiency in simulated wastewater are evaluated, including pH (2-4), treatment time (15-45 minutes), and inlet pressure (8-10 kg/cm²). The process is optimized using the Experimental Planning Method with Response Surface Methodology (RSM). Additionally, the study evaluates the treatment efficiency of HC when combined with hydrogen peroxide (H₂O₂) and homogeneous Fenton methods. The experimental results indicate that the optimal conditions for treatment are pH 3, a retention time of 30 minutes, and an inlet pressure of 10 kg/cm². Under these conditions, the color removal efficiency is 22.67%, and the COD removal efficiency is 20.03%. When HC is combined with hydrogen peroxide (H₂O₂), a concentration of 50 mg/L yields the optimum treatment efficiency, resulting in color removal efficiency of 92.62% and COD removal efficiency of 81.78%. Furthermore, combining HC with homogeneous Fenton using H₂O₂ at a concentration of 50 mg/L and a Fenton ratio of 1:10 demonstrates optimal treatment efficiency, with color removal efficiency of 97.59% and COD removal efficiency of 94.8%.

Keyword: Hydrodynamic cavitation (HC), textile dyeing wastewater, response surface modeling, Fenton.

JEL Classifications: Q51, Q53, Q55, Q59.

phân hủy sinh học. Việc xả nước thải đục và độ màu cao có tác động nghiêm trọng đến hệ sinh thái thủy sinh, tác động tiêu cực đến quần thể sinh vật. Hầu hết các chất nhuộm hữu cơ phức tạp có liên quan đến độc tính gan, đột biến, độc tính gen và độc tế bào.

Ứng dụng các quy trình oxy hóa tiên tiến (advanced oxidation process, viết tắt là AOPs) đã được đề xuất vì chúng có thể làm phân hủy các chất hữu cơ phức tạp

và khó phân hủy sinh học. Trong số công nghệ AOPs khác nhau, HC đã cho thấy kết quả hứa hẹn về phân hủy chất ô nhiễm. Trong HC, khi chất lỏng đi vào vùng áp suất thấp, các khoang hơi (bong bóng) được hình thành và đạt được kích thước tối đa dưới sự giãn nở đẳng nhiệt. Theo lý thuyết điểm nóng, một sự sụp đổ nhiệt ngay lập tức xảy ra, trong chu kỳ nén liên tiếp, dẫn đến sự hình thành trạng thái siêu tới hạn của áp suất và nhiệt độ cục bộ cao, được gọi là điểm nóng. Các biến đổi hóa lý cần thiết cho quá trình xảy ra do những điều kiện áp suất và nhiệt độ cục bộ này được tạo ra ở các điểm nóng. Hai cơ chế chính được phân bố trong sự phân hủy của các chất ô nhiễm hữu cơ (nhiệt phân và phản ứng oxy hóa bởi OH* (hydroxyl radicals, với các chất ô nhiễm)), diễn ra ở ba khu vực của lò phản ứng HC: Bên trong khoang, tại giao diện khoang và trong môi trường chất lỏng. HC cung cấp một lộ trình hấp dẫn để tăng cường quy trình trên hàng loạt ứng dụng công nghiệp, đặc biệt là trong việc xử lý nước thải công nghiệp có chứa chất chịu nhiệt như thuốc nhuộm, kháng sinh, thuốc trừ sâu... đồng thời có thể loại bỏ amoniac trong nước thải. Ngoài ra, HC có thể được sử dụng như một cách tăng cường hiệu quả xử lý khi HC kết hợp với Fe (II) hoặc persulfate (PS) để xử lý các hợp chất hữu cơ khó phân hủy.

Theo nghiên cứu của Kassim O. Badmus và cộng sự [3] về xử lý ô nhiễm màu Orange II (OR2) trong nước thải mô phỏng bằng cách sử dụng HC vòng phản lực kết hợp với H₂O₂ và Fenton, yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xâm thực gồm: Thời gian xử lý, pH, áp suất đầu vào và khi kết hợp với AOP khác. Hiệu quả xử lý tối ưu của mô hình nghiên cứu này ở pH 2, thời gian xử lý 60 phút, áp suất đầu vào là 400 kPa (trong đó 500 kPa là áp suất tối đa của mô hình đạt được).

Mohan M. Gore [5] cũng đã nghiên cứu hiệu quả xử lý thuốc nhuộm RO4 bằng cách sử dụng HC kết hợp với H₂O₂ và chỉ ra rằng, môi trường axit và áp suất đầu vào cao là điều kiện thuận lợi cho xử lý thuốc nhuộm.

Theo V. Innocenzi [6], hiệu quả xử lý tối ưu của quá trình xâm thực đạt được ở điều kiện pH 2, áp suất đầu vào tối đa của mô hình (5 bar) và thời gian xử lý là 30 phút. Đồng thời, theo Virendra Kumar Saharan, pH tối ưu cho quá trình xử lý bằng HC là 2 [9]. Trong khi đó, theo Jingang Wang, việc loại bỏ các hợp chất màu ở điều kiện pH đạt được hiệu quả cao nhất là 4 [14]. Theo Lakshmi N. J thì pH tối ưu của mô hình HC là 3, tuy nhiên khi tăng thời gian xử lý thì hiệu quả xử lý tăng theo nhưng tiêu hao nhiều năng lượng, do đó, cần kết hợp quá trình HC với các AOPs khác.

Bên cạnh đó, nghiên cứu của Charikleia Zampet cho thấy, hiệu quả hiệp đồng của HC và H₂O₂ là rất cao [15]. Cũng như các nghiên cứu khác đã nêu ở trên, hiệu quả xử lý hiệp đồng luôn cao hơn rất nhiều so với từng quá trình đơn lẻ.

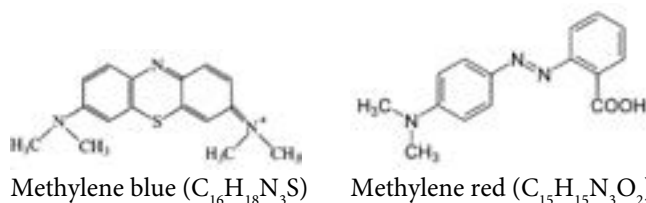
Từ các kết quả nghiên cứu nêu trên, những thông số cần được khảo sát để tối ưu hóa quá trình HC trong xử lý độ màu và khoáng hóa thuốc nhuộm gồm: pH từ 2 - 4; áp suất đầu vào ở trong khoảng 8 - 10 kg/cm² (do áp suất tối đa của mô hình là 10,3 kg/cm²); thời gian xử lý từ 15 - 45 phút và để tăng hiệu quả xử lý, Đề tài sẽ thử nghiệm quá trình kết hợp HC với H₂O₂ và Fenton.

2. Phương pháp và mô hình nghiên cứu

2.1. Đối tượng và nội dung nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu của Đề tài là nguồn nước thải giả lập chứa thuốc nhuộm với nồng độ 200 mg/L (Methylene blue 100 mg/L và methylene red 100 mg/L), tương ứng độ màu 1247 Pt-Co và COD 538 mg/L.



2.1.2. Nội dung nghiên cứu

Khảo sát khả năng xử lý độ màu và COD bằng quá trình HC loại Vortex, bao gồm các thông số: pH; thời gian xử lý; áp suất đầu vào.

Từ điều kiện tối ưu đã khảo sát của HC, tiếp tục đánh giá hiệu quả xử lý khi kết hợp quá trình xâm thực với H₂O₂ và Fenton.

2.2. Hóa chất và thiết bị dùng trong nghiên cứu

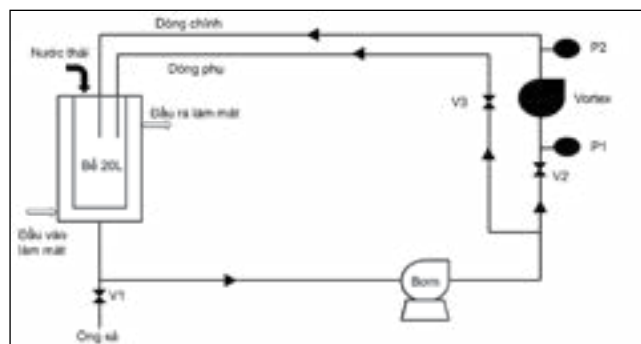
2.2.1. Hóa chất

Thuốc nhuộm methylene blue và methylene red - hãng Scharlau; dung dịch Hydrogen peroxid - hãng Fisher; Iron (II) sulfate heptahydrate - hãng Himedia.

2.2.2. Mô hình thiết bị

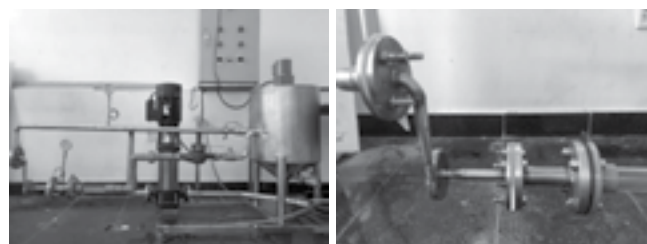
Mô hình thí nghiệm gồm 1 bể chứa thể tích 50 L (có hệ thống tuần hoàn nước làm mát để ổn định nhiệt độ bể); 1 máy bơm áp cao, công suất 1,5 kW; 3 van điều khiển (V1, V2, V3); 2 đồng hồ đo áp suất (P1, P2). Dòng hút của máy bơm được kết nối với đáy bể và dòng xả từ máy bơm phân nhánh thành hai dòng: Đường dây chính và đường tránh. Dòng chính chứa thiết bị xâm thực (Vortex). V2, V3 được cung cấp để kiểm soát hướng của dòng chất lỏng. Khi đường chính (Vortex) được mở V2, van điều khiển V3 được đóng lại để đảm bảo không có dòng chảy trong đường tránh. Cả đường chính và đường tránh đều chấm dứt bên trong bể dưới mức chất lỏng để tránh bất kỳ sự đưa không khí

vào chất lỏng do tia chất lỏng lao xuống. Toàn bộ thiết lập có sự phát sinh của các khoang trong thiết bị vòng phân lực HC để đảm bảo sự va chạm của các tia cản trở nhau trong thiết bị cavitation. Van V1 nhằm mục đích thu mẫu và xả nước thải sau thí nghiệm (Hình 2.1).

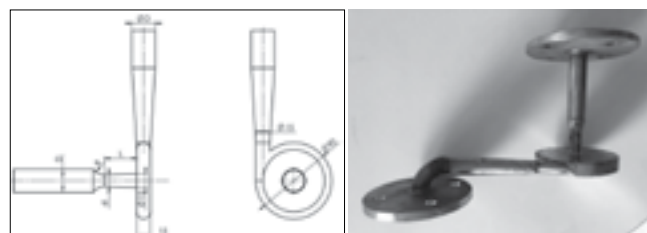


▲ Hình 2.1. Mô hình thiết bị thí nghiệm

Đây là mô hình chảy tuần hoàn, tạo dòng chảy một chiều gắn với thiết bị HC (Loại Vortex). Thí nghiệm được thực hiện theo từng mẻ (Hình 2.2, Hình 2.3).



▲ Hình 2.2. Mô hình thí nghiệm thực tế



Thông số thiết kế: $D = 21 \text{ mm}$; $R = 8 \text{ mm}$; $d = 7 \text{ mm}$; $L = 25 \text{ mm}$
Hình 2.3. Lò phản ứng xâm thực dạng Vortex

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp phân tích

Các phương pháp phân tích thực hiện theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, APHA, 2017.

2.3.2. Phương pháp xử lý số liệu

Phương pháp quy hoạch thực nghiệm với phương án nghiên cứu bề mặt đáp ứng: Áp dụng phần mềm MODDE 5.0 để đánh giá mức độ ảnh hưởng của các yếu tố.

Phương pháp thống kê số liệu, xử lý số liệu: Áp dụng phần mềm Excel trong thống kê, tính toán, xác định thông số.

2.3.3. Phương pháp thực nghiệm

Nội dung 1:

Ứng dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm (QHTN) với phương pháp nghiên cứu bề mặt đáp ứng (Response Surface Methodology - RSM), biểu diễn dưới dạng đa thức bậc hai, được áp dụng để tối ưu hóa quá trình xâm thực thủy động học, gồm các bước như sau:

Bước 1: Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý (pH; thời gian xử lý; áp suất đầu vào; nồng độ cơ chất) và phạm vi giới hạn của từng yếu tố.

Bảng 2.2. Ý nghĩa và các mức của các biến trong quá trình xử lý

Biến độc lập	Mức dưới (-1)	Mức cơ sở (0)	Mức trên (+1)
X_1 - pH	2	3	4
X_2 - Áp suất đầu vào (kg/cm^2)	8	9	10
X_3 - Thời gian xử lý (phút)	15	30	45
Biến phụ thuộc		Kết quả xử lý	
Y_1 - Hiệu quả xử lý độ màu (%)	Tối đa		
Y_2 - Hiệu quả xử lý COD (%)	Tối đa		

Bước 2: Xác định số lượng thí nghiệm được bố trí theo kiểu trực tâm quay (Rotatable Central Composite Design - RCCD) và quy hoạch thí nghiệm L_{27} được xây dựng ở 3 mức giá trị với 3 yếu tố ảnh hưởng. Số thí nghiệm thiết kế: $N = 3^k + N_0$ (k: Yếu tố ảnh hưởng; N_0 : Số thí nghiệm tại tâm với 3 thí nghiệm). Tổng số có 30 thí nghiệm được bố trí theo ma trận.

Bước 3: Tiến hành thực nghiệm trên mô hình xử lý để xác định độ màu và COD sau khi xử lý (điều chỉnh pH về khoảng $6,5 \pm 0,1$) bằng quá trình xâm thực tại các mức giá trị với từng nghiệm thức. Mỗi thí nghiệm được thực hiện lặp lại 2 lần để loại bỏ sai số.

Bước 4: Dùng phương pháp Taguchi để thống kê, xử lý số liệu, xác định hệ số của phương trình hồi quy, tính toán điều kiện phản ứng tối ưu quá trình xâm thực.

Từ kết quả tính toán trên mô hình, tiến hành kiểm chứng thực nghiệm lại điều kiện độc lập tối ưu.

Nội dung 2:

Kết hợp các điều kiện tối ưu từ nội dung 2 của quá trình xâm thực với H_2O_2 . Thực nghiệm đối chứng: Chỉ xử lý bằng H_2O_2 riêng lẻ, ở điều kiện tối ưu, không kết hợp với quá trình xâm thực.

❖ Các bước tiến hành thí nghiệm của nội dung gồm:

Bước 1: Chuẩn bị nước thải mô phỏng có độ màu 1247 Pt-Co và COD 538 mg/L.

Bước 2: Điều chỉnh điều kiện vận hành tối ưu của các yếu tố độc lập.

Bước 3: Điều chỉnh nồng độ H₂O₂ ở mức 20; 50 và 100 mg/L.

Bước 4: Tiến hành thí nghiệm.

Bước 5: Điều chỉnh pH về khoảng 6,5 ± 0,1.

Bước 6: Phân tích chỉ tiêu COD và độ màu.

Bước 7: Đánh giá hiệu quả xử lý tối ưu của H₂O₂ kết hợp HC; H₂O₂ riêng lẻ và HC riêng lẻ.

Nội dung 3:

Kết hợp các điều kiện tối từ nội dung 2 của quá trình xâm thực với Fenton. Thực nghiệm đối chứng: Chỉ xử lý bằng Fenton riêng lẻ ở điều kiện tối ưu, không kết hợp với quá trình xâm thực.

❖ Các bước tiến hành thí nghiệm của nội dung gồm:

Bước 1: Chuẩn bị nước thải mô phỏng có độ màu 1247 Pt-Co và COD 538 mg/L.

Bước 2: Điều chỉnh điều kiện vận hành tối ưu của các yếu tố độc lập.

Bước 3: Điều chỉnh tỷ lệ Fenton ở mức 1:1; 1:2; 1:5.

Bước 4: Tiến hành thí nghiệm.

Bước 5: Điều chỉnh pH về khoảng 6,5 ± 0,1.

Bước 6: Phân tích chỉ tiêu COD và độ màu.

Bước 7: Đánh giá hiệu quả xử lý tối ưu của Fenton kết hợp HC; Fenton riêng lẻ và HC riêng lẻ.

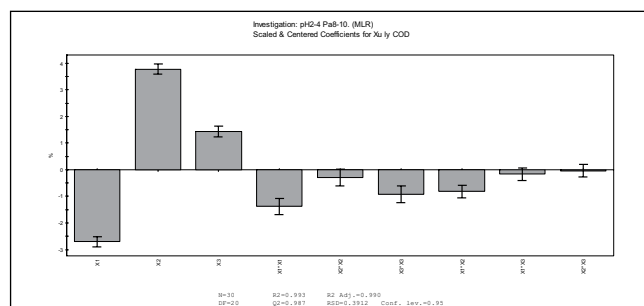
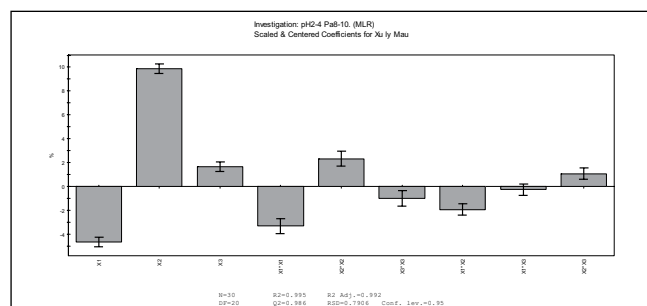
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ứng dụng quy hoạch thực nghiệm để xác định ảnh hưởng của các yếu tố độc lập

Thực hiện 30 thí nghiệm được thiết kế theo phương pháp đáp ứng bề mặt nhằm khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố độc lập: pH (X₁); thời gian xử lý (X₂); áp suất đầu vào (X₃) đến hiệu quả xử lý độ màu (Y₁) và COD (Y₂). Kết quả thể hiện trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Kết quả thí nghiệm tối ưu hóa

TN	Biến mã hóa			Biến thực			Hàm mục tiêu		TN	Biến mã hóa			Biến thực			Hàm mục tiêu	
	X ₁	X ₂	X ₃	pH	Áp suất	Th.gian	Hiệu quả xử lý (%)			X ₁	X ₂	X ₃	pH	Áp suất	Th.gian	Hiệu quả xử lý (%)	
							COD	Màu								COD	Màu
1	-1	-1	-1	2	8	15	10,41	18,68	16	-1	1	0	2	10	30	21,56	43,14
2	0	-1	-1	3	8	15	9,67	17,80	17	0	1	0	3	10	30	19,70	41,30
3	1	-1	-1	4	8	15	6,88	13,47	18	1	1	0	4	10	30	14,50	30,39
4	-1	0	-1	2	9	15	14,31	26,06	19	-1	-1	1	2	8	45	13,38	19,57
5	0	0	-1	3	9	15	13,20	24,46	20	0	-1	1	3	8	45	12,08	19,17
6	1	0	-1	4	9	15	9,85	17,48	21	1	-1	1	4	8	45	9,29	14,35
7	-1	1	-1	2	10	15	19,52	38,49	22	-1	0	1	2	9	45	18,22	30,55
8	0	1	-1	3	10	15	17,84	36,49	23	0	0	1	3	9	45	16,91	28,63
9	1	1	-1	4	10	15	12,64	26,06	24	1	0	1	4	9	45	12,83	19,73
10	-1	-1	0	2	8	30	12,83	19,01	25	-1	1	1	2	10	45	22,30	44,03
11	0	-1	0	3	8	30	11,71	18,93	26	0	1	1	3	10	45	20,26	42,10
12	1	-1	0	4	8	30	8,92	14,11	27	1	1	1	4	10	45	14,87	30,79
13	-1	0	0	2	9	30	17,66	29,35	28	0	0	0	3	9	30	15,43	26,86
14	0	0	0	3	9	30	16,36	27,51	29	0	0	0	3	9	30	16,73	27,91
15	1	0	0	4	9	30	11,90	18,77	30	0	0	0	3	9	30	16,73	27,75



▲ Hình 3.1. Ảnh hưởng của các nhân tố chiết đến hàm mục tiêu

Kết quả cho thấy, cả 3 yếu tố (pH, thời gian xử lý, áp suất đầu vào) đều ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý độ màu và COD (Hình 3.1).

Yếu tố áp suất đầu vào (X_2) và thời gian xử lý (X_3) tác động tỷ lệ thuận đến hiệu quả xử lý, khi tăng áp suất đầu vào hoặc tăng thời gian xử lý đều làm tăng hiệu quả xử lý. Trong đó, yếu tố áp suất đầu vào ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý độ màu và COD.

Yếu tố pH (X_1) tác động tỷ lệ nghịch đối với hiệu quả xử lý, khi giảm pH thì hiệu quả xử lý tăng lên.

3.2. Hiệu quả xử lý

Độ tin cậy của mô hình được kiểm tra thông qua hệ số tương quan R^2 . Trong đó, $R^2 = 0,991$ (độ màu) và R^2

$= 0,994$ (COD) cho thấy mô hình tương thích với kết quả dự đoán và thực nghiệm. Ngoài ra, $Q^2 = 0,979$ (độ màu) và R^2 hiệu chỉnh $= 0,987$ (độ màu); $Q^2 = 0,983$ (COD) và R^2 hiệu chỉnh $= 0,991$ (COD) ở độ tin cậy 95%, nằm trong khoảng hợp lý vì sự sai biệt nhỏ hơn 0,2. Đồng thời, kiểm tra sự hồi quy cho thấy, giá trị p mô hình ở cả xử lý độ màu và COD đều $= 0 < 0,05$; giá trị p của độ không phù hợp (lack of fit) 0,555 (độ màu) và 0,818 (COD) $> 0,05$ (Bảng 3.2). Do đó, mô hình có ý nghĩa thống kê, có sự tương thích với thực nghiệm.

Bảng 3.3 thể hiện kết quả phân tích (ANOVA) của phương trình hồi quy, chỉ ra sự ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến hiệu quả xử lý độ màu. Kết quả cho thấy các biến: X_1 , X_2 , X_3 , X_1^2 , X_2^2 , X_1X_2 và X_2X_3 có ảnh hưởng

Bảng 3.2. Kết quả đánh giá ANOVA của phương trình hồi quy của hiệu quả xử lý độ màu và COD

Độ màu	DF	SS	MS	F	p	SD
			(variance)			
Total	30	7915,94	263,865			
Constant	1	7308,6	7308,6			
Total Corrected	29	607,333	209,425			45,763
Regression	9	601,798	668,664	241,61	0,000	817,719
Residual	20	553,506	0,276753			0,526073
Lack of Fit (Model Error)	17	475,096	0,279468	106,926	0,555	0,528648
Pure Error	3	0,784101	0,261367			0,51124
(Replicate Error)						
COD	DF	SS	MS	F	p	SD
			(variance)			
Total	30	6528,65	217,622			
Constant	1	5910,84	5910,84			
Total Corrected	29	617,814	213,039			461,562
Regression	9	617,807	686,453	196,381	0,000	828,524
Residual	20	0,006991	0,0003495			0,0186963
Lack of Fit (Model Error)	17	0,005291	0,0003112	0,549267	0,818	0,017642
Pure Error (Replicate Error)	3	0,001699	0,0005666			0,0238044

Bảng 3.3. Kết quả phân tích ANOVA các hệ số trong phương trình hồi quy của hiệu quả xử lý độ màu (Y_1) theo các biến độc lập

Độ màu (Y_1)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(\pm)
Constant	21,1452	0,252396	6,05E-27	0,526489
X_1	- 3,6767	0,155782	4,48E-14	0,324956
X_2	3,7472	0,155782	3,10E-11	0,324956
X_3	1,2394	0,155782	1,27E-06	0,324956
X_1^2	-2,0127	0,252396	1,22E-07	0,526489
X_2^2	1,4923	0,252396	8,78E-05	0,526489
X_3^2	-0,4744	0,252396	0,0748	0,526489
X_1X_2	-1,2208	0,190793	3,05E-06	0,397988
X_1X_3	-0,3542	0,190793	0,07821	0,397988
X_2X_3	0,6475	0,190793	2,88E-03	0,397988

Bảng 3.4. Kết quả phân tích ANOVA các hệ số trong phương trình hồi quy của hiệu quả xử lý COD (Y_2) theo các biến độc lập

COD (Y_2)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(\pm)
Constant	16,1785	0,149394	3,61E-24	0,311631
X_1	-2,6983	0,0922078	6,82E-13	0,192343
X_2	3,7717	0,0922078	9,37E-16	0,192343
X_3	1,4339	0,0922078	1,24E-07	0,192343
X_1^2	-1,3810	0,149394	1,17E-06	0,311631
X_2^2	-0,2877	0,149394	0,06846	0,311631
X_3^2	-0,9144	0,149394	6E-05	0,311631
X_1X_2	-0,8200	0,112931	5,04E-06	0,235571
X_1X_3	-0,1650	0,112931	0,15953	0,235571
X_2X_3	-0,0408	0,112931	0,72146	0,235571

đáng kể đến hiệu quả xử lý ($p < 0,05$). Biến X_3^2 và X_1X_3 khác không có ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý ($p > 0,05$). Do đó, các biến có ảnh hưởng đến hiệu quả sẽ được giữ lại các hệ số trong phương trình hồi quy.

Phương trình hồi quy thu được: $Y_1 = 21,1452 - 3,6767 X_1 + 3,7472 X_2 + 1,2394 X_3 - 2,0127 X_1^2 + 1,4923 X_2^2 - 1,2208 X_1X_2 + 0,6475 X_2X_3$.

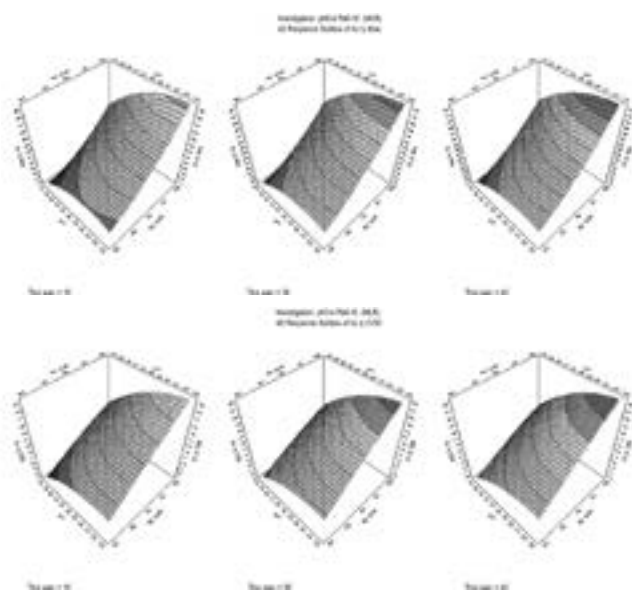
Bảng 3.4 thể hiện kết quả phân tích (ANOVA) của phương trình hồi quy, chỉ ra sự ảnh hưởng của các yếu tố khảo sát đến hiệu quả xử lý COD. Kết quả cho thấy, các biến $X_1, X_2, X_3, X_1^2, X_3^2$ và X_1X_2 có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả xử lý ($p < 0,05$). Các biến X_2^2, X_1X_3 và X_2X_3 không có ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý ($p > 0,05$). Do đó, những biến có ảnh hưởng đến hiệu quả sẽ được giữ lại các hệ số trong phương trình hồi quy.

Phương trình hồi quy thu được: $Y_1 = 16,1785 - 2,6983X_1 + 3,7717X_2 + 1,4339X_3 - 1,381 X_1^2 - 0,9144 X_3^2 - 0,82 X_1X_2$.

Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý độ màu và COD

Hình 3.2 mô tả hiệu quả xử lý độ màu và COD ở dạng mô hình 3D, thể hiện sự tương tác giữa 3 yếu tố đến hiệu quả xử lý độ màu, COD. Mô hình 3D thể hiện khi tăng áp suất và giảm pH thì hiệu quả xử lý độ màu tăng, đạt giá trị cực đại ở áp suất 10 kg/cm² và ở khoảng pH từ 2 - 2,8. Hiệu quả xử lý độ màu tăng nhanh từ thời gian xử lý 15 lên 30 phút, tuy nhiên khi tăng thời gian xử lý lên 45 phút thì hiệu quả có tăng nhưng không đáng kể.

Bằng thuật toán phân tích tối ưu (Optimization) sử dụng phần mềm Modde 5.0 thu được giá trị tối ưu tương ứng với hiệu quả xử lý độ màu và COD cực đại: pH = 2; áp suất đầu vào = 10 kg/cm²; thời gian xử lý = 30 phút.



▲ Hình 3.2. Hiệu quả xử lý độ màu và COD ở dạng mô hình 3D bề mặt đáp ứng

Bảng 3.5. Bảng khảo sát mức độ tiêu tốn hóa chất điều chỉnh pH

pH	6,6	6	5	4	3	2
Thể tích H ₂ SO ₄ 0,1 N tiêu tốn (mL)	0	1,75	2,6	3,2	4,5	19,3

Mặc dù tại điều kiện pH 2 có hiệu quả xử lý cao nhất nhưng không cao hơn đáng kể so với pH 3 trong khi lượng tiêu tốn hóa chất là rất lớn. Ngoài ra, việc sử dụng pH 2 là một mức pH cực đoan, sẽ ảnh hưởng đến độ bền các thiết bị. Theo như đánh giá khảo sát về lượng tiêu tốn hóa chất (H₂SO₄) để điều chỉnh pH được trình bày ở Bảng 3.6 thì việc lựa chọn pH 2 để tiến hành khảo sát là không phù hợp với thực tế.

Kết quả dự toán yếu tố áp suất đầu vào hoàn toàn phù hợp đối với các nghiên cứu trước đây. Hình 3.12 thể hiện hiệu quả xử lý độ màu và COD tăng đều từ áp suất 8 - 10 kg/cm². Yếu tố áp suất đầu vào là yếu tố quan trọng trong hiệu quả xử lý COD và độ màu. Yếu tố áp suất đầu vào ảnh hưởng đến cường độ xâm thực trong hệ thống. Cường độ xâm thực được đánh giá qua số Cv được xác định bởi công thức:

$$C_v = \frac{P_2 - P_v}{\frac{1}{2} \rho v_0^2}$$

Trong đó: P₂ là áp suất hạ lưu của dòng chảy (Pa); P_v là áp suất hóa hơi chất lỏng (~ 4241,14 Pa); ρ là mật độ chất lỏng (~ 995,7 kg/m³); v₀ là vận tốc ở cổ họng của thiết bị xâm thực (m/s).

Cv giảm khi gia tăng áp suất đầu vào vì vận tốc tại cổ họng của thiết bị xâm thực tăng lên với sự gia tăng áp suất. Sự khởi đầu xâm thực giá trị hệ số Cv = 1 tại điều kiện lý tưởng, Cv < 1 sẽ tạo ra khả năng xâm thực đáng kể. Tuy nhiên, trong vài trường hợp Cv > 1 là do sự tồn tại lượng nhỏ khí hoàn tan, sẽ làm giảm quá trình xâm thực. Bảng 3.7 đánh giá khảo sát hệ số Cv đến quá trình xâm thực. Hiệu quả xử lý tăng lên khi tăng áp suất đầu vào là hoàn toàn phù hợp với số Cv đã được đưa ra từ các nghiên cứu trước đây.

Sử dụng Optimizer trong phần mềm Modde 5.0 để tính kết quả dự đoán, tại điều kiện pH 3, thời gian xử lý 30 phút và áp suất đầu vào 10 kg/cm², hiệu quả xử lý tối đa độ màu là 42,83% và COD là 21,8%. Kiểm chứng lại kết quả dự đoán bằng thực nghiệm tại các điều kiện

Bảng 3.6. Đánh giá hệ số Cv

Áp suất đầu vào (kg/cm ²)	Lưu lượng (m ³ /s)	Đường kính cổ họng (m)	Diện tích mặt cắt cổ họng (m ²)	Vận tốc tại cổ thắt (m/s)	C _v
8	0,00042	0,0065	2,83 x 10 ⁻⁵	15,019	0,834
9	0,00050	0,0065	2,83 x 10 ⁻⁵	17,612	0,607
10	0,00063	0,0065	2,83 x 10 ⁻⁵	22,293	0,371

Bảng 3.7. Bảng kết quả thực nghiệm tại các điều kiện tối ưu

TN	Lần 1	Lần 2	Lần 3	Dự báo
Hiệu quả xử lý độ màu (%)	39,63	39,96	40,23	42,83
Hiệu quả xử lý COD (%)	18,88	18,52	19,08	21,8

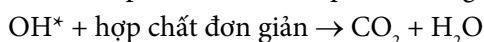
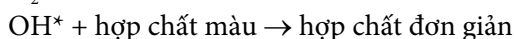
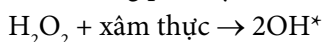
trên, kết quả thực nghiệm lặp lại 3 lần hiệu quả xử lý độ màu và COD.

Như vậy, hiệu quả xử lý độ màu và COD thực nghiệm không có sự khác biệt với kết quả dự đoán.

3.3. Kết hợp quá trình xâm thực với H₂O₂ và Fenton

3.3.1. Kết hợp quá trình xâm thực với H₂O₂

Hiệu quả xử lý của quá trình xâm thực diễn ra với cơ chế chính là phản ứng của các gốc OH* với các hợp chất màu gây ra quá trình oxy hóa và có thể có sự phân hủy nhiệt do các hợp chất hiện diện gần khoang sụp đổ. Do đó, khi bổ sung thêm các gốc OH* sẽ tăng cường hiệu quả xử lý. Hydrogen peroxide là một chất oxy hóa thường có sẵn, có thể được sử dụng để xử lý nước thải do tiềm năng oxy hóa cao. Hiệu quả của H₂O₂ trong việc oxy hóa các chất ô nhiễm hữu cơ phụ thuộc rất nhiều vào việc tạo ra các gốc OH* thông qua sự phân ly của H₂O₂. Dưới điều kiện xâm thực các phân tử H₂O₂ có thể dễ dàng phân ly thành các gốc OH*.

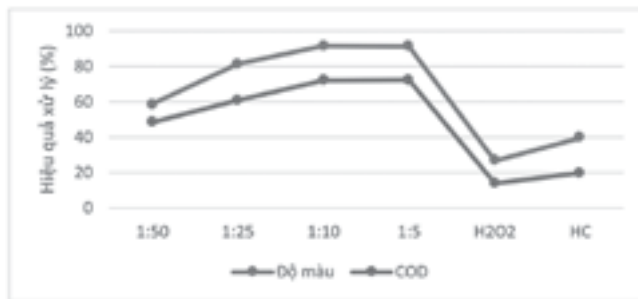


Các thí nghiệm sử dụng quá trình kết hợp giữa xâm thực và H₂O₂ được thực hiện với các thông số tối ưu nêu trên của HC và nồng độ H₂O₂ từ 10, 20, 50 và 100 mg/L; tương ứng với tỷ lệ COD: H₂O₂ lần lượt là 1:50; 1:25; 1:10 và 1:5.

Mức độ phân hủy hợp chất màu ở các nồng độ H₂O₂ khác nhau được trình bày trong Bảng 3.9. Kết quả cho thấy, hiệu quả xử lý tăng lên khi gia tăng nồng độ H₂O₂.

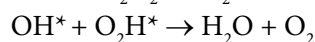
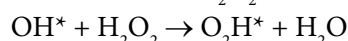
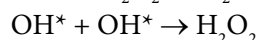
Bảng 3.8. Hiệu quả xử lý kết hợp HC và H₂O₂; H₂O₂ đơn lẻ; HC đơn lẻ

	Đơn vị	A 0	A 1	A 2	A 3	A 4	H ₂ O ₂	HC
pH	-	-	3	3	3	3	-	3
Th.gian	phút	-	30	30	30	30	-	30
Áp suất đầu vào	kg/cm ²	-	10	10	10	10	-	10
H ₂ O ₂	mg/L	-	10	20	50	100	50	-
Tỷ lệ H ₂ O ₂ :COD	-	-	1:50	1:25	1:10	1:5	1:10	-
Độ màu	Pt-Co	1247	514	232	105	99	914	753
COD	mg/L	538	278	211	151	154	463	432
Hiệu quả xử lý độ màu	%	-	58,78	81,40	91,58	92,06	26,70	39,62
Hiệu quả xử lý COD		-	48,33	60,78	71,93	71,38	13,94	19,70
k x 10 ³	phút ⁻¹	-	29,54	56,06	82,48	84,45	10,36	16,81
		-	22,01	31,20	42,35	41,70	5,01	7,31



▲ Hình 3.3. Hiệu quả xử lý độ màu và COD; Tỷ lệ COD/H₂O₂ 1:50, 1:25, 1:10 và 1:5; H₂O₂ đơn lẻ, HC đơn lẻ

Hiệu quả xử lý độ màu và COD tăng lên đến 91,71% và 71,93%. Tuy nhiên, kết quả ở Bảng 3.9 cho thấy, khi tăng nồng độ H₂O₂ đến 100 mg/L, hiệu quả xử lý độ màu tăng không đáng kể, bên cạnh đó, hiệu quả xử lý COD còn có xu hướng giảm. Nguyên nhân do các gốc OH* sẽ phản ứng với các gốc H₂O₂ hình thành các gốc oxy hóa yếu hơn và cũng do sự tái tổ hợp các gốc oxy hóa thành H₂O₂ và H₂O.



Hằng số phân hủy của độ màu và COD được xác định bằng phương trình sau.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \times t \quad (2)$$

Trong đó, C_t là nồng độ tại thời điểm t; C₀ là nồng độ ban đầu; k là hằng số phân hủy và t là thời gian phân hủy.

Kết quả thể hiện trong Bảng 3.9 chỉ ra rằng, quá trình lai giữa xâm thực và H₂O₂ hiệu quả xử lý cao hơn nhiều so với các quy trình đơn lẻ. Hằng số phân hủy độ màu và COD của quá trình xâm thực đơn lẻ lần lượt là 16,81 x 10³ và 7,31 x 10³ phút⁻¹; H₂O₂ đơn lẻ là 10,36 x 10³ và 5,01 x 10³ phút⁻¹. Hiệu quả xử lý của quá trình lai (tại tỷ lệ H₂O₂: COD 1:10) của độ màu, COD tăng lên

Bảng 3.9. Hiệu quả xử lý kết hợp HC và Fenton; Fenton đơn lẻ và HC đơn lẻ

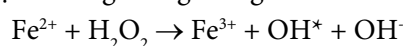
	Đơn vị	F 0	F 1	F 2	F 3	Fenton	HC
pH	-	-	3	3	3	-	3
Th.gian	phút	-	30	30	30	-	30
Áp suất đầu vào	kg/cm ²	-	10	10	10	-	10
H ₂ O ₂	mg/L	-	50	50	50	50	-
Fenton	tỷ lệ	-	1:20	1:10	1:5	1:10	-
Màu	Pt-Co	1247	72	34	37	733	753
COD	mg/L	538	122	81	83	402	432
Hiệu quả xử lý độ màu	%	-	94,23	97,27	97,03	41,22	39,62
Hiệu quả xử lý COD	%	-	77,32	84,94	81,57	25,28	19,70
k x 10 ³	phút ⁻¹	-	95,06	120,07	117,25	17,71	11,21
		-	49,46	63,11	62,30	9,71	4,88

82,48 x 10³ và 42,35 x 10³ phút⁻¹. Hiệu ứng kết hợp của quá trình lai xâm thực và H₂O₂ được đánh giá dựa trên tỷ lệ phân hủy của các quá trình riêng lẻ, quá trình lai nhằm xác định hệ số hiệp đồng của quá trình lai xâm thực và H₂O₂. Hệ số hiệp đồng của quá trình lai đối với hiệu quả xử lý độ màu, COD lần lượt là 3,2 và 4,6. Giá trị này cho thấy quá trình lai hiệu quả hơn so với từng quá trình đơn lẻ.

$$\text{Hệ số hiệp đồng } f = \frac{k_{(HC+H_2O_2)}}{k_{HC} + k_{HCH_2O_2}}$$

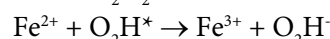
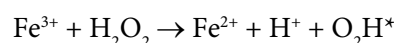
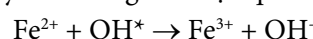
3.3.2. Kết hợp quá trình xâm thực với Fenton

Trong số các quá trình oxy hóa tiên tiến khác nhau (AOPs) liên quan đến chất xúc tác kim loại, quá trình oxy hóa Fenton xúc tác màu là một trong những phương pháp xử lý được chấp nhận rộng rãi để xử lý nước thải. Thuốc thử của Fenton bao gồm sự kết hợp của ion Fe (II) được giải phóng từ FeSO₄ và H₂O₂ theo tỷ lệ cụ thể, dẫn đến việc tạo ra các gốc hydroxyl trong một khoảng thời gian ngắn.

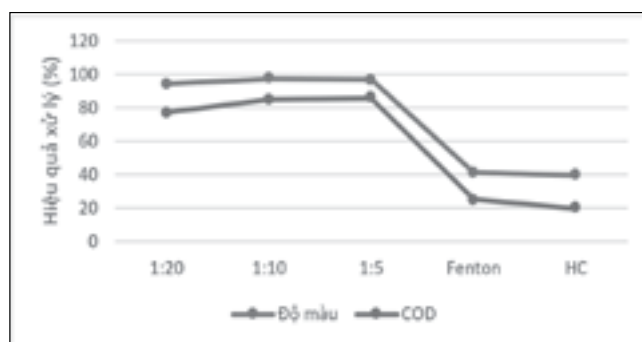


Để nghiên cứu ảnh hưởng của việc kết hợp quá trình xâm thực và Fenton, tỷ lệ Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) được khảo sát: 1:5, 1:10, 1:20 được sử dụng ở nồng độ H₂O₂ là 50 mg/L tại điều kiện pH 3, áp suất đầu vào 10 kg/cm² và thời gian xử lý 30 phút; nước thải có độ màu 1247 Pt-Co và COD 538 mg/L. Các kết quả được thể hiện trong Bảng cho thấy, hiệu quả xử lý tăng lên khi tăng nồng độ Fe²⁺. Tuy nhiên, khi tăng tỷ lệ Fenton gấp đôi thì hiệu quả xử lý có xu hướng giảm, do đó, tỷ lệ Fenton tối ưu nên chọn là 1:10, vì nếu gia tăng nồng độ Fe²⁺ sẽ gây ra quá trình phản ứng giữa Fe²⁺ với các gốc

oxy hóa làm giảm hiệu quả xử lý.



Cũng tương tự như việc kết hợp xâm thực H₂O₂ thì quá trình lai giữa xâm thực và Fenton tốt hơn so với từng quá trình đơn lẻ. Kết quả tỷ lệ của quá trình phân hủy được thể hiện trong Bảng. Hằng số xử lý độ màu và COD ở tỷ lệ Fenton 1:10 và 1:5 lần lượt là 120,07 x 10³ và 63,11 x 10³ (phút⁻¹); 117,25 x 10³ và 62,3 x 10³ (phút⁻¹). Kết quả cho thấy, mặc dù tăng lượng Fe²⁺ lên gấp đôi nhưng hiệu quả xử lý có xu hướng giảm. Do đó, để đánh giá hệ số hiệp đồng của quá trình lai giữa xâm thực và Fenton, cần đánh giá ở tỷ lệ Fenton 1:10. Hệ số hiệp đồng của quá trình lai đối với hiệu quả xử lý độ màu và COD lần lượt là 4,15 và 4,33. Kết quả cho thấy, hiệu quả xử lý của quá trình lai giữa xâm thực và Fenton hiệu quả hơn so với từng quá trình đơn lẻ.



▲ Hình 3.4. Hiệu quả xử lý độ màu và COD; Fenton 1:20, 1:10 và 1:5; Fenton đơn lẻ, HC đơn lẻ

Như vậy, quá trình lai giữa xâm thực và Fenton là lựa chọn tối ưu cho việc khảo sát hiệu quả xử lý nước thải thực tế ở nội dung 4 tại điều kiện xử lý pH 3, áp suất đầu vào 10 kg/cm², thời gian xử lý 30 phút, nồng độ H₂O₂ 50 mg/L và tỷ lệ Fenton 1:10.

4. Kết luận

Quá trình xâm thực thủy động sử dụng lò phản ứng Vortex đối với nước thải mô phỏng chứa thuốc nhuộm được nghiên cứu và cho thấy những kết quả như sau:

Hiệu quả xử lý thuốc nhuộm phụ thuộc vào pH. Tại môi trường axit, pH 3, khả năng xử lý độ màu đạt hiệu quả tối ưu. Môi trường pH của nước thải ảnh hưởng đến trạng thái phân tử của hợp chất màu (kỵ nước hoặc ưa nước) nên sẽ ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý.

Hiệu quả phân hủy thuốc nhuộm còn phụ thuộc rất lớn vào áp suất đầu vào cũng như số Cavitation (C_v). Hai yếu tố này ảnh hưởng đến tình trạng xâm thực trong lò phản ứng Vortex. Kết quả cho thấy, tại áp suất 10 kg/cm² thì số C_v = 0,371; còn tại các áp suất thấp hơn thì số C_v cao hơn, dẫn đến hiệu quả xử lý thấp. Tuy

nhiên, trong mô hình nghiên cứu này, áp suất tối đa chỉ có thể đạt 10,3 kg/cm², vì vậy, áp suất được chọn vận hành thực tế chỉ 10 kg/cm².

Thời gian xử lý cũng là một yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý nước thải. 30 phút là tối ưu, vì nếu tiếp tục gia tăng thời gian xử lý sẽ làm gia tăng năng lượng để xử lý trong khi đó hiệu quả xử lý tăng không tương ứng với năng lượng tiêu hao.

Áp dụng phương pháp tối ưu bề mặt đáp ứng (RSM), đã xác định được điều kiện tối ưu là pH 3, thời gian phản ứng 30 phút và áp suất đầu vào 10 kg/cm², khi đó hiệu quả xử lý độ màu đạt 22,67% và COD đạt 20,03%.

Kết hợp HC với bổ sung Hydrogen peroxide (H₂O₂) và nồng độ H₂O₂ 50 mg/L là điều kiện tối ưu, khi đó hiệu quả xử lý độ màu đạt 92,62%, COD đạt 81,78%. Hệ số hiệp đồng của quá trình lai đối với hiệu quả xử lý độ màu, COD lần lượt là 9,00 và 6,77.

Kết hợp HC với Fenton với tỷ lệ Fenton 1:10 là điều kiện tối ưu, hiệu quả xử lý độ màu và COD lần lượt là 97,59% và 94,8%.

Như vậy, quá trình xâm thực thủy động kết hợp Fenton đạt hiệu quả xử lý thuốc nhuộm rất cao, do đó có nhiều triển vọng áp dụng vào thực tiễn xử lý các chất hữu cơ độc hại trong nước thải, đáp ứng yêu cầu về BVMT ■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lộc, N.H., Quy hoạch và phân tích thực nghiệm. 2011, Nxb. Đại học Quốc gia TP. HCM.
2. Tạ, T.T.N., Nghiên cứu xử lý màu của nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxy hóa nâng cao. 2012, ĐHKHTN.
3. Badmus, K.O., et al., Synergistic advance Fenton oxidation and hydrodynamic cavitation treatment of persistent organic dyes in textile wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020. 8(2): p. 103521.
4. Carpenter, J., et al., Hydrodynamic cavitation: an emerging technology for the intensification of various chemical and physical processes in a chemical process industry. *Reviews in Chemical Engineering*, 2017. 33(5): p. 433 - 468.
5. Gore, M.M., et al., Degradation of reactive orange 4 dye using hydrodynamic cavitation based hybrid techniques. *Ultrasonics sonochemistry*, 2014. 21(3): p. 1075 - 1082.
6. Innocenzi, V., et al., Comparison of performances of hydrodynamic cavitation in combined treatments based on hybrid induced advanced Fenton process for degradation of azo-dyes. *Journal of environmental chemical engineering*, 2019. 7(3): p. 103171.
7. Kumar, M.S., S. Sonawane, and A.B. Pandit, Degradation of methylene blue dye in aqueous solution using hydrodynamic cavitation based hybrid advanced oxidation processes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2017. 122: p. 288 - 295.
8. Lakshmi, N., P.R. Gogate, and A.B. Pandit, Treatment of acid violet 7 dye containing effluent using the hybrid approach based on hydrodynamic cavitation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021. 153: p. 178 - 191.
9. Saharan, V.K., M.P. Badve, and A.B. Pandit, Degradation of Reactive Red 120 dye using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 178: p. 100 - 107.
10. Sarabia, L.A., M.C. Ortiz, and M.S. Sánchez, Response surface methodology. 2020.
11. Simpson, A. and V.V. Ranade, Flow characteristics of vortex based cavitation devices: Computational investigation on influence of operating parameters and scale. *AIChE Journal*, 2019. 65(9): p. e16675.
12. Wang, B., H. Su, and B. Zhang, Hydrodynamic cavitation as a promising route for wastewater treatment-A review. *Chemical Engineering Journal*, 2021. 412: p. 128685.
13. Wang, J. and W. Chen. Numerical optimization design of vortex diode hydrodynamic cavitation reactor. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. IOP Publishing.
14. Wang, J., et al., Degradation of reactive brilliant red K-2BP in water using a combination of swirling jet-induced cavitation and Fenton process. *Separation and Purification Technology*, 2014. 130: p. 1 - 6.
15. Zampeta, C., et al., Treatment of real industrial-grade dye solutions and printing ink wastewater using a novel pilot-scale hydrodynamic cavitation reactor. *Journal of Environmental Management*, 2021. 297: p. 113301.