

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO HIỆU QUẢ XỬ LÝ COD KHÓ PHÂN HỦY SINH HỌC TRONG NƯỚC RÁC BẰNG PHẢN ỨNG FENTON

Nguyễn Văn Phước, Võ Chí Cường
Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước rác từ các bãi chôn lấp chất thải rắn đô thị có chứa các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Cho nên sau khi xử lý bằng các công trình sinh học khác nhau thì COD nước rác vẫn còn cao, dao động từ 600-900 mg/l và chưa đạt TCVN 5945:1995.

Phản ứng Fenton là phản ứng tạo ra gốc hydroxyl $\text{OH}^{\bullet}$ khi oxy già được xúc tác bởi cation Fe^{2+} . Gốc $\text{OH}^{\bullet}$ là gốc oxy hóa rất mạnh, hầu như không chọn lựa khi phản ứng với các chất khác nhau để oxy hóa và phân hủy chúng. Phản ứng Fenton gồm nhiều phản ứng khác nhau, tuy nhiên phương trình phản ứng chính tạo ra gốc $\text{OH}^{\bullet}$ như sau :



Các nghiên cứu của Khoa Môi trường, Đại học Bách Khoa TP. HCM cho thấy phản ứng Fenton cho phép xử lý COD nước rác xuống thấp hơn 100 mg/l. Tuy nhiên, phương pháp này vẫn chưa được áp dụng bởi chi phí hóa chất cao, tùy vào nồng độ chất hữu cơ trong nước rác mà chi phí hóa chất có thể từ 25.000-40.000 đồng/m³ nước rác cần xử lý. Do vậy, cần thiết phải nghiên cứu sâu hơn về động học phản ứng Fenton xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước rác nhằm có thể điều khiển, nâng cao hiệu quả của quá trình này nhằm hạ thấp chi phí xử lý.

2. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu động học phản ứng Fenton xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước rác.
- Đề xuất giải pháp sử dụng hiệu quả oxy già dư trong quá trình oxy hóa Fenton.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Mô hình nghiên cứu

Mô hình nghiên cứu động học phản ứng : gồm thùng chứa có dung tích 20 lít, có lắp máy khuấy hoạt động với tốc độ 75 vòng/phút. Các bước tiến hành thí nghiệm nghiên cứu động học phản ứng Fenton như sau:

- Cho nước rác vào thùng khuấy.
- Bật máy khuấy.
- Cho chất xúc tác ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) với liều lượng xác định.
- Kế tiếp cho H_2O_2 vào, chỉnh nhanh về pH=3,5. Tự động quá trình ghi pH.
- Tại các thời điểm khác nhau, tiến hành lấy mẫu để phân tích H_2O_2 dư và COD. Để đo COD đúng tại thời điểm khảo sát sẽ dùng chất khử natri bisunphit NaHSO_3 để dừng phản ứng Fenton.

Mô hình nghiên cứu sử dụng hiệu quả oxy già : dùng các cốc thủy tinh có dung tích 1 lít để nghiên cứu. Các bước tiến hành thí nghiệm như sau :

- Cho nước rác vào cốc.
- Cho phèn sắt (II) và oxy già vào cùng lúc và khuấy đều.
- Tiếp tục cho phèn sắt (II) vào theo bậc để xúc tác phản ứng Fenton.
- Sau 7 phút tiến hành đo oxy già dư.

- Sau 1 giờ phản ứng, chỉnh pH về trung hòa. Để lắng tĩnh 30 phút và đo COD phần nước trong.

2.2.2. Đối tượng nghiên cứu

Để nước rác chỉ chứa các chất hữu cơ khó phân huỷ sinh học và các yếu tố NO_2^- , TDS là như nhau trong các lần thí nghiệm thì phải chuẩn bị mẫu như sau : nước rác lấy sau bể UASB của bãi rác Gò Cát được sục khí kéo dài để loại bỏ hầu hết các chất hữu cơ dễ phân huỷ sinh học; sau đó được keo tụ bằng phèn nhôm để giảm bớt COD rồi được khử nitrit bằng oxy già. Nước rác trước và sau khi chuẩn bị mẫu có thành phần tính chất cơ bản như sau:

Bảng 1. Tính chất nước rác trước và sau khi chuẩn bị mẫu

Nước rác	pH	COD (mg/l)	BOD ₅ /COD	NO_2^- (mg/l)	TDS (g/l)
Sau bể UASB	7,3	6.150	-	-	12-13
Sau sinh học hiếu khí kéo dài	8,9	2.574	0,04	400-800	-
Sau khi keo tụ	5,0	1.432	-	-	-
Sau khi khử nitrit bằng oxy già	4,0	1.173	0,017	KPHĐ	14-15

Nước rác sau khi khử nitrit được pha loãng đến các giá trị COD nghiên cứu, bổ sung thêm muối (NaCl) để TDS giống như nước rác ban đầu (TDS=12-13 g/l).

2.2.3. Phương pháp phân tích và hóa chất sử dụng

- Phương pháp phân tích: nhiệt độ, pH, TDS, COD, BOD₅, NO_3^- , NO_2^- phân tích theo Standard Methods. Riêng H_2O_2 phân tích theo phương pháp chuẩn độ iốt.
- Hoá chất sử dụng chủ yếu : H_2O_2 30%, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaOH, H_2SO_4 , NaHSO₃.

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả nghiên cứu động học phản ứng

Động học phân huỷ COD nước rác bằng phản ứng Fenton phụ thuộc vào nhiều yếu tố như : COD, H_2O_2 , Fe^{2+} , pH (hay H^+), NO_2^- , TDS. Tuy nhiên, do đã chuẩn bị mẫu nên các yếu tố như NO_2^- , TDS là như nhau đối với các mẫu thí nghiệm. Chọn tỷ lệ phèn sắt/ H_2O_2 =1/1 đảm bảo cho hiệu quả xử lý COD cao với chi phí xử lý chấp nhận được ([2] Khoa Môi Trường-2003) và giữ cố định tỷ lệ này; vì thế sự ảnh hưởng của Fe^{2+} vào động học phản ứng đã được thể hiện qua H_2O_2 . Do đó phương trình động học phản ứng như sau

$$-\frac{d\text{COD}}{dt} = k[\text{COD}]^a [\text{H}_2\text{O}_2]^b [\text{H}^+]^c \quad (2)$$

Trong đó:

t: thời gian phản ứng (phút)

[COD]: nhu cầu oxy hóa học của nước rác tại thời điểm khảo sát (mol oxy/l)

$[\text{H}_2\text{O}_2]$: nồng độ oxy già tại thời điểm khảo sát (mol/l)

$[\text{H}^+]$: nồng độ cation H^+ tại thời điểm khảo sát (mol/l)

k: hằng số tốc độ phản ứng

a,b,c : bậc phản ứng riêng đối với [COD], $[\text{H}_2\text{O}_2]$ và $[\text{H}^+]$

Vì COD khó phân huỷ sinh học trong nước rác khoảng từ 600-900mg/l, nên tổ chức thí nghiệm nghiên cứu động học phản ứng Fenton ở các giá trị COD như sau :

- + Mức trên : $\text{COD}_{\text{vào}} = 905 \text{ mg/l}$: lặp lại thí nghiệm 3 lần.
- + Mức giữa : $\text{COD}_{\text{vào}} = 750 \text{ mg/l}$: lặp lại thí nghiệm 3 lần.

+ Mức dưới : $COD_{\text{vào}} = 618 \text{ mg/l}$: lặp lại thí nghiệm 3 lần.

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu động học: oxy già 2ml/l; phèn sắt (II) 2.000 mg/l. Kết quả thí nghiệm cho trong bảng sau:

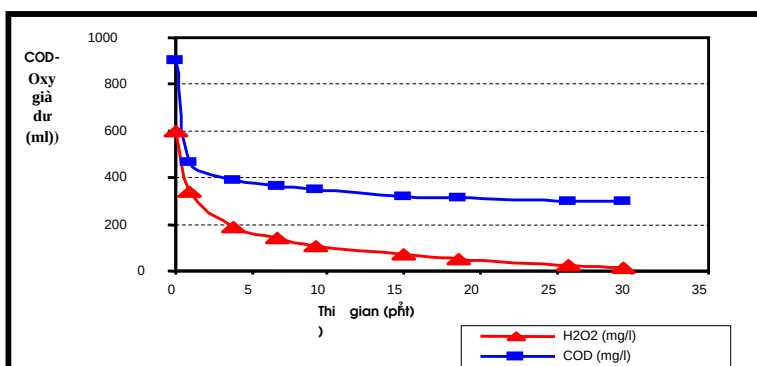
Bảng 2. Kết quả thí nghiệm động học phản ứng

$COD_{\text{vào}} = 905 \text{ mg/l}$					$COD_{\text{vào}} = 750 \text{ mg/l}$					$COD_{\text{vào}} = 618 \text{ mg/l}$				
t phút	pH	H_2O_2 mg/l	COD mg/l	E%	t phút	pH	H_2O_2 mg/l	COD mg/l	E%	t phút	pH	H_2O_2 mg/l	COD mg/l	E%
0	3,5	600	905	0,0	0	3,5	600	750	0,0	0,0	3,5	600	618	0,0
0,83	3,5	342	465	48,6	1,35	3,4	287	389	48,1	1,37	3,4	287	304	50,8
3,83	3,4	189	389	57,0	3,25	3,4	216	343	54,3	5,75	3,4	201	261	57,8
6,71	3,4	141	366	59,6	5,41	3,4	176	312	58,4	9,42	3,4	147	240	61,2
9,25	3,4	108	350	61,3	8,17	3,4	142	290	61,3	13,65	3,4	100	219	64,6
14,98	3,4	71	320	64,6	11,0	3,4	118	274	63,5	17,16	3,4	82	205	66,8
18,56	3,4	50	312	65,5	15,83	3,4	73	251	66,5	20,00	3,4	65	198	68,0
25,75	3,4	27	297	67,2	20,06	3,4	54	244	67,5	25,20	3,4	42	198	68,0
29,34	3,4	16	297	67,2	24,89	3,4	37	244	67,5	29,20	3,4	32	198	68,0
					29,75	3,4	21	244	67,5					

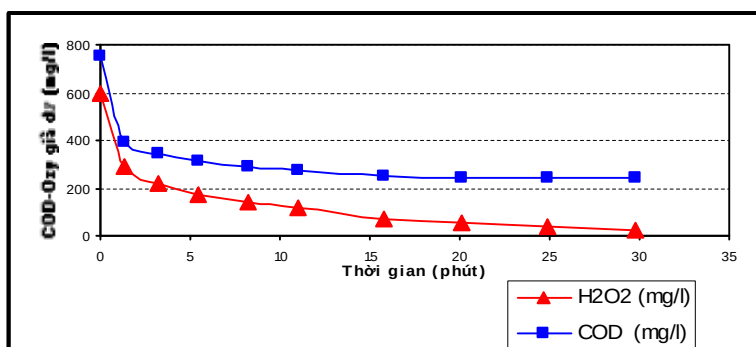
Nhận xét :

+ *Giai đoạn đầu*: trong khoảng từ 1 đến 2 phút đầu COD giảm nhanh khoảng 50% so với COD ban đầu, tương ứng với nồng độ oxy già tiêu hao khoảng 50-60% so với ban đầu.

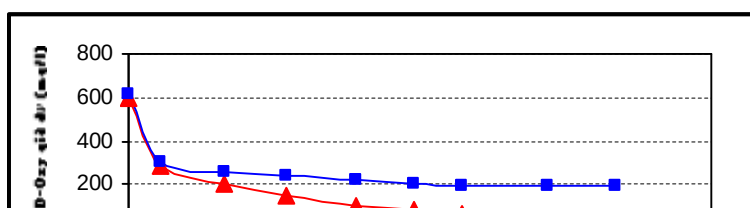
+ *Giai đoạn sau* : nồng độ oxy già dư trong giai đoạn sau còn cao khoảng 40-50% so với nồng độ oxy già ban đầu, trong khi COD giảm không đáng kể chỉ khoảng 15-21 % so với COD ban đầu. Điều này chứng tỏ oxy già chưa được sử dụng hiệu quả trong quá trình oxy hóa.



Hình 1. Biến thiên COD và H_2O_2 khi $COD_{\text{vào}} = 905 \text{ mg/l}$



Hình 2. Biến thiên COD và H_2O_2 khi $COD_{\text{vào}} = 750 \text{ mg/l}$



Hình 3. Biến thiên COD và H₂O₂ khi COD_{vào}=618 mg/l

Sử dụng phương pháp tích phân và vi phân trong việc xử lý các số liệu thí nghiệm động học để xác lập phương trình động học. Kết quả như sau :

- *Giai đoạn đầu* : Phản ứng là bậc không theo COD, H₂O₂, pH. Phương trình động học có dạng như sau :

$$-\frac{dCOD}{dt} = k[COD]^0[H_2O_2]^0[H^+]^0 = k_1 \quad \text{đ} - d[COD] = k_1 \times dt \quad (3)$$

Hay $[COD] = [COD]_0 - k_1 \times t$

- *Giai đoạn sau* : Tốc độ phản ứng phân huỷ COD chỉ phụ thuộc vào nồng độ oxy già. Phương trình động học có dạng :

$$-\frac{dCOD}{dt} = k_2[H_2O_2]^b \quad (4)$$

- Các hệ số động học cho trong bảng sau :

Bảng 3. Tổng hợp kết quả nghiên cứu động học phản ứng

Giai đoạn phản ứng	Thông số	Giá trị COD khảo sát		
		905 mg/l	750 mg/l	618 mg/l
Giai đoạn đầu	k ₁ Trung bình	0,0292573	0,0165403	0,015105
	Khoảng tin cậy 95% của k ₁	[0,0124203; 0,0460943]	[0,0143015; 0,0187791]	[0,0134662; 0,0167438]
Giai đoạn sau	k ₂ Trung bình	1,0	1,0	1,0
	Khoảng tin cậy 95% của k ₂	[1,0; 1,0]	[1,0; 1,0]	[1,0; 1,0]
	b _{Trung bình}	1,39439	1,3169	1,22763
	Khoảng tin cậy 95% của b	[1,15718; 1,63160]	[0,921797; 1,712]	[1,05168; 1,40357]

Nhận xét :

+ *Giai đoạn đầu* : Phản ứng Fenton tạo gốc OH* diễn ra mãnh liệt khi H₂O₂ được xúc tác bởi Fe²⁺. Gốc OH* là gốc oxy hóa rất mạnh nên làm COD giảm nhanh chóng, tốc độ phản ứng phân huỷ COD lớn.

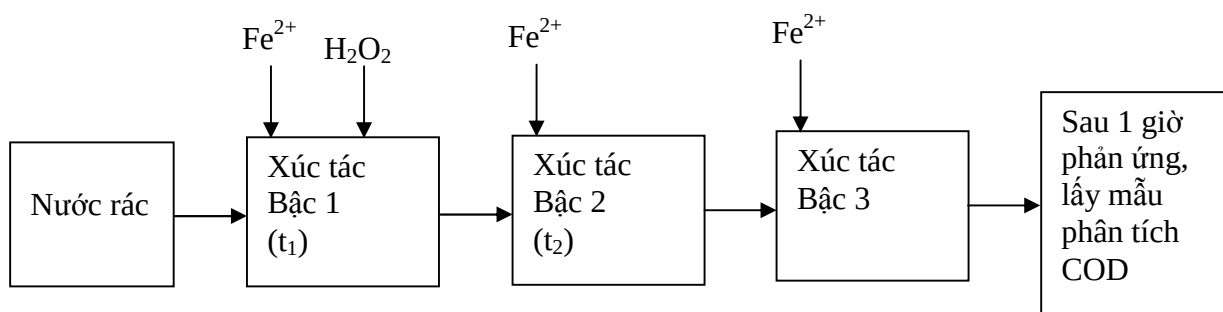
+ *Giai đoạn sau* : Phản ứng Fenton hầu như không diễn ra, gốc OH* ít được tạo ra. Theo phương trình động học xây dựng được thì tốc độ phân huỷ COD nước rác chỉ phụ thuộc vào nồng

độ H_2O_2 . Như vậy, quá trình oxy hóa chất hữu cơ trong giai đoạn này chủ yếu là do H_2O_2 dư thực hiện. Vì H_2O_2 là tác nhân oxy hóa yếu hơn gốc OH^* nên COD giảm không đáng kể dù nồng độ H_2O_2 còn cao. Như vậy, H_2O_2 chưa được sử dụng một cách hiệu quả để tạo ra gốc OH^* .

3.2. Kết quả nghiên cứu sử dụng hiệu quả oxy già dư

- Kết quả nghiên cứu động học cho thấy : Phản ứng Fenton tạo ra gốc OH^* chỉ xảy ra mãnh liệt trong thời gian đầu phản ứng khi Fe^{2+} còn. Do vậy, khi bổ sung Fe^{2+} theo bậc sẽ thúc đẩy quá trình xúc tác phản ứng Fenton tạo gốc OH^* , sử dụng hiệu quả H_2O_2 nhằm nâng cao hiệu quả xử lý COD. Đề tài đã thực hiện nghiên cứu quá trình xúc tác phản ứng Fenton 2 bậc, 3 bậc và 4 bậc và thấy rằng quá trình xúc tác 3 bậc là thích hợp. Do đó, tác giả chỉ xin trình bày kết quả thí nghiệm xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc.

- Sơ đồ quá trình xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc như sau :



Hình 4. Sơ đồ xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc

Trong đó :

+ t_1 : thời gian xúc tác giữa bậc 1 và bậc 2.

+ t_2 : thời gian xúc tác giữa bậc 2 và bậc 3.

+ Tổng thời gian phản ứng của hệ là 1 giờ.

- Tiến hành khảo sát thời gian thích hợp giữa các bậc xúc tác để đạt hiệu quả COD cao nhất. Hóa chất sử dụng như sau: Bậc 1 : Phèn sắt (II) : 667 mg/l; oxy già : 2ml/l ; Bậc 2 : Phèn sắt (II) : 667 mg/l; Bậc 3 : Phèn sắt (II) : 667 mg/l.

- Kết quả thí nghiệm khảo sát thời gian oxy hóa 3 bậc cho trong bảng dưới đây :

Bảng 4. Kết quả khảo sát thời gian xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc ($COD_{vào}=665$ mg/l)

Thí nghiệm	Thời gian giữa các bậc xúc tác		COD_{ra}	E%
	t_1	t_2		
1	10 giây	10 giây	185,1	72,2%
2	1 phút	1 phút	137,1	79,4%
3	2 phút	2 phút	137,1	79,4%

Nhận xét :

- Khi thời gian giữa 2 bậc xúc tác quá ngắn (10 giây) thì hiệu quả xử lý COD không cao. Nguyên nhân là do Fe^{2+} nhanh chóng bị bão hòa xúc tác vì cho vào quá sớm.

- Khi thời gian giữa 2 bậc xúc tác là 1 phút hoặc 2 phút thì hiệu quả xử lý COD là như nhau. Khi thời gian xúc tác càng lớn thì hiệu quả xử lý COD sẽ càng giảm vì oxy già giảm nồng độ theo thời gian, do đó có thể chọn thời gian giữa hai bậc xúc tác từ 1-2 phút. Tác giả đã chọn : $t_1 = 2$

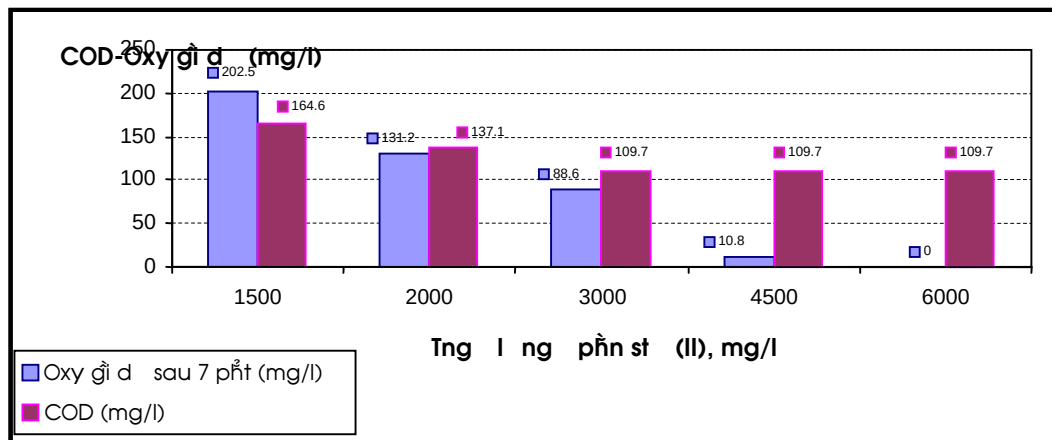
phút và $t_2 = 2$ phút và tiến hành nghiên cứu xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc bằng cách thay đổi nồng độ phen sắt và oxy già. Kết quả thí nghiệm cho trong bảng sau :

Bảng 5. Kết quả khảo sát quá trình xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc ($COD_{\text{vào}} = 665 \text{ mg/l}$)

Hóa chất sử dụng cho từng bậc xúc tác				TỔNG		H ₂ O ₂ dư sau 7 phút (mg/l)	COD (mg/l)	E % theo COD
Bậc 1		Bậc 2	Bậc 3	H ₂ O ₂ (ml/l)	Phèn sắt (mg/l)			
H ₂ O ₂ (mg/l)	Phèn sắt (mg/l)	Phèn sắt (mg/l)	Phèn sắt (mg/l)					
600	500	500	500	2,0	1.500	202,5	164,6	75,2%
600	667	667	667	2,0	2.000	131,2	137,1	79,4%
600	1.000	1.000	1.000	2,0	3.000	88,6	109,7	83,5%
600	1.500	1.500	1.500	2,0	4.500	10,8	109,7	83,5%
600	2.000	2.000	2.000	2,0	6.000	0 (KPHĐ)	109,7	83,5%
750	750	750	750	2,5	2.250	230,7	109,7	83,5%
750	1.000	1.000	1.000	2,5	3.000	118,0	92,3	86,1%
750	1.250	1.250	1.250	2,5	3.750	50,3	83,6	87,5%

Nhận xét :

- Với cùng liều lượng oxy già ban đầu, khi tăng liều lượng phèn sắt (II) thì hiệu quả xử lý COD tăng. Tuy nhiên, đến một giới hạn nhất định việc tăng liều lượng phèn sắt (II) không tăng hiệu quả xử lý vì khi đó nồng độ oxy già dư là quá thấp. Khi oxy già dư sau 7 phút phản ứng nhỏ hơn 88,6 mg/l thì không nên cho thêm xúc tác Fe^{2+} để tận dụng lượng oxy già dư này nữa. Muốn tăng hiệu quả xử lý COD chỉ còn cách tăng lượng oxy già sử dụng. Sau đây là đồ thị biểu diễn quá trình trên :



Hình 5. Biến thiên COD và H_2O_2 trong quá trình xúc tác phản ứng Fenton ($COD_{vào} = 665mg/l$; $H_2O_2 = 2 ml/l$)

- Có thể giảm thời gian xử lý nước rác bằng phản ứng Fenton xuống còn 7 phút hoặc ngắn hơn khi xúc tác oxy hóa theo bậc với liều lượng phèn sắt (II) đủ lớn, tuy nhiên chi phí hóa chất sẽ tăng lên. Tỷ lệ phèn sắt (II)/oxy già = 1,5/1 là thích hợp tương ứng với thời gian phản ứng 1 giờ.

- Công nghệ xúc tác phản ứng Fenton theo bậc sử dụng triệt để oxy già dư để tạo gốc OH^* , do đó nâng cao hiệu quả xử lý COD, rút ngắn thời gian xử lý nước rác. Sau đây là các ưu điểm của công nghệ xúc tác phản ứng Fenton theo bậc so với công nghệ Fenton trước đây mà khoa Môi trường đã nghiên cứu áp dụng ([2] Khoa Môi Trường-2003) :

Bảng 6. Ưu điểm của công nghệ xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc

TT	Thông số kỹ thuật	Công nghệ Fenton trước đây (Oxy hóa 3 bậc thông thường)	Công nghệ xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc
1	Mức độ sử dụng hiệu quả H_2O_2 tạo gốc OH^*	Trung bình	Khá triệt để
2	Chi phí hóa chất	Chi phí hoá chất cao hơn do H_2O_2 bị lãng phí trong quá trình oxy hóa, dẫn đến hiệu quả xử lý COD thấp hơn	Do H_2O_2 được sử dụng hiệu quả tạo OH^* nên chi phí hóa chất giảm 15-20%
3	Thời gian phản ứng	3 giờ	1 giờ
4	Kích thước thiết bị xử lý và kinh phí đầu tư thiết bị	Do thời gian phản ứng lâu hơn (3 giờ) nên kích thước thiết bị xử lý lớn hơn 3 lần Đ kinh phí đầu tư thiết bị tăng	Nhỏ hơn
5	Điều kiện vận hành	Phức tạp hơn (phải cho H_2O_2 vào nhiều lần)	Đơn giản hơn (chỉ cho H_2O_2 vào một lần)

5. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

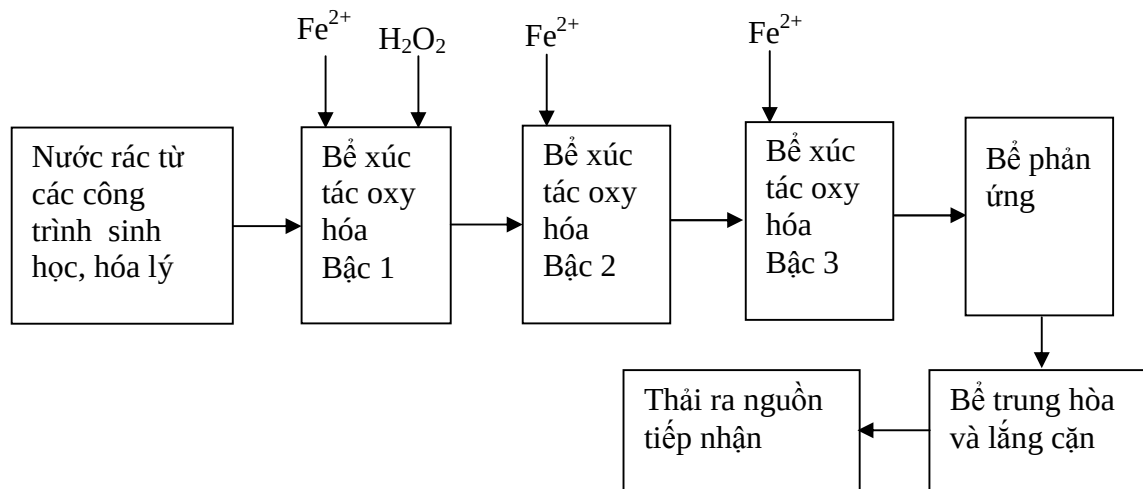
5.1. Kết luận

- Phản ứng Fenton tạo ra gốc OH^* chỉ diễn ra mãnh liệt ngay trong thời gian đầu phản ứng khi H_2O_2 được xúc tác bởi Fe^{2+} làm COD nước rác giảm nhanh.

- Giai đoạn sau thì quá trình phân huỷ COD nước rác chủ yếu do H_2O_2 đảm trách. Do H_2O_2 là tác nhân oxy hóa yếu hơn gốc OH^* nên mặc dù nồng độ H_2O_2 còn cao nhưng tốc độ xử lý COD thấp, H_2O_2 không được sử dụng hiệu quả.

- Quá trình xúc tác phản ứng Fenton 3 bậc giúp sử dụng hiệu quả oxy già dư, nâng cao hiệu quả xử lý COD khó phân huỷ sinh học trong nước rác và rút ngắn thời gian phản ứng. Đây là một cải tiến mới về công nghệ cho quá trình oxy hóa Fenton giúp giảm chi phí hóa chất và chi phí đầu tư thiết bị xử lý.

- Dựa vào kết quả nghiên cứu có thể đề xuất công nghệ xử lý COD khó phân huỷ sinh học trong nước rác như sau :



Hình 6. Công nghệ xử lý COD khó phân huỷ sinh học trong nước rác

5.2. Kiến nghị

Cần tiếp tục nghiên cứu trên quy mô pilot để kiểm chứng động học phản ứng, điều khiển quá trình xúc tác phản ứng Fenton theo bậc tốt hơn nhằm nâng cao hiệu quả xử lý COD và hạ thấp chi phí hóa chất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Các báo cáo trong hội thảo chuyên đề Xử lý nước rò rỉ từ bãi rác, Sở KH&CN & MT Tp.HCM, (06/06/2002)
- [2]. Khoa môi trường ĐHBK HCM, Báo cáo kết quả đề tài Nghiên cứu công nghệ xử lý nước rác, (2003).
- [3]. Nguyễn Văn Phước, Kỹ thuật xử lý chất thải công nghiệp, NXB Đại học Quốc gia TP. HCM, (2005).
- [4]. Syed R.Qasim, Sanitary landfill leachate, Technomic Publishing Co-Inc, (1994).
- [5]. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung, Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, NXB Khoa học Kỹ thuật, (2005).