

SO SÁNH HIỆU QUẢ XỬ LÝ ĐỘ MÀU VÀ CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI SẢN XUẤT CÀ PHÊ BỘT HÒA TAN SỬ DỤNG QUÁ TRÌNH O_3 , H_2O_2 VÀ O_3/H_2O_2

Nguyễn Như Sang⁽¹⁾, Huỳnh Ngọc Loan⁽¹⁾, Lê Dung⁽²⁾

(1) Viện Môi Trường và Tài Nguyên, ĐHQG-HCM

(2) Phòng Tài Nguyên và Môi Trường quận Bình Tân, Thành phố Hồ Chí Minh

TÓM TẮT: Nghiên cứu này sử dụng các quá trình oxy hóa bậc cao như O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 để so sánh hiệu quả xử lý độ màu và chất hữu cơ đối với nước thải sau quá trình xử lý sinh học của nhà máy sản xuất cà phê bột hòa tan. Chất hữu cơ còn lại của nước thải sau quá trình xử lý kỵ khí và hiếu khí phần lớn ở dạng Chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Hiệu quả loại bỏ độ màu và COD được khảo sát bằng cách thay đổi các yếu tố ảnh hưởng như pH, hàm lượng O_3 , H_2O_2 , tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ và các anion Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Quá trình oxy hóa bậc cao dùng O_3/H_2O_2 có hiệu quả cao nhất so với từng tác nhân O_3 , H_2O_2 riêng biệt. Khoảng giá trị pH tối ưu từ 7 đến 9 cho cả 3 tác nhân oxy hóa và tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ tối ưu bằng 3. Hiệu quả khử màu và COD cao nhất ở điều kiện tối ưu của O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 lần lượt tương ứng là 71 % và 62 %, 70 % và 47 %, 95 % và 73 %. Ngoài ra, khi nước thải có hàm lượng các anion như Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} cao có thể làm giảm hiệu quả xử lý màu và COD. Quá trình oxy hóa bậc cao dùng O_3/H_2O_2 có thể ứng dụng như một phương pháp hiệu quả để xử lý nước thải cà phê bột hòa tan sau quá trình xử lý sinh học.

Từ khóa: oxy hóa bậc cao, O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 , COD, độ màu, nước thải cà phê hòa tan

1. GIỚI THIỆU

Năm 2010, Việt Nam là quốc gia xuất khẩu cà phê lớn thứ hai trên thế giới với sản lượng đạt 1.162.000 tấn với kim ngạch 1,76 tỷ đô la, có mặt trên 90 quốc gia và vùng lãnh thổ [1]. Cà phê bột hòa tan là sản phẩm chế biến để tăng giá trị hạt cà phê, tuy nhiên, quy trình sản xuất làm phát sinh lượng nước thải rất lớn. Nước thải từ quá trình sản xuất cà phê bột hòa tan có thành phần ô nhiễm cao, đặc biệt là nồng độ COD và độ màu, rất khó xử lý triệt để bằng quá trình sinh học. Nước thải sau xử lý sinh học hầu hết không đạt tiêu chuẩn xả thải mà cần thiết phải có công đoạn xử lý tiếp theo như quá trình oxy hóa bậc cao (AOPs). AOPs là

quá trình tạo ra và sử dụng gốc tự do hydroxyl ($\bullet OH$) như là chất oxy hóa mạnh để phân hủy chất hữu cơ không thể oxy hóa bằng các chất oxy hóa thông thường. Ozone (O_3), hydrogen peroxide (H_2O_2) là các tác nhân oxy hóa mạnh có khả năng tạo ra gốc $\bullet OH$ thường được áp dụng [2].

O_3 , H_2O_2 và kết hợp hai tác nhân này thành hệ peroxone (O_3/H_2O_2) thường được nghiên cứu để xử lý COD và độ màu trong nước thải nhuộm [2,3]. AOPs dùng O_3 oxy hóa diễn ra theo 2 cách, 1) trực tiếp, các phân tử O_3 phản ứng trực tiếp với các hợp chất hòa tan và 2) gián tiếp, các gốc $\bullet OH$ tạo thành từ quá trình phân hủy O_3 phản ứng với các hợp chất hòa tan

trong nước thải. AOPs dùng H_2O_2 riêng biệt thường hiệu quả khử màu và chất hữu cơ thấp hơn O_3 riêng biệt do đặc tính là một chất oxy hóa yếu hơn [4]. AOPs dùng O_3/H_2O_2 giúp phản ứng diễn ra nhanh và cải thiện hiệu quả sản sinh ra gốc $\bullet OH$. Ở các giá trị pH thấp, phản ứng giữa H_2O_2 và O_3 diễn ra rất chậm nhưng khi tăng pH lớn hơn 5, H_2O_2 sẽ bị phân ly thành ion HO_2^- và phản ứng phân hủy O_3 tạo ra gốc $\bullet OH$ làm tăng tốc độ phản ứng [5,6]. Thế oxy hóa của O_3 , H_2O_2 và $\bullet OH$ lần lượt là 2,08; 1,78 và 2,8 V [7] và hiệu quả của quá trình oxy hóa phụ thuộc vào thế oxy hóa này. Hiệu quả và tốc độ phản ứng oxy hóa xử lý loại bỏ màu và chất hữu cơ của O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 phụ thuộc vào nồng độ màu và chất hữu cơ trong nước thải, pH, hàm lượng O_3 , H_2O_2 cung cấp và các anion như Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- [4,8,9]. Khi trong nước thải có các anion như Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- nó sẽ phản ứng trực tiếp với các gốc $\bullet OH$ để lần lượt tạo ra các gốc $Cl_2\bullet^-$, $HCO_3\bullet$, $SO_4\bullet^-$ có thế oxy hóa và tốc độ phản ứng thấp hơn làm giảm hiệu quả phản ứng. Do thành phần nước thải khá phức tạp và một chuỗi các phản ứng diễn ra đồng thời trong quá trình oxy hóa bậc cao, rất khó xác định chính xác các ngưỡng nồng độ các anion này là bao nhiêu sẽ ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý [9]. AOPs áp dụng O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 để xử lý độ màu và chất hữu cơ trong nước thải nhuộm [2,3] hứa hẹn có tính khả thi cao khi áp dụng để xử lý nước thải cà phê bột hòa tan.

Các công bố về nghiên cứu loại bỏ độ màu và COD trong nước thải cà phê bột hòa tan dùng quá trình oxy hóa bậc cao hiện nay là rất

ít. Masahiro và cộng sự đã nghiên cứu xử lý màu trong nước thải cà phê bằng quá trình oxy hóa bậc cao áp dụng photo-Fenton [10,11]. Zayas và cộng sự đã nghiên cứu xử lý COD và màu trong nước thải cà phê bằng quá trình keo tụ và oxy hóa bậc cao dùng UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 và UV/ H_2O_2/O_3 [12]. Do quá ít các nghiên cứu liên quan nên áp dụng các công nghệ này vào thực tiễn gặp khó khăn do thiếu các số liệu thiết kế và vận hành. Mục tiêu của nghiên cứu này là so sánh hiệu quả xử lý chất hữu cơ và độ màu dưới tác động của các yếu tố ảnh hưởng như pH, hàm lượng O_3 , H_2O_2 , tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ và các anion Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- áp dụng quá trình oxy hóa bậc cao với các tác nhân O_3 , H_2O_2 và hệ peroxone (O_3/H_2O_2) như là một bổ sung các thông số thực nghiệm để xử lý nước thải cà phê hòa tan.

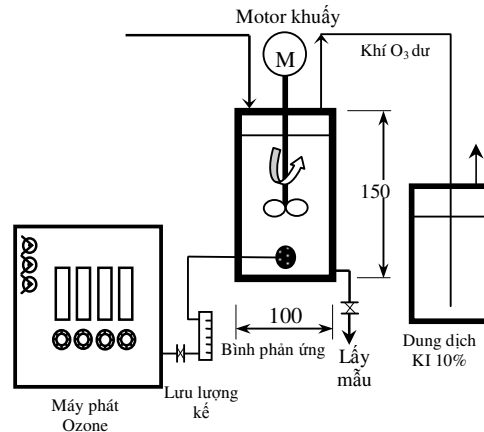
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Mô hình thực nghiệm

Cấu tạo và sơ đồ thực nghiệm của mô hình nghiên cứu được thể hiện ở hình 1. Bình phản ứng dạng hình trụ, có đường kính $D = 100$ mm, chiều cao $H = 150$ mm, thể tích thực $V = 1178$ ml, thể tích hữu ích $V = 800$ ml. Phía trên có lắp motor (có thể điều chỉnh tốc độ quay) và gắn cánh khuấy bên trong, lỗ tiếp xúc giữa nắp bình phản ứng và trục cánh khuấy được gắn miếng cao su chống thoát khí ra bên ngoài. Ngoài ra, trên nắp bình phản ứng còn có một lỗ cũng gắn nút cao su để châm nước thải vào và một lỗ gắn ống thu khí thoát ra. Ống thu khí thoát ra được nhúng vào trong 300 ml dung dịch KI 10% để đo khí Ozone thừa sau phản ứng. Sắt đáy bình phản ứng được nối với một

ống cung cấp khí ozone và phân phối bằng cục đá bọt. Bên kia sát đáy bình phản ứng có một ống thu nước ra để lấy mẫu. Máy tạo ozone

hiệu Ozomax (Canada) công suất tối đa 100 mg/giờ, có đồng hồ và van điều chỉnh lưu lượng khí cung cấp.



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo mô hình thực nghiệm

Tính chất nước thải

Nước thải sử dụng trong nghiên cứu này là nước thải sau quá trình xử lý sinh học kỵ khí và hiếu khí từ trạm xử lý nước thải Công ty Cà phê Biên Hòa. Tính chất nước thải với các chỉ tiêu chính như sau: pH trong khoảng 6 – 7; độ màu trong khoảng 420 – 460 Pt-Co; BOD₅ trong khoảng 50 – 60 mg/l; COD trong khoảng 200 – 230 mg/l; TSS trong khoảng 100 – 110 mg/l; Cl⁻ trong khoảng 500 – 600 mg/l; SO₄²⁻ trong khoảng 180 – 190 mg/l và độ kiềm trong khoảng 800 – 850 mgCaCO₃/l.

Nội dung thực nghiệm:

Nghiên cứu khả năng loại bỏ độ màu và COD khi dùng O₃, H₂O₂ và O₃/H₂O₂ đối với nước thải cà phê bột hòa tan dưới ảnh hưởng của pH, hàm lượng O₃, H₂O₂, tỉ lệ mol O₃:H₂O₂ và các anion Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻.

- *Thực nghiệm 1: Ảnh hưởng của pH*

Các giá trị pH của nước thải được thay đổi là 3, 5, 7, 9 và 11 bằng các dung dịch H₂SO₄ 0,025N và NaOH 1N. Bật motor cánh khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút. Thời gian thực hiện cho mỗi thí nghiệm là 120 phút, 20 ml mẫu được lấy tại các thời điểm 20, 40, 60, 80, 100 và 120 phút và xác định các chỉ tiêu độ màu và COD.

+ Thí nghiệm 1.1: không châm H₂O₂, lượng O₃ cung cấp là 36,8 mg (tương đương với 18,4 mg/giờ ở lưu lượng khí 0,1 m³/giờ).

+ Thí nghiệm 1.2: không sục khí O₃, châm 27 mg H₂O₂ (tương đương với 0,9 ml dung dịch H₂O₂ 3%).

+ Thí nghiệm 1.3: lượng O₃ cung cấp là 36,8 mg và lượng H₂O₂ là 27 mg.

- *Thực nghiệm 2: Ảnh hưởng của hàm lượng O₃, H₂O₂ và tỉ lệ mol O₃/H₂O₂*

Điều chỉnh giá trị pH tối ưu tìm được từ Thực nghiệm 1 bằng các dung dịch H₂SO₄

0,025N và NaOH 1N. Bật motor cánh khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút. Thời gian thực hiện cho mỗi thí nghiệm là 120 phút, 20 ml mẫu được lấy tại các thời điểm 20, 40, 60, 80, 100 và 120 phút và xác định các chỉ tiêu độ màu và COD. Lượng O_3 dư ở thí nghiệm 2.1 và H_2O_2 dư ở thí nghiệm 2.2 được xác định ngay sau khi kết thúc mỗi thí nghiệm.

+ Thí nghiệm 2.1: Xác định hàm lượng O_3 tối ưu bằng cách thay đổi lượng O_3 cung cấp là 36,8; 73,6 và 110,4 mg (tương đương với lưu lượng khí 0,1; 0,2 và 0,3 m^3 /giờ), không châm H_2O_2 .

+ Thí nghiệm 2.2: Xác định hàm lượng H_2O_2 tối ưu bằng cách thay đổi hàm lượng H_2O_2 cung cấp là 30; 60; 90; 120 và 150 mg H_2O_2 , không sục khí O_3 .

+ Thí nghiệm 2.3: Xác định tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ tối ưu theo các tỉ lệ 2; 2,5; 3; 3,5 bằng cách cố định lượng O_3 cung cấp là 73,6 mg và thay đổi hàm lượng H_2O_2 tương ứng là 26; 20,8; 17,3 và 14,9 mg H_2O_2 .

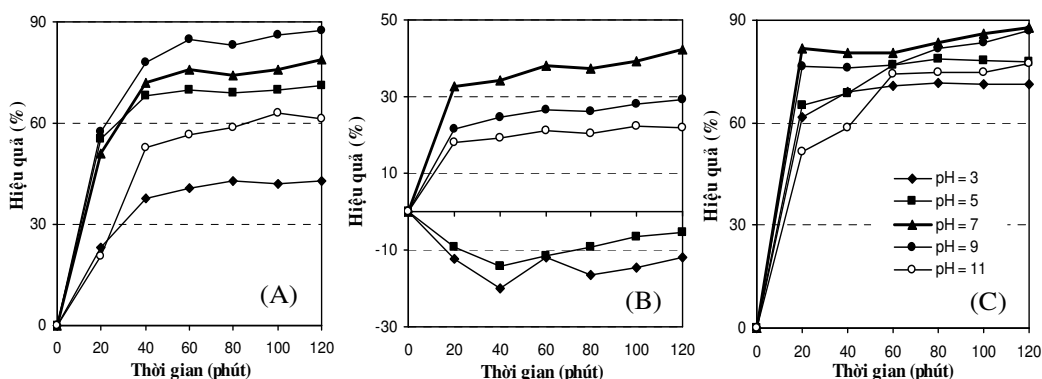
- *Thực nghiệm 3: Ảnh hưởng của các anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-}*

Giá trị pH được điều chỉnh đến 8, bật motor cánh khuấy ở tốc độ 100 vòng/phút. Thời gian thực hiện cho mỗi thí nghiệm là 120 phút, 20 ml mẫu được lấy tại các thời điểm 20, 40, 60, 80, 100 và 120 phút và xác định các chỉ tiêu độ màu và COD.

+ Thí nghiệm 3.1: bao gồm 03 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm lần lượt châm 0,085 mol mỗi loại anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Khí O_3 cung cấp là theo hàm lượng tối ưu ở thí nghiệm 2.1, không châm H_2O_2 .

+ Thí nghiệm 3.2: bao gồm 03 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm lần lượt châm 0,085 mol mỗi loại anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Không sục khí O_3 , châm hàm lượng H_2O_2 tối ưu theo thí nghiệm 2.2.

+ Thí nghiệm 3.3: bao gồm 03 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm lần lượt châm 0,085 mol mỗi loại anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} . Tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ cung cấp tối ưu theo thí nghiệm 2.3.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại bỏ độ màu theo thời gian phản ứng: (A) O_3 ; (B) H_2O_2 và (C) O_3/H_2O_2

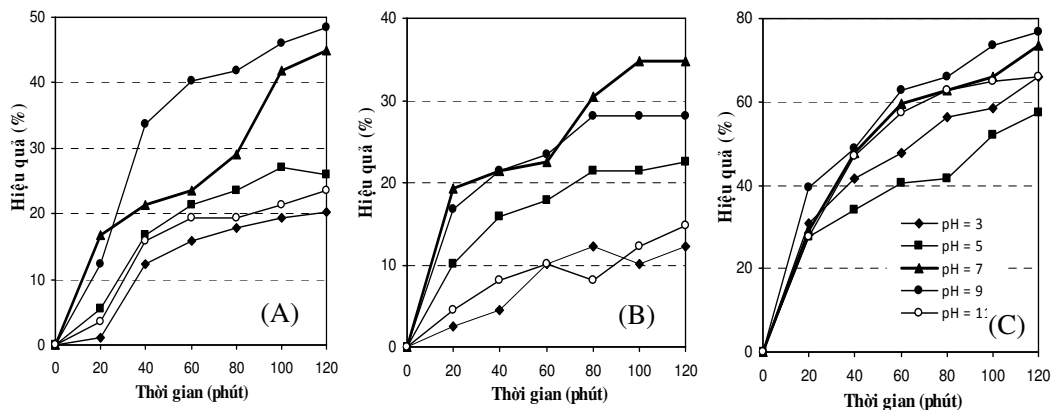
Phương pháp phân tích các chỉ tiêu pH, độ màu, BOD₅, COD, TSS, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, độ kiềm được thực hiện tại phòng thí nghiệm Viện Môi trường và Tài nguyên dựa theo “Standard methods for Examination Water and Wastewater 21th”, APHA, 2005. Khí O₃ dư hấp thu được phân tích dựa theo Kerwin và cộng sự [13] và đo H₂O₂ dư theo phương pháp của Eisenberg [14].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại bỏ độ màu và COD

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý độ màu ở các giá trị pH 3, 5, 7, 9, 11 được thể hiện ở Hình 2. Các giá trị pH thay đổi ảnh hưởng rất nhiều đến hiệu quả xử lý độ màu và khi pH tăng từ 3 đến 9 thì hiệu quả khử màu cũng tăng theo, với pH trong

khoảng 7 đến 9 thì hiệu quả khử màu là cao nhất đạt khoảng 87 % đối với O₃/H₂O₂ (hình 2C), nhưng khi pH bằng 11 thì hiệu quả khử độ màu giảm đáng kể chỉ còn khoảng 77 % đối với O₃/H₂O₂. Độ màu được khử nhanh và nhiều nhất trong 60 phút đầu phản ứng khi sử dụng O₃ (hình 2A), khoảng 20 phút đầu khi sử dụng H₂O₂ và O₃/H₂O₂ (hình 2B,C). Đối với chỉ tiêu COD, hiệu quả xử lý đối với 3 tác nhân O₃, H₂O₂ và O₃/H₂O₂ được thể hiện ở hình 3. Khi áp dụng O₃, H₂O₂ riêng biệt thì hiệu quả xử lý COD khá thấp, chỉ khoảng từ 20 đến 48 % đối với O₃ và từ 11 đến 35 % đối với H₂O₂ sau 120 phút phản ứng (hình 3A, B). Cải thiện hiệu quả khử COD rõ rệt khi dùng O₃/H₂O₂, hiệu quả tăng lên từ khoảng 58 đến 77 % và hiệu quả cao nhất ở các giá trị pH trong khoảng 7 đến 9 (hình 3C).



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại bỏ COD theo thời gian phản ứng: (A) O₃; (B) H₂O₂ và (C) O₃/H₂O₂

Hiệu quả khử COD của nước thải nhuộm sau xử lý sinh học ở giá trị pH 8.4 đối với quá trình O₃ riêng biệt là 75 % [15], cao hơn so với kết quả của nghiên cứu này. Tuy nhiên, đối với nước thải cồn rượu thì hiệu quả xử lý COD khi

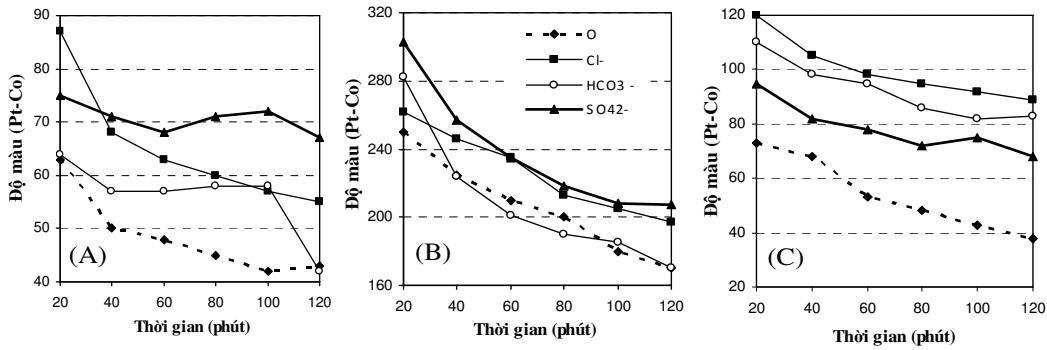
dùng O₃ cũng thấp tương tự [16]. Đối với tác nhân H₂O₂ oxy hóa riêng biệt, kết quả cho thấy hiệu quả phân hủy chất hữu cơ rất thấp, sau 180 phút ở các pH 3, 7 và 9 có kết quả tương ứng là 20, 39 và 12% và hiệu quả nhất ở pH 7 [4]. Khi

dùng hệ O_3/H_2O_2 để nghiên cứu xử lý nước thải nhân tạo chứa các loại màu thuốc nhuộm cho thấy các kết quả rất cao, khoảng 99 đến 100 % đối với màu và khoảng 76 đến 88 % đối với COD [17]. Tốc độ và hiệu quả phản ứng khử màu và COD khác nhau được giải thích là do ảnh hưởng của các giá trị pH đối với từng tác nhân. Theo giải thích của Nothe và cộng sự [18], AOPs dùng O_3 riêng biệt, khi pH bằng 8 thì tốc độ phản ứng của O_3 với nước thải chia làm 3 phần. Phần đầu tiên phản ứng rất nhanh ở 0,04 đến 0,2 giây ($k = 0.071 \text{ (mgDOC)}^{-1} \text{ s}^{-1}$), phần thứ hai diễn ra ở 0,2 đến 10 giây ($k = 0.011 \text{ (mgDOC)}^{-1} \text{ s}^{-1}$) và phần còn lại tốc độ diễn ra chậm hơn rất nhiều ($k = 0.0019 \text{ (mgDOC)}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ở thời gian kéo dài đến 3 phút. Ở các giá trị pH thấp, các tác nhân O_3 và H_2O_2 riêng biệt phản ứng lựa chọn với các hợp chất hữu cơ nên không thể phân hủy hiệu quả. Đối với AOPs sử dụng O_3/H_2O_2 , ở pH 8 thì xảy ra một chuỗi các phản ứng tạo các gốc $\bullet OH$, peroxy ($HO_2\bullet$), superoxide ($O_2\bullet^-$) rất nhanh và gốc $\bullet OH$ phản ứng không lựa chọn với các gốc tự do vừa tạo ra và hợp chất hữu cơ nên tốc độ phản ứng diễn ra nhanh hơn gấp 10^6 đến 10^8 lần so với từng quá trình O_3 và H_2O_2 riêng biệt [16].

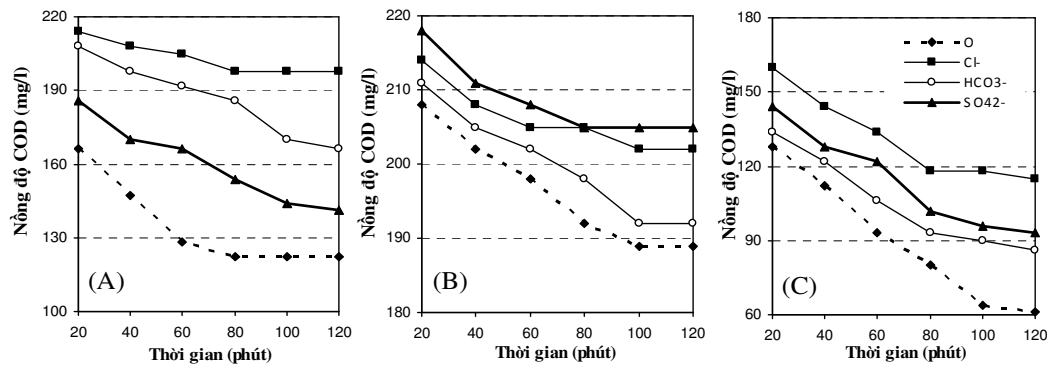
Ảnh hưởng của các hàm lượng O_3 , H_2O_2 và tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$

Nghiên cứu được tiến hành với pH của nước thải được điều chỉnh nằm trong khoảng tối ưu từ 7 đến 9. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của

hàm lượng O_3 , H_2O_2 và tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ được thể hiện qua bảng 1. Khi hàm lượng O_3 tăng lên từ 36,8 mg và 73,6 mg (tương ứng hàm lượng O_3 phản ứng là 30,32 và 65,97 mg) thì hiệu quả khử màu cũng tăng từ 54 đến 71 % và khử COD tăng từ 46 đến 62 %, khi tăng lên 110,4 mg (hàm lượng O_3 phản ứng là 69,36 mg) thì hiệu quả khử màu và COD không tăng nữa (hiệu quả khử màu đạt 69 % và COD khoảng 62 %) (bảng 1, thí nghiệm 2.1). Kết quả đo hàm lượng O_3 dư ở trường hợp cung cấp 110,4 mg O_3 là 41,07 mg O_3 cao gấp 5,4 lần so với lượng O_3 dư trong trường hợp cung cấp 36,8 mg O_3 . Có thể do việc thay đổi lưu lượng khí cung cấp làm tăng tốc độ xáo trộn, làm giảm thời gian tiếp xúc giữa pha khí và lỏng dẫn đến khả năng khuếch tán của khí O_3 vào nước giảm. Theo kết quả nghiên cứu của tác giả Konsowa [19] về quá trình khử màu của nước thải dệt nhuộm chứa thành phần thuốc nhuộm trực tiếp cho thấy rằng tốc độ thổi khí O_3 có ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả khử màu. Khi tăng lưu lượng khí O_3 cung cấp thì hiệu quả xử lý cũng tăng đến một điểm giới hạn thì hiệu quả xử lý là cao nhất, sau đó hiệu quả xử lý giảm xuống. Hàm lượng cung cấp tăng (tức lưu lượng sục khí lớn) sẽ sinh ra nhiều bọt khí làm tăng tần suất va chạm và chúng kết hợp lại với nhau tạo thành một chùm bọt khí lớn, làm giảm diện tích bề mặt tiếp xúc và khả năng khuếch tán, dẫn đến giảm hàm lượng O_3 hòa tan, kết quả là hiệu quả AOPs sẽ giảm.



Hình 4. Ảnh hưởng của các anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} và mẫu 0 (đối chứng) đến khả năng xử lý loại bỏ độ màu theo thời gian phản ứng: (A) O_3 ; (B) H_2O_2 và (C) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Độ màu ban đầu (phút 0) là 455 Pt-Co.



Hình 5. Ảnh hưởng của các anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} và mẫu 0 (đối chứng) đến khả năng xử lý loại bỏ COD theo thời gian phản ứng: (A) O_3 ; (B) H_2O_2 và (C) $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Nồng độ COD ban đầu (phút 0) là 221 mg/l.

Kết quả thí nghiệm xác định hàm lượng H_2O_2 ảnh hưởng đến hiệu quả khử màu, COD thể hiện ở bảng 1 mục thí nghiệm 2.2. Kết quả cho thấy khi tăng hàm lượng H_2O_2 cung cấp thì hiệu quả xử lý tăng, tuy nhiên khi hàm lượng H_2O_2 tăng từ 120 đến 150 mg thì hiệu quả khử màu và COD gần bằng nhau (hiệu quả khử màu là 70 % và COD là 48 %). Tác nhân H_2O_2 có thể oxy hóa thấp hơn thế oxy hóa của O_3 và $\bullet\text{OH}$, do đó khả năng khử màu và COD bị giới hạn đối với một số chất hữu cơ, vì vậy khi tăng hàm lượng H_2O_2 cũng không gia tăng hiệu quả xử lý mà chỉ làm tăng hàm lượng H_2O_2 dư

trong nước thải. AOPs dùng H_2O_2 riêng biệt nước thải nhuộm cũng cho thấy không hiệu quả ở các giá trị pH khác nhau và hàm lượng khác nhau trong nghiên cứu của Olcay và cộng sự [20].

Hiệu quả từ quá trình khử màu và COD ở các tỉ lệ mol $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ thể hiện ở bảng 1 thí nghiệm 2.3. Kết quả cho thấy rằng trong khoảng tỉ lệ mol $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ từ 2 đến 3 thì hiệu quả khử màu và COD tăng tương ứng trong khoảng 83 – 95 %, 50 – 73 % và đạt giá trị cao nhất ở tỉ lệ mol $\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ bằng 3. Dựa theo phương trình phản ứng ($2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\bullet\text{OH} + 3\text{O}_2$) thì về mặt lý

thuyết tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ bằng 2. Do khi cung cấp khí O_3 từ pha khí vào pha lỏng, O_3 có thể tự phân hủy hoặc thoát ra, một phần phản ứng trực tiếp với các chất ô nhiễm trong nước thải, phần còn lại kết hợp H_2O_2 sinh ra gốc $\bullet OH$, do đó tỉ lệ này luôn lớn hơn lý thuyết và phụ thuộc vào tính chất thành phần nước thải, nhiệt độ, tốc độ sục khí. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ của hệ peroxone trong quá trình loại bỏ các vi sinh vật cho thấy rằng khi tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ bằng 3,33 thì hiệu quả của quá trình ở mức cao nhất [21]. Quá trình phân hủy hợp

chất cyclophosphamid bằng hệ peroxone của Hernandez và cộng sự cũng chỉ ra rằng ở giá trị pH 7 với tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ bằng 3,4 sẽ cho hiệu quả tốt nhất [22]. Tuy nhiên, nghiên cứu khử DOC của Nothe và cộng sự [18] thì tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ bằng 2, tốc độ phản ứng nhanh nhất đạt $k = 1,5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Điều này cho thấy mỗi loại nước thải khác nhau thì tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ có giá trị tối ưu riêng và đối với nước thải cà phê hòa tan trong nghiên cứu này tỉ lệ bằng 3 là hiệu quả nhất.

Bảng 1. Hiệu quả xử lý ở các hàm lượng O_3 , H_2O_2 và tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ khác nhau

Thí nghiệm	Lượng O_3 cung cấp và (đư) (mg)	Lượng O_3 phản ứng (mg)	Lượng H_2O_2 cung cấp và (đư) (mg)	Lượng H_2O_2 phản ứng (mg)	Tỉ lệ mol O_3/H_2O_2	Hiệu quả khử màu (%) sau 120 phút	Hiệu quả khử COD (%) sau 120 phút
2.1	36,8 (6,48)	30,32				54	46
	73,6 (7,63)	65,97				71	62
	110,4 (41,04)	69,36				69	62
2.2			30 (5)	25		48	17
			60 (8)	52		59	33
			90 (11)	79		59	42
			120 (15)	105		69	48
			150 (48)	102		70	47
2.3					2	83	50
					2,5	94	54
					3	95	73
					3,5	84	42

Ảnh hưởng của các anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} đến hiệu quả loại bỏ độ màu và COD

Nghiên cứu ảnh hưởng của các anion như Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} đến hiệu quả xử lý độ màu được thể hiện ở Hình 4. So với mẫu đối chứng, khả năng khử độ màu khi bổ sung các anion vào nước thải hầu hết đều thấp hơn. Tương tự như hiệu quả AOPs dùng H_2O_2 riêng biệt, khi

bổ sung các anion vào nước thải thì hiệu quả xử lý của tác nhân H_2O_2 là thấp nhất. Đầu vào là 455 Pt-Co, đầu ra sau 120 phút phản ứng nằm trong khoảng 170 đến 207 Pt-Co, hiệu quả đạt khoảng 49 đến 58 % (hình 4B). Hiệu quả khử màu khi dùng O_3 và O_3/H_2O_2 có hiện diện của các anion có cao hơn khi dùng H_2O_2 , nhưng hiệu quả cũng rất thấp so với mẫu đối chứng (hình 4A, C). Anion Cl^- ảnh hưởng

nhiều nhất đến hiệu quả khử màu của quá trình O_3/H_2O_2 so với anion SO_4^{2-} của quá trình O_3 và H_2O_2 riêng biệt. Tương tự hiệu quả khử màu, hiệu quả khử COD khi thêm các anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} đạt được rất thấp (hình 5). Với nồng độ COD vào là 221 mg/l, nồng độ COD sau phản ứng 120 phút đạt được khi sử dụng O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 bổ sung Cl^- lần lượt là 198, 202 và 120 mg/l (tương ứng với hiệu quả lần lượt là 10, 9 và 46 %). Hiệu quả xử lý chất hữu cơ khi bổ sung các anion khác như HCO_3^- , SO_4^{2-} tuy hiệu quả có cao hơn khi bổ sung Cl^- nhưng cũng rất thấp so với mẫu đối chứng. Kiwi và cộng sự [23] cũng chỉ ra sự sụt giảm hiệu quả khử màu Orange II nước thải nhuộm khi thêm anion Cl^- tương tự như kết quả của nghiên cứu này. Ngoài ra, Joseph và cộng sự [6] cũng chỉ ra sự ảnh hưởng giảm hiệu quả xử lý hợp chất hữu cơ khi có mặt của Cl^- , SO_4^{2-} khi dùng $Fe(III)/H_2O_2$ trong nghiên cứu của mình. Sở dĩ hiệu quả xử lý giảm có thể là do các ion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} dưới tác dụng của AOPs có thể tạo ra các gốc oxy hóa như $Cl_2^{\bullet-}$, HCO_3^{\bullet} , $SO_4^{\bullet-}$. Các gốc này có thể oxy hóa và hằng số tốc độ phản ứng thấp hơn gốc $\bullet OH$ [24, 25]. Do đó, các ion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} có thể ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý là do 1) diễn ra các phản ứng giữa các gốc oxy hóa tạo thành, 2) tạo ra các gốc oxy hóa vô cơ khác và 3) diễn

ra các phản ứng giữa các gốc oxy hóa vô cơ vừa tạo ra, làm giảm hàm lượng và tốc độ phản ứng của gốc $\bullet OH$ [6].

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã đánh giá hiệu quả xử lý để loại bỏ độ màu và COD nước thải sản xuất cà phê hòa tan khi sử dụng các tác nhân oxy hóa bậc cao O_3 , H_2O_2 và O_3/H_2O_2 và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình. AOPs dùng O_3/H_2O_2 có hiệu quả cao nhất so với từng tác nhân riêng biệt, trong đó khoảng giá trị pH tối ưu từ 7 đến 9, tỉ lệ mol $O_3:H_2O_2$ tối ưu bằng 3 với hiệu suất loại bỏ độ màu và COD đạt lần lượt là 95 % và 73 %. Ngoài ra, khi hàm lượng các anion như Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} trong nước thải tăng có thể làm giảm hiệu quả xử lý màu và COD. Kết quả nghiên cứu cho thấy rõ ràng rằng sử dụng O_3/H_2O_2 có tính khả thi để ứng dụng loại bỏ độ màu và COD trong nước thải sản xuất cà phê hòa tan sau quá trình xử lý sinh học. Cần thiết có thêm những nghiên cứu về ảnh hưởng đồng thời của các anion Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} và ngưỡng nồng độ ảnh hưởng lên hiệu quả xử lý. Ngoài ra, nghiên cứu về AOPs sử dụng peroxone kết hợp quang hóa ($O_3/H_2O_2/UV$) là rất hữu ích để bổ sung các thông số thiết kế và vận hành cho quá trình xử lý nước thải cà phê bột hòa tan.

COMPARISON OF O₃, H₂O₂ AND O₃/H₂O₂ PROCESSES FOR DECOLORISATION
AND COD REMOVAL OF INSTANT COFFEE WASTEWATER

Nguyen Nhu Sang ⁽¹⁾, Le Dung ⁽²⁾, Huynh Ngoc Loan ⁽¹⁾

(1) Institute for Environment and Resources, VNU-HCM

(2) Department of Natural Resources and Environment, Binh Tan District, Ho Chi Minh City

ABSTRACT: Application of advanced oxidation processes including O₃, H₂O₂ and O₃/H₂O₂ for decolorisation and COD concentration removal of instant coffee wastewater treatment after anaerobic treatment. This wastewater mainly contains inert COD that is hard treated by the biological process. The efficiency of decolorisation and COD removal is investigated by changing of pH, concentrations of O₃ and H₂O₂, O₃:H₂O₂ molar ratio, and concentrations of Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻. The advanced oxidation process applied O₃/H₂O₂ is the highest efficiency of decolorisation and COD removal to compare with that of O₃ and H₂O₂ separately. A pH optimum range is between 7 and 9 of O₃, H₂O₂ và O₃/H₂O₂ and the best molar ratio of O₃:H₂O₂ is 3 for the highest efficiency. In the optimal conditions, decolorisation and COD removal efficiencies of O₃, H₂O₂ and O₃/H₂O₂ are 71 % and 62 %, 70 % and 47 %, 95 % and 73 %, respectively. Additionally, a presence of Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ ions will moderately decrease the decolorisation and COD removal efficiencies. Advanced oxidation process using O₃/H₂O₂ is applied as a possible method for instant coffee wastewater removal after treated by the biological processes.

Key words: advanced oxidation process, O₃, H₂O₂ and O₃/H₂O₂, COD, color, instant coffee wastewater

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Cục Chế biến, thương mại nông lâm thủy sản và nghề muối - Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, <http://www.chebien.gov.vn/ContentDetail.aspx?CatId=5&Id=5985>.
- [2]. Adel A., Azni I., Katayon S., and Chuah T.G., Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes – A review, *Global Nest: the International Journal*, 6, (3) 222–230, (2004).
- [3]. Faisal I.H., Hybrid treatment systems for dye wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315–377, (2007).
- [4]. Wu J.J., Yang J.S., Muruganandham M., and Wu C.C., The oxidation study of 2-propanol using ozone-based advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, 62, 39–46, (2008).
- [5]. Staehlin J., and Hoigne J., Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental*

- Science & Technology*, 16, 676–681, (1982).
- [6]. Glaze W.H., and Kang J.W., Advanced oxidation processes: Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor, *Industrial Engineering Chemical Research*, 28, 1580–1587, (1989).
- [7]. Metcalf and Eddy Inc., Wastewater Engineering, Treatment and Reuse, *McGraw Hill*, 4 edition, (2003).
- [8]. Joseph D.L., Giang T.L., and Bernard L.A., A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$, *Chemosphere*, 55, 715–723, (2003).
- [9]. Mei M.D., Stephen P.M., and Fernando L.R., Reactivity of Effluent Organic Matter (EfOM) with hydroxylas a function of molecular weight, *Environmental Science & Technology*, 44, 5714–5720, (2010).
- [10]. Masahiro T., Ayano O., Hussein T.Z., and Yoshinori K., UV light assisted decolorization of dark brown colored coffee effluent by photo-Fenton reactor, *Water Research*, 40, (20) 3775–3784, (2006).
- [11]. Masahiro T., Ayano O., Hussein T.Z., and Yoshinori K., Decolorization of dark brown colored coffee effluent by solar photo-Fenton reaction: Effect of solar light dose on decolorization kinetics, *Water Research*, 42, (18) 4665–4673, (2008).
- [12]. Zayas P. T., Geissler G., and Hernandez F., Chemical oxygen demand reduction in coffee wastewater through chemical flocculation and advanced oxidation processes, *Journal of Environmental Sciences*, 19, (3) 300–305, (2007).
- [13]. Kerwin R., Gilbert G., Bruno L., Willy M., Nobuo M., Yves R., Michael R., and Isao S., Guideline for measurement of Ozone concentration in the process gas from an ozone generator, *Ozone Science and Engineering*, 18, 209–229, (1996).
- [14]. Eisenberg G.M., Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Industrial Engineering Chemistry*, 15, 327–328, (1943).
- [15]. Muhammad A., Shafeeq A., Butt M.A., Rizvi Z.H., Chughtai M.A., and Rehman S., Decolorization and removal of COD and BOD from raw and biotreated textile dye bath effluent through Advanced Oxidation Processes (AOPS), *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25, (03) 453–459, (2008).
- [16]. Marco S.L., José A.P., and Gianluca L.P., Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes ($O_3, O_3/UV$ and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Separation and*

- Purification Technology*, 72, 235–241, (2010).
- [17]. Kurbus T., Alenka M.L.M., and Darinka B.V., Comparison of H_2O_2/UV , H_2O_2/O_3 and H_2O_2/Fe^{2+} processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes, *Dyes and Pigments*, 58, 245–252, (2003).
- [18]. Nothe T., Fahlenkamp H., and Clemens V.S., Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone consumption and hydroxylyield, *Environmental Science & Technology*, 43, 5990–5995, (2009).
- [19]. Konsowa A.H., Decolorization of wastewater containing dye by ozonation in a bath bubble cloumm reactor, *Desalination*, 158, 233–240, (2003).
- [20]. Olcay T., Isik K., Gülen E. and Derin O., Color removal from textile wastewaters, *Water Science and Technology*, 34, 9–11, (1996).
- [21]. Wolfe R.L., Stewart M.H., Liang S., and McGuire M.J., Disinfection of model indicator organisms in a drinking water pilot plant by using peroxone, *Applied Environmental Microbiology*, 55, 2230–2241, (1989).
- [22]. Hernandez C., Fernandez L.A., Bataller M., Lopez A., Veliz E., Ledea O., [26].
- Alvares C., and Basada V., Cyclophosphamide degradation by ozone under advaced oxydation process conditions, *IOA World Ozone Congress*, Strasbourg, (2005).
- [23]. Kiwi, J., Lopez, A., and Nadtochenko, V., Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl^-), *Environmental Science & Technology*, 34, 2162–2168, (2000).
- [24]. Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.P., and Ross, A.B., Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet OH/O\bullet^-$) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 17, 513–886, (1988).
- [25]. Neta, P., Huie, R.E., and Ross, A.B., Rate constants for reactions for inorganic radicals in aqueous solution, *Journal of Physical Chemical Reference Data*, 17, 1027–1247, (1988).