

## NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI CỒN BẰNG HỆ QUANG HÓA – OZONE (UV/O<sub>3</sub>)

Nguyễn Văn Phước<sup>(1)</sup>, Nguyễn Văn Dũng<sup>(2)</sup>, Nguyễn Thị Thanh Phương<sup>(1)</sup>, Lê Quốc Thắng<sup>(3)</sup>

(1) Viện Môi trường và Tài nguyên, ĐHQG – HCM

(2) Viện Công nghệ Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

(3) CN Viện Dầu khí Việt Nam, Trung tâm NC & PT An toàn và Môi trường Dầu khí

(Bài nhận ngày 11 tháng 08 năm 2010, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 10 tháng 12 năm 2010)

**TÓM TẮT:** Cho đến nay công nghệ xử lý nước thải cồn vẫn đang là vấn đề nan giải bởi thành phần nước thải chứa hàm lượng hữu cơ cao, khó phân hủy sinh học. Kết quả khảo sát trên nước thải cồn sau xử lý sinh học đã xác định thành phần nước thải còn chứa một lượng đáng kể các hợp chất hữu cơ với COD cao, dao động từ 1300 – 1800 mg/L, tỉ lệ BOD/COD thấp khoảng 0,25-0,27.

Kết quả nghiên cứu xử lý nước thải cồn (sau phân hủy sinh học) trong điều kiện PTN bằng công nghệ oxy hóa nâng cao đã chứng minh hệ oxy hóa UV/ozone có khả năng xử lý hiệu quả hơn so với hệ OZONE riêng biệt với hiệu suất xử lý COD và độ màu cao hơn từ 4,2 – 22%. Áp dụng phương pháp mô hình hóa với phần mềm mode 5.0, nghiên cứu đã xác định điều kiện phản ứng tối ưu cho mô hình UV/Ozone là: pH = 9, hàm lượng O<sub>3</sub> sử dụng là 54 mg/h; công suất đèn UV là 8W/h và hiệu quả xử lý màu, COD có thể đạt 100% và 93% trong vòng 120 phút. Nghiên cứu còn chứng minh sự hiện diện của các anion như Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> đã ảnh hưởng đáng kể đến hiệu quả của quá trình.

**Từ khóa:** oxy hóa nâng cao, quang hóa, UV/O<sub>3</sub>, ozone.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sản xuất cồn là một trong số các ngành công nghiệp có nguy cơ gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường bởi thành phần nước thải cồn chứa một lượng đáng kể các hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học như: polysaccharides, đường khử, lignin, Melanoidin, chất sáp, v.v...

Chất thải của nhà máy sản xuất cồn rượu từ tinh bột và ri đường gồm những chất sau: bã rượu, khí CO<sub>2</sub>, sinh khối nấm men, ether, aldehyde, dầu fuzen. Với thành phần chủ yếu là các chất khó phân hủy nên nước thải cồn rượu không thể xử lý triệt để bằng các công nghệ sinh học truyền thống.

Trước những yêu cầu và thách thức ngày càng cao của môi trường, các nhà khoa học và công nghệ đã tiến hành nhiều công trình nghiên cứu theo hướng tìm các công nghệ cao (advanced technologies) để hỗ trợ các công nghệ truyền thống. Các công nghệ cao thường gặp như: công nghệ lọc bằng màng, công nghệ khử trùng nước bằng bức xạ từ ngoại, công nghệ phân hủy khoáng hóa chất ô nhiễm hữu cơ bằng quá trình oxi hóa nâng cao.

Trong số những công nghệ đó, công nghệ dựa vào các quá trình oxi hóa nâng cao là công nghệ được nghiên cứu và ứng dụng nhiều nhất trong thời gian gần đây.

Các quá trình oxy hoá nâng cao (AOPs) dựa vào gốc tự do hoạt động hydroxyl  $\cdot\text{OH}$  được tạo ra ngay trong quá trình xử lý có mức độ phản ứng nhanh hơn hàng triệu đến hàng tỉ lần so với Ozon và hydro peroxit, do đó làm giảm chi phí xử lý và kích thước hệ thống.

AOPs thường có thể oxy hóa triệt để các hợp chất bền vững bằng  $\text{O}_3$  hoặc  $\text{H}_2\text{O}_2$ . AOPs thích hợp để phân hủy hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ như các hydrocarbon (Tricloetan, Tricloetilen, Vinyl clorua), các hợp chất thơm (Benzen, Toluen, etyl benzen, xylen), các phenol, các chất diệt côn trùng có hại. AOPs cũng có thể dùng để oxy hóa các chất ô nhiễm vô cơ như xyanua, sunfua, nitrit [7].

Vào năm 1987 Gurol và Vatistas [7] đã so sánh hiệu quả của các quá trình oxy hóa nâng cao: UV;  $\text{O}_3$ ; UV/ $\text{O}_3$  cho xử lý các hợp chất phenol. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh khả năng khử TOC trong hệ UV/ $\text{O}_3$  là cao hơn hẳn.

Nghiên cứu khác của Stowell et al (1990) [7] cũng đã xác định hệ UV/ $\text{O}_3$  có khả năng gia tăng tốc độ oxy hóa acid chlorendic. Trong đó, các yếu tố như pH, sự hiện diện của ion carbonat và cường độ ánh sáng sẽ ảnh hưởng

đáng kể đến quá trình hình thành gốc hydroxyl hoạt tính.

Shu et al. (1994) [19] đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu quả quá trình xử lý nước thải tự tạo chứa thuốc nhuộm azo bằng phương pháp UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ . Quá trình phân hủy thuốc nhuộm tối ưu quan sát được ở pH từ 3,0 đến 5,2.

Lai et al. (1995) [17] đã nghiên cứu oxy hóa simazin trong nước thải tự tạo bằng quá trình UV/ $\text{O}_3$ . Nồng độ ban đầu của simazin: 4 mg/L. Thời gian lưu trong thiết bị phản ứng: 15 phút. Sự oxy hóa xảy ra hoàn toàn khi sử dụng  $\text{O}_3$  với lượng 34 mg/phút và pH 7,2.

Từ những tính ưu việt trên, hệ oxy hóa UV/ $\text{O}_3$  được định hướng cho nghiên cứu xử lý nước thải cặn sau phân hủy sinh học.

## 2. MÔ HÌNH VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải cặn sau hệ thống xử lý sinh học của Công ty cặn Thái Hưng (Mỹ Tho, Tiền Giang).

Nước thải cặn sau xử lý sinh học vẫn còn màu nâu đậm, hôi nồng.

**Bảng 1.** Thành phần và tính chất nước thải cặn (Sau xử lý sinh học) [1]

STT	Thông số	Đơn vị đo	Giá trị	QCVN 24:2009 (Cột A)
1	pH	-	6 – 7	6 – 9
2	COD	mg/L	300 – 400	50
3	BOD <sub>5</sub>	mg/L	80 – 100	30
4	Màu	Pt - Co	1300 – 1800	20
5	Tổng N	mg/L	14	15
6	Tổng P	mg/L	0,05	4
7	SS	mg/L	210	50
8	BOD/COD	-	0,25 – 0,27	-



## 2.2. Mô hình nghiên cứu

Mô hình thí nghiệm bao gồm: (1) thùng chứa nước thải vào; (2) bơm nước thải; (3) hệ thống phản ứng quang hóa; (4) máy phát ozone; (5) thiết bị hấp thu ozone

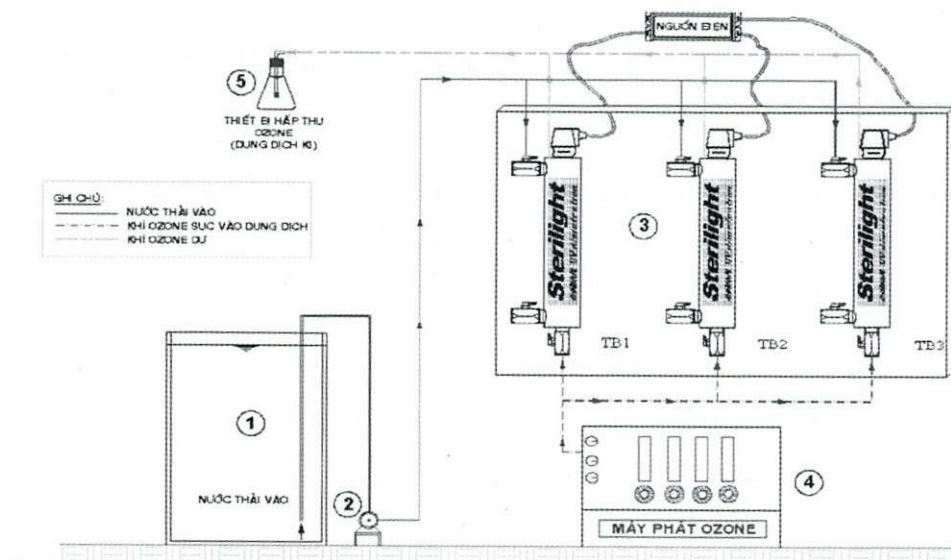
- Hệ thống phản ứng quang hóa được làm bằng inox chịu nhiệt hình trụ (đường kính 60 mm và chiều cao 270 mm, bề dày 3 mm).

- Sử dụng nguồn UV nội từ đèn thủy ngân ( $\lambda = 254$  nm, công suất 8W), đèn được bọc trong ống thủy tinh thạch anh chịu nhiệt và nhúng ngập bề phản ứng. Đèn UV có kích

thước  $d \times H = 30 \times 210$  mm đặt xuyên suốt chiều dài bề phản ứng. Khí được cấp vào từ tâm đáy bình qua hệ thống đá bọt và thiết bị điều chỉnh ozone

- Thiết bị hấp thu ozone làm bằng thủy tinh có bề dày 2 mm, bên trong chứa dung dịch KI dùng để hấp thu ozone dư thoát ra từ bình phản ứng.

- Mô hình gồm 3 thiết bị quang phân: Thiết bị 1 chỉ bố trí đèn UV ; thiết bị 2 và 3 có bố trí kết hợp đèn UV và cấp khí ozone ở tâm đáy bể.



Hình 1. Mô hình oxy hóa nâng cao quang hóa – ozone

## 2.3. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ phòng 30 – 35°C.

Độ màu, COD của nước thải ban đầu được cố định, lần lượt là 1300 Pt – Co và 300 mg/L;

Các bước thí nghiệm theo trình tự sau:

- Nước thải được máy bơm (2) bơm vào hệ thống phản ứng (3). Mở đèn UV và hệ thống

tạo khí ozone. Phần khí  $O_3$  dư sẽ được dẫn qua thiết bị hấp thu bằng dung dịch KI.

- Thời gian phản ứng duy trì trong 120 phút với các khoảng thời gian lấy mẫu là 20, 40, 60, 80, 100 và 120 phút.

- Các thông số phân tích: Độ màu, COD, hàm lượng  $O_3$  ban đầu, hàm lượng ozone dư, hàm lượng  $O_3$  tham gia phản ứng trong hệ thống quang phân UV/ $O_3$ .

Các yếu tố cần khảo sát bao gồm: pH tối ưu của phản ứng, hàm lượng ozon tối ưu và ảnh hưởng của các anion  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  với giá trị pH và nồng độ  $\text{O}_3$  tối ưu từ 2 thí nghiệm.

Nghiên cứu xác định các thông số tối ưu theo phương pháp quy hoạch thực nghiệm trên mô hình MODDE (version 5.0). Các bước thí nghiệm như sau:

Bước 1: Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý (khoảng pH và hàm lượng  $\text{O}_3$  tham gia phản ứng);

Bước 2: Dựa vào các yếu tố ảnh hưởng sử dụng phần mềm MODDE để thiết kế lập ma trận quy hoạch thực nghiệm và xác định phương trình hồi quy;

Bước 3: Tiến hành thực nghiệm trên mô hình xử lý để tìm hiệu suất xử lý COD và hiệu suất xử lý màu ứng với từng cặp yếu tố ảnh hưởng đã lập của ma trận;

Bước 4: Dùng phần mềm MODDE xác định các hệ số của phương trình hồi quy;

Bước 5: Tính toán các thông số tối ưu cho mỗi hệ oxy hóa nâng cao.

## 2.4. Phương pháp phân tích và hóa chất sử dụng

pH, COD,  $\text{BOD}_5$  phân tích theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

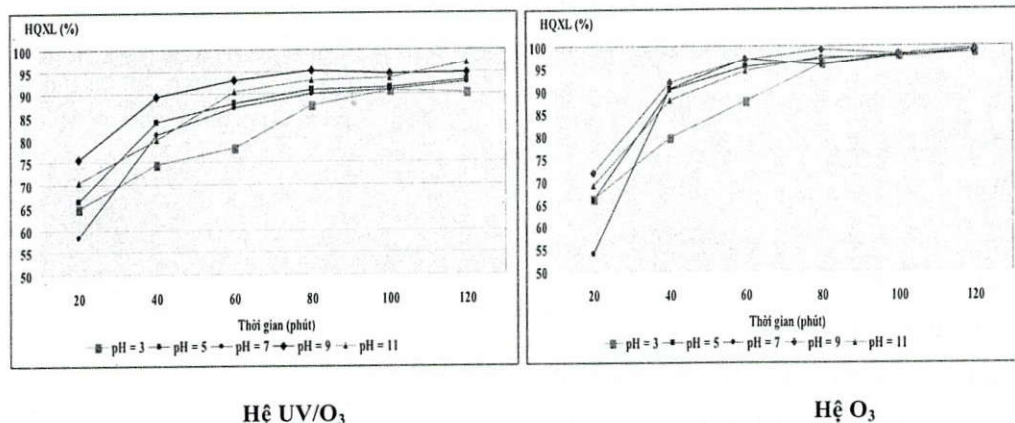
Hàm lượng  $\text{O}_3$  phân tích theo "Guideline for Measurement of Ozone Concentration in the process Gas from an Ozone Generator".

Độ màu được xác định bằng phương pháp so màu trên máy so màu Spectrophotometer DR2700.

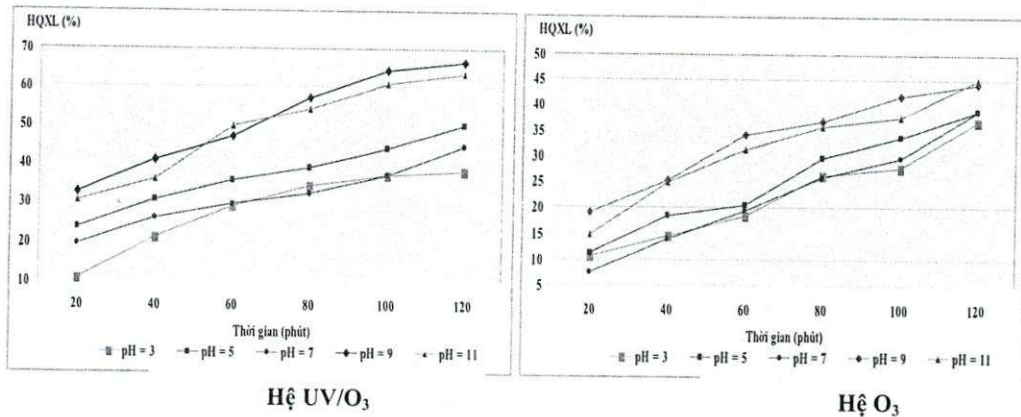
## 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả của quá trình oxy hóa trên hai hệ  $\text{O}_3$  và  $\text{UV}/\text{O}_3$  được trình bày ở đồ thị 2; 3.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý màu



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD

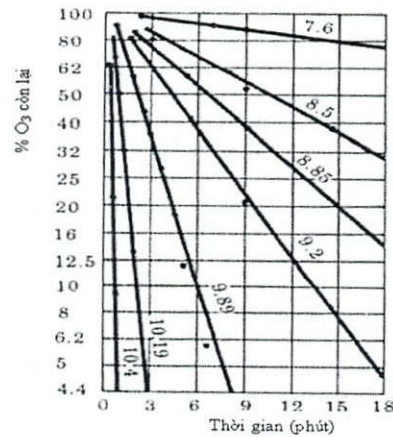
Cả hai hệ UV/O<sub>3</sub> và đều có khả năng xử lý độ màu và COD ở các khoảng pH từ 3 – 11.

Với thời gian lưu nước trong vòng 20 phút đầu, hiệu quả xử lý màu cao (có thể lên đến 70%). Sau đó, hiệu quả xử lý giảm dần, từ 100 – 120 phút thì gần như đạt giá trị ổn định; khoảng 90% đối với hệ UV/O<sub>3</sub> và 98% đối với hệ O<sub>3</sub>. Hiệu quả xử lý COD tăng đều ở cả hai hệ. Tuy nhiên, khả năng xử lý của hệ UV/O<sub>3</sub> tốt hơn hệ O<sub>3</sub>, đạt 10% sau 20 phút đầu, và lên đến 66% sau 120 phút; so với hệ O<sub>3</sub>, chỉ đạt 45% sau 120 phút.

Ở các pH khác nhau, biến thiên độ màu thể hiện khá rõ rệt, còn chênh lệch hiệu quả xử lý COD thì không nhiều. Nhìn chung, khả năng xử lý màu của hệ O<sub>3</sub> tốt hơn hệ UV/O<sub>3</sub> nhưng khả năng xử lý COD của hệ UV/O<sub>3</sub> lại tốt hơn. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu đã cho thấy rõ pH tối ưu của quá trình xử lý màu và COD cho cả 2 hệ oxy hóa là 9.

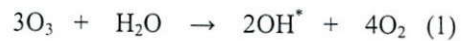
Theo thực nghiệm, trong hệ oxy hóa O<sub>3</sub>, thời gian bán phân hủy của O<sub>3</sub> thay đổi từ vài phút đến vài giờ và độ bền của O<sub>3</sub> trong nước phụ thuộc nhiều vào pH [18]. Trong môi

trường kiềm ozone dễ bị phân hủy hơn trong môi trường axit.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến sự phân hủy ozone

Ở pH thấp, chất hữu cơ trong nước sẽ bị oxy hóa trực tiếp bằng phân tử ozone; ở pH > 8,5; ngoài O<sub>3</sub>, các chất bản còn bị oxy hóa bằng tác nhân hydroxyl \*OH tạo ra từ quá trình phân hủy ozone theo phản ứng (1):

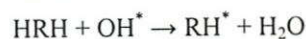
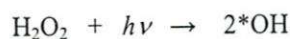
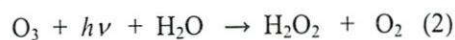


Tốc độ phản ứng của các gốc OH\* trong nước lớn hơn gấp 10<sup>6</sup> - 10<sup>9</sup> lần tốc độ phản ứng của phân tử ozone [18].

Đối với hệ UV/O<sub>3</sub> thì sự quang phân của UV sẽ tạo thành H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sau đó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lại bị quang

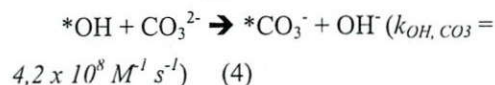
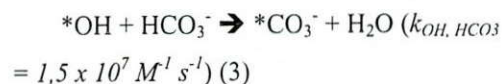


phân tiếp tục tạo thành gốc OH\* theo các phản ứng:



Nhờ hệ số hấp thụ phân tử của  $O_3$  ở bước sóng 254 nm khá cao,  $3.300M^{-1}cm^{-1}$ , nên sự quang phân của  $O_3$  trong nước dưới ánh sáng tử ngoại không bị hạn chế [7].

Mặt khác, ở pH từ 10 – 11 ion cacbonat chiếm ưu thế (ở pH trung tính, tỉ số cacbonat/bicacbonat là 0,00047, trong khi ở pH = 10, tỉ số này là 0,47) sẽ làm giảm tốc độ phản ứng chung của quá trình UV oxy hóa theo cơ chế phản ứng với gốc \*OH tạo thành các gốc ion cacbonat  $*CO_3^-$  theo các phản ứng:



Hằng số tốc độ phản ứng giữa ion cacbonat và gốc hydroxyl rất lớn so với ion bicacbonat nên các nghiên cứu ở pH < 10,3 thường có hiệu quả.

Tại giá trị pH = 9, hiệu quả xử lý độ màu, COD sau 120 phút của hai hệ oxy hóa là: 99,6%; 66,3% (đối với hệ UV/ $O_3$ ) và 96,7%, 44,3% (đối với hệ  $O_3$ ).

Chọn pH = 9 là giá trị tối ưu để tiến hành thí nghiệm 2 – nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ  $O_3$  đến hiệu quả xử lý.

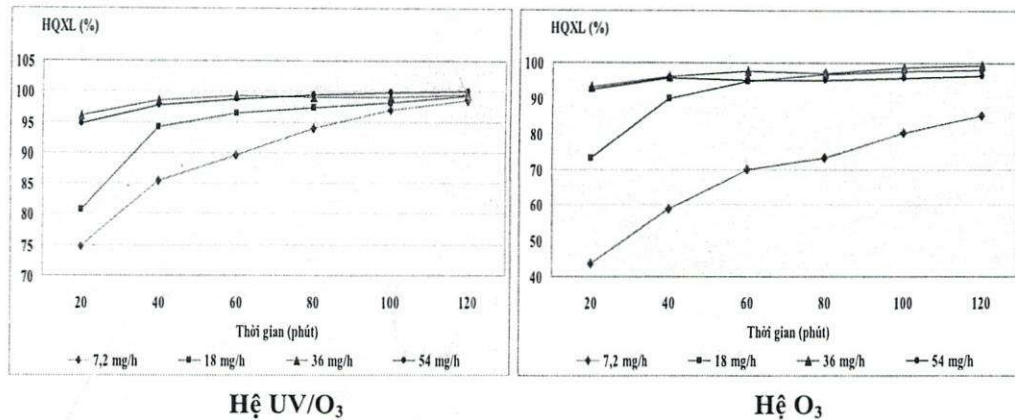
### 3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $O_3$

Kết quả nghiên cứu cho thấy khi tăng liều lượng  $O_3$  sử dụng thì hiệu quả xử lý COD và độ màu tăng. Tuy nhiên đến một giới hạn nhất định việc tăng hàm lượng  $O_3$  không tăng hiệu quả xử lý vì khi đó hiệu suất sử dụng  $O_3$  thấp (76,09% và 75,69%).

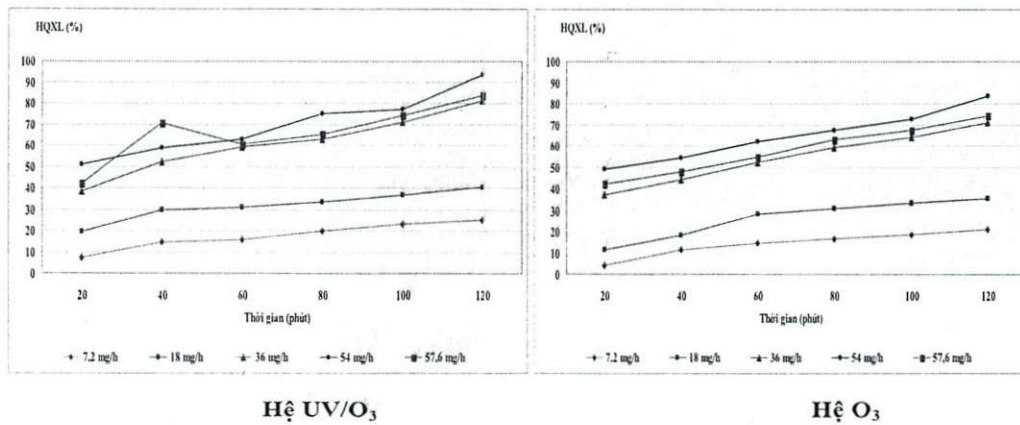
Cụ thể khi tăng hàm lượng  $O_3$  tham gia phản ứng từ 7,2 mg/h lên 18 mg/h; 36 mg/h; 54 mg/h thì hiệu quả xử lý COD sau 120 phút cũng tăng từ 21,1% lên 35,6%; 70,9%; 83,7%; đối với xử lý bằng  $O_3$  và 25,3%; 40,2%; 81,4%; 93,5% đối với quá trình xử lý bằng UV/ $O_3$ . Nhưng khi tiếp tục tăng hàm lượng  $O_3$  lên 57,6 mg/h thì hiệu quả xử lý có khuynh hướng giảm ở cả hai hệ.

Với hàm lượng  $O_3$  sử dụng là 54 mg/h, hiệu suất sử dụng ở hệ UV/ $O_3$  và  $O_3$  là 89,58% và 89,39%.

Kết quả khảo sát hiệu suất sử dụng  $O_3$  được trình bày ở bảng 2.



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng O<sub>3</sub> đến hiệu quả xử lý màu



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng O<sub>3</sub> đến hiệu quả xử lý COD

Bảng 2. Hàm lượng Ozone sử dụng

	O <sub>3</sub> (m <sup>3</sup> /h)	O <sub>3</sub> (mg/h)	O <sub>3</sub> ban đầu (mg)	O <sub>3</sub> phản ứng (mg)	HS sử dụng O <sub>3</sub> (%)
UV/O <sub>3</sub>	0,04	7,2	14,4	12,90	89,58
	0,1	18	36	31,98	88,83
	0,2	36	72	64,5	89,58
	0,3	54	108	96,9	89,72
	0,32	57,6	115,2	87,66	76,09
O <sub>3</sub>	0,04	7,2	14,4	13,08	90,83
	0,1	18	36	32,10	89,17
	0,2	36	72	63,36	88,00
	0,3	54	108	96,54	89,39
	0,32	57,6	115,2	87,42	75,69

**3.3. Nghiên cứu xác định các thông số tối ưu bằng phần mềm Modde 5.0**

Để xác định điều kiện tối ưu cho hệ oxy hóa nâng cao xử lý nước thải cồn, tiến hành thí nghiệm với mô hình bậc hai thực nghiệm yếu tố toàn phần ( $2^3$ ) có tâm theo phương án quay bậc 2 của Box và Hunter, nhân là thực nghiệm yếu tố toàn phần  $2^3$ , 4 thí nghiệm ở 4 điểm sao với cánh tay đòn sao  $\alpha = 1,412$  và 5 thí nghiệm ở tâm với các yếu tố được khảo sát là hàm lượng  $O_3$  và pH. Hàm mục tiêu được chọn là hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD. Qua đó, phương trình hồi quy có dạng:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2$$

Trong đó:

-  $x_1, x_2$  lần lượt là các biến số mã hóa của các biến tự nhiên  $Z_1$  (giá trị pH),  $Z_2$  (hàm lượng  $O_3$ ).

- Hàm mục tiêu:  $y_{COD}$  – Hiệu quả xử lý COD;  $y_{màu}$  – Hiệu quả xử lý màu

Từ kết quả nghiên cứu, đưa ra các mức tiến hành thí nghiệm

**Bảng 3.** Ký hiệu và các mức của biến độc lập

	Biến độc lập	Ký hiệu	Mức dưới (-1)	Mức cơ sở (0)	Mức trên (+1)
UV/ $O_3$	Giá trị pH	$Z_1$	9	10	11
	Hàm lượng $O_3$ (mg/h)	$Z_2$	36	45	54
$O_3$	Giá trị pH	$Z_1$	9	10	11
	Hàm lượng $O_3$ (mg/h)	$Z_2$	36	45	54

Sử dụng phần mềm Modde 5.0 để bố trí và tính toán phương trình hồi quy cấp 2

➤ **Hệ UV/ $O_3$**

**Bảng 4.** Kết quả và ma trận quy hoạch thực nghiệm của hệ UV/ $O_3$

Nội dung phương án	STT	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_{12}$	$x_1^2$	$x_2^2$	$y_{COD}$	$y_{màu}$
Phương án TYT $2^3$	1	+	+	+	+	+	+	74,35	99,07
	2	+	-	+	-	+	+	92,15	99,7
	3	+	+	-	-	+	+	76,95	96,9
	4	+	-	-	+	+	+	71,98	96,01
Các điểm sao (*)	5	+	+1,412	0	0	2	0	68,89	98,61
	6	+	-1,412	0	0	2	0	72,95	97,74
	7	+	0	+1,412	0	0	2	90,85	99,68
	8	+	0	-1,412	0	0	2	79,26	95,6
Điểm 0	9	+	0	0	0	0	0	88,89	97,43



Nội dung phương án	STT	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>12</sub>	x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	y <sub>COD</sub>	y <sub>màu</sub>
	10	+	0	0	0	0	0	89,1	97,4
	11	+	0	0	0	0	0	87,56	97,2
	12	+	0	0	0	0	0	87,96	97,45
	13	+	0	0	0	0	0	88,94	97,5

Ta thu được phương trình hồi quy sau:

$$\hat{y}_{COD} = 88,49 - 2,322x_1 + 4,245x_2 - 5,693x_1x_2 - 8,57x_1^2 - 1,5x_2^2 \text{ (với độ tin cậy } R^2 = 0,988 \text{ và độ tương thích của mô hình } Q^2 = 0,929)$$

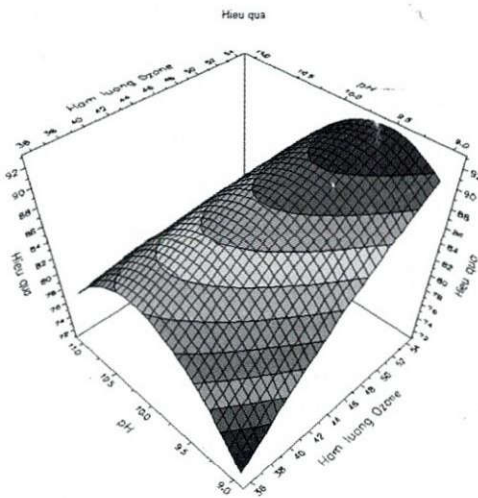
$$\hat{y}_{màu} = 97,4 + 0,186x_1 + 1,454x_2 - 0,38x_1x_2 + 0,393x_1^2 \text{ (với độ tin cậy } R^2 =$$

0,991 và độ tương thích của mô hình  $Q^2 = 0,951)$

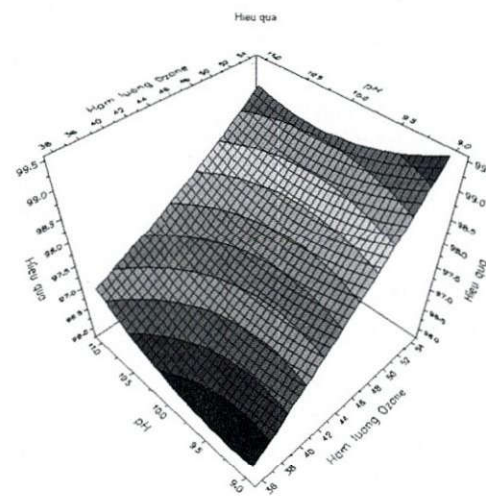
Khoảng pH và hàm lượng O<sub>3</sub> thích hợp:

- Hiệu quả xử lý COD: pH = 9,53; hàm lượng O<sub>3</sub> = 54 mg/h với y<sub>COD</sub> = 93,1%.

- Hiệu quả xử lý màu: pH = 9; hàm lượng O<sub>3</sub> = 54 mg/h với y<sub>COD</sub> = 99,56%.



**Hình 7.** Mặt đáp ứng ảnh hưởng của giá trị pH và hàm lượng O<sub>3</sub> đến hiệu quả xử lý COD của hệ UV/O<sub>3</sub>



**Hình 8.** Mặt đáp ứng ảnh hưởng của giá trị pH và hàm lượng O<sub>3</sub> đến hiệu quả xử lý màu của hệ UV/O<sub>3</sub>

**Bảng 5.** Kết quả và ma trận quy hoạch thực nghiệm của hệ O<sub>3</sub>

Nội dung phương án	STT	x <sub>0</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>12</sub>	x <sub>1</sub> <sup>2</sup>	x <sub>2</sub> <sup>2</sup>	y <sub>COD</sub>	y <sub>màu</sub>
Phương án TYT 2 <sup>3</sup>	1	+	+	+	+	+	+	75,63	97,23
	2	+	-	+	-	+	+	87,71	98,53
	3	+	+	-	-	+	+	73,85	95,36

Nội dung phương án	STT	$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_{12}$	$x_1^2$	$x_2^2$	$y_{COD}$	$y_{màu}$
	4	+	-	-	+	+	+	74,56	92,27
Các điểm sao (*)	5	+	+1,412	0	0	2	0	73,52	96,63
	6	+	-1,412	0	0	2	0	78,56	95,28
	7	+	0	+1,412	0	0	2	83,85	97,44
	8	+	0	-1,412	0	0	2	73,46	92,71
Điểm 0	9	+	0	0	0	0	0	81,05	94,18
	10	+	0	0	0	0	0	80,89	93,85
	11	+	0	0	0	0	0	80,78	93,91
	12	+	0	0	0	0	0	81,67	94,22
	13	+	0	0	0	0	0	81,89	94,15

$\otimes y_{COD} = 81,3 - 2,49x_1 + 3,703x_2 - 2,843x_1x_2 - 2,461x_1^2 - 1,153x_2^2$  (với độ tin cậy  $R^2 = 0,98$  và độ tương thích của mô hình  $Q^2 = 0,86$ )

$\otimes y_{màu} = 94,1 + 0,462x_1 + 1,853x_2 - 1,1x_1x_2 + 1,03x_1^2 + 0,59x_2^2$  (với độ tin cậy  $R^2 = 0,986$  và độ tương thích của mô hình  $Q^2 = 0,917$ )

Khoảng pH và hàm lượng  $O_3$  thích hợp:

- Hiệu quả xử lý COD: pH = 9; hàm lượng  $O_3 = 54$  mg/h với  $y_{COD} = 86,7\%$
- Hiệu quả xử lý độ màu: pH = 9; hàm lượng  $O_3 = 54$  mg/h với  $y_{COD} = 98,17\%$ .

Nhìn chung, giá trị tính toán và thực tế khá tương thích.

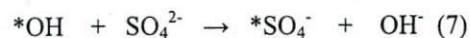
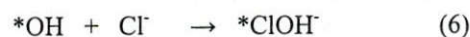
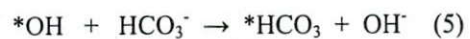
### 3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của các Anion

Kết quả nghiên cứu cho thấy sự hiện diện của các anion  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$  và  $SO_4^{2-}$  (0,5 mmol/l)

trong nước thải làm giảm đáng kể hiệu quả xử lý COD trên cả 2 hệ oxy hóa UV/ $O_3$  và  $O_3$ .

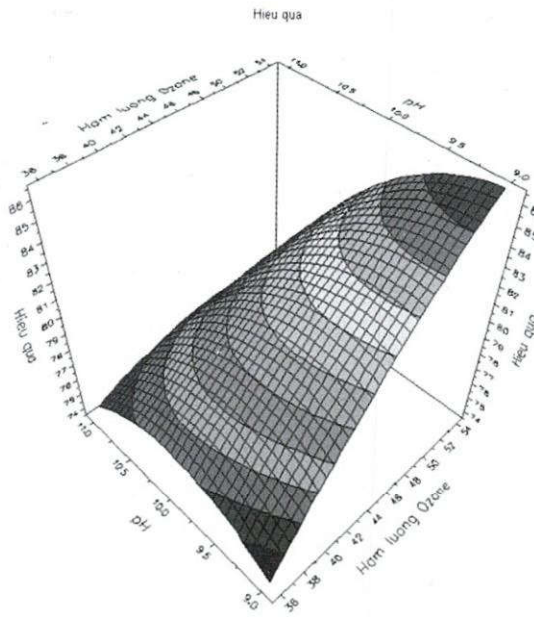
Trong đó, hiệu suất xử lý sẽ giảm mạnh hơn khi có mặt của các ion  $Cl^-$  và  $HCO_3^-$ , còn đối với ion  $SO_4^{2-}$  thì ảnh hưởng không nhiều [7]. Cụ thể, hiệu suất xử lý COD chỉ còn 60,6%; 45% và 38,8% (đối với hệ UV/ $O_3$ ) và 46,6%; 32,6% và 36,4% (đối với hệ  $O_3$ ) tương ứng khi nước thải chứa ion  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$  và  $Cl^-$ ; so với khi không có ion là 81,88% và 55,94%.

Sự hiện diện của các anion vô cơ làm giảm hiệu quả của quá trình oxy hóa nâng cao do chúng tìm diệt các gốc  $OH^*$  ra theo cơ chế phản ứng [15]:

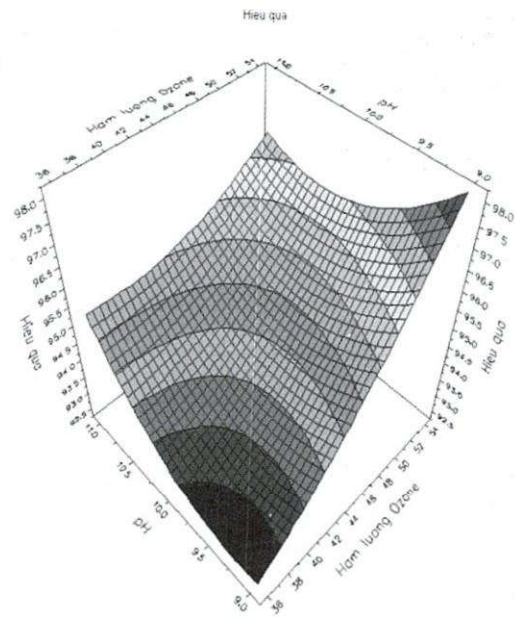


Các gốc  $OH^*$  mất khả năng tiến hành phản ứng oxy hóa hoặc tạo thành những phức chất không hoạt động.

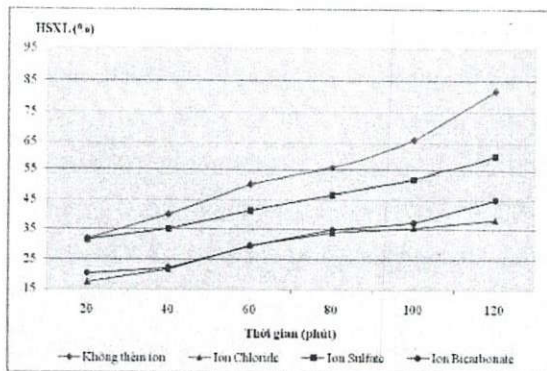




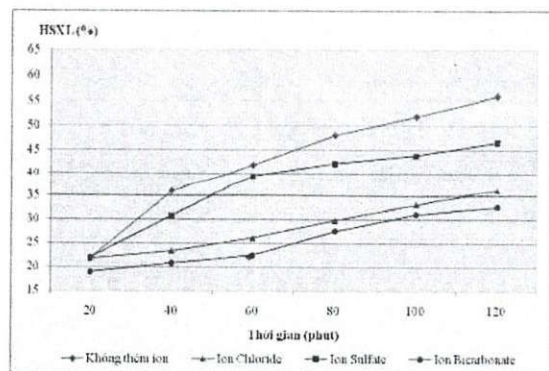
Hình 9. Mặt đáp ứng ảnh hưởng của giá trị pH và hàm lượng O<sub>3</sub> đến hiệu quả xử lý COD của hệ O<sub>3</sub>



Hình 10. Mặt đáp ứng ảnh hưởng của giá trị pH và hàm lượng O<sub>3</sub> đến hiệu quả xử lý màu của hệ O<sub>3</sub>



Hệ UV/O<sub>3</sub>



Hệ O<sub>3</sub>

Hình 11. Ảnh hưởng của các anion đến hiệu quả xử lý COD

#### 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kỹ thuật oxy hóa nâng cao UV/O<sub>3</sub> có khả năng xử lý màu và COD khó phân hủy của nước thải công nghiệp từ mật rỉ. Kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu quả xử lý của hệ UV/O<sub>3</sub> tốt hơn so với hệ O<sub>3</sub>.

Ở điều kiện tối ưu, hiệu quả xử lý độ màu và COD tương ứng lên đến 100% và 93,5%;

nước thải sau xử lý đạt QCVN 24:2009 (cột A). Điều này cho thấy, sử dụng hệ oxy hóa nâng cao UV/O<sub>3</sub> để xử lý nước thải công nghiệp là thích hợp và hiệu quả cao.

Ngoài các ảnh hưởng chính như pH, hàm lượng O<sub>3</sub> thì sự hiện diện của các anion như SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> và Cl<sup>-</sup> trong nước thải cũng làm giảm hiệu quả của quá trình oxy hóa bậc cao.



Đây là các anion rất thường gặp trong nước và nước thải, do đó cần phải có biện pháp khử hoặc làm giảm nồng độ của các ion này xuống mức thấp nhất trước khi sử dụng quá trình oxy hóa nâng cao nhằm đảm bảo khả năng oxy hóa của quá trình.

**Kiến nghị:** Cần tiếp tục nghiên cứu trên một số hệ oxy hóa bậc cao khác như UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hệ Fenton nhằm tìm ra phương pháp hiệu quả để xử lý nước thải cồn rượu với chi phí thấp nhất.

## TREATMENT OF WASTEWATER FROM MOLASSES-BASED ALCOHOL DISTILLERIES BY UV/O<sub>3</sub> OXIDATION PROCESS

Nguyen Van Phuoc<sup>(1)</sup>, Nguyen Van Dzung<sup>(2)</sup>, Nguyen Thi Thanh Phuong<sup>(1)</sup>, Le Quoc Thang<sup>(3)</sup>

(1) Institute of Environment and Resources, VNU – HCM

(2) Institute of Chemical Technologies, Vietnam Academy of Science and Technology

(3) Research and Development Centre for Petroleum Safety and Environment, Vietnam Petroleum Institute

**ABSTRACT:** *The treatment of wastewater from molasses – based alcohol distilleries in Viet Nam is still an unmanageable problem. This kind of wastewater contains high organic components which is difficult to biodegradation.*

*Survey results on molasses – based alcohol distilleries waste water after biological treatment determined that the composition of wastewater also contains a considerable amount of organic compounds with high COD about 1300 - 1800 mg/L. Research results on wastewater after biodegradation in laboratory conditions by using advanced oxidation technologies demonstrated that the UV/ozone oxidation system is more efficient than the Ozone system UV OZONE in which the COD and colour treatment efficiency is higher from 4,2 – 22%. By using modeling method with the 5.0 software mode, this study determined the optimal reaction conditions for the model UV / ozone: pH = 9, O<sub>3</sub> concentration = 54 mg/h; UV power = 8W/h. The treatment efficiency can reach 100% and 93% of colour and COD respectively after 120 minutes.*

*The study also demonstrated that the presence of anions such as Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> had a significant impact on the efficiency of the oxidation process.*

**Keywords:** *Advanced Oxidation Processes (AOPs), photochemical, UV/O<sub>3</sub>, ozone*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Báo cáo giám sát môi trường Công ty cồn Thái Hưng, (2010).
- [2]. Đào Sỹ Đức, Vũ Thị Mai, Đoàn Thị Phương Lan, Nghiên cứu Xử lý màu của nước thải giấy bằng phản ứng Fenton, Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ, ĐHQG-HCM, số 05-2009, Tập 12 (2009).
- [3]. La Thị Thái Hà, Lương Thành Nhơn, Nghiên cứu xây dựng mô hình Oxy hóa hóa học ( $H_2O_2$ ) kết hợp với bức xạ tử ngoại (UV) dùng để xử lý nước thải chứa thuốc bảo vệ thực vật tại thành phố Hồ Chí Minh, Viện Môi trường và Tài nguyên, 2007.
- [4]. Ngô Chính Quân, Nghiên cứu xử lý nước thải bằng Ozone, Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga – Chi nhánh phía Nam.
- [5]. Nguyễn Văn Dũng, Nghiên cứu xử lý thành phần thuốc nhuộm Azo trong môi trường nước bằng Quá trình Quang xúc tác trên  $TiO_2$  hoạt hóa, Viện Môi trường và Tài nguyên, (2004).
- [6]. Nguyễn Văn Phước, Võ Chí Cường, Nghiên cứu nâng cao hiệu quả xử lý COD khó phân hủy trong nước rác bằng phản ứng fenton, Tạp chí phát triển khoa học và công nghệ, ĐHQG-HCM (2007).
- [7]. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung, Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải – Cơ sở khoa học và ứng dụng, Nhà Xuất bản Khoa học và Kỹ thuật (2006).
- [8]. Trương Quý Tùng, Lê Văn Tuấn, Nguyễn Thị Khánh Tuyền, Phạm Khắc Liệu, Xử lý nước rỉ rác bằng tác nhân UV – Fenton trong thiết bị gián đoạn, Tạp chí Khoa học, Đại học Huế, Số 53, (2009).
- [9]. A.Mokrini, D. Oussi, S. Esplugas, Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ ozone/hydrogen peroxide, Water Sci. Technol., vol 35, pp 95-102, (1997).
- [10]. Asmae Mokrini, Driss Oussi, Esther Chamarro, Santiago Esplugas, Photooxidation of phenol in aqueous solution, 17th IUPAC Symposium on Photochemistry, (1998).
- [11]. B.W. Liu, et al., Evaluation of Selected Operational Parameters for the Decolorization of Dye-Finishing Wastewater Using UV/Ozone, Science & Engineering, Vol.26, pp 239-245, (2004).
- [12]. E. E. Chang; P. C. Chiang; and I. Shu Li, Reduction of Low-MW Model Compounds by Ozonation and  $O_3/UV$  Processes, Practice Periodical of hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management, Vol 11, pp 20 – 27, (2007).
- [13]. Ikehata and Gamal El-Din, Degradation of Recalcitrant Surfactants in Wastewater by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, Ozone Science & Engineering, Vol 26 pp327-343, (2004).
- [14]. I\_s\_1 Akmehmet Balcio\_Glu, Merih Otker, Pre-Treatment of Antibiotic Formulation Wastewater by  $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,

- and  $O_3/UV$  Processes, *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, pp 325 – 331, (2004).
- [15]. Kang Chun-li, Tang Xiao-jian, Jiao Xinqian, Guo Ping, Quan Fu-min and Lin Xue-yu, *Degradation of Furfural by  $UV/O_3$  Technology*, College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130021, P. R. China (2009).
- [16]. Ku et al., *Decomposition of Phenols in Aqueous Solution by a  $UV/O_3$  Process*, *Ozone Science & Engineering* Vol. 18, (1996).
- [17]. Lai et al., *Oxidation of simazine: ozone, ultraviolet and combine ozone /ultraviolet oxidation*, *Water Environ. Res.*, pp 340 – 346, (1995).
- [18]. Rein Munter, *Advanced oxidation processes – Current status and prospects*, *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, pp59–80, (2001)
- [19]. Shu et al, *Photooxidative degradation of azo dyes in water using hydrogen peroxide and UV radiation*, *Proceedings 26<sup>th</sup> Mid – Atlantic Industrial Waste Conference*. University of Delaware, Newark, pp- 186 – 193, (1994).