

Xử lý dịch đen bằng phản ứng Fenton kết hợp với bùn hoạt tính

Đào Sỹ Đức^{1,*}, Trịnh Thị Phương²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam

²Khoa Công nghệ Sinh học, Viện Đại học Mở Hà Nội, Tạ Quang Bửu, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 09 tháng 9 năm 2008

Tóm tắt. Trong công trình này, kỹ thuật bùn hoạt tính đã được sử dụng để khảo sát khả năng xử lý dịch đen sau khi đã được xử lý bởi kỹ thuật oxy hóa tiên tiến (tăng cường) với phản ứng Fenton. Nghiên cứu tập trung khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ, hàm lượng chất hữu cơ tới hiệu quả xử lý. Hằng số tốc độ của quá trình phân hủy các chất hữu cơ trong dịch đen bằng kỹ thuật bùn hoạt tính cũng đã được xác định. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, kỹ thuật oxy hóa tiên tiến kết hợp với bùn hoạt tính là phù hợp để xử lý dịch đen. Các điều kiện tối ưu về nhiệt độ, hàm lượng hữu cơ, thời gian lưu đã được chỉ ra tương ứng là 30°C, 1500 mgO₂L⁻¹ và 30 giờ. Ở điều kiện đó, hiệu suất xử lý COD đạt xấp xỉ 67% với hằng số tốc độ 0.005 L/(g MLSS.h).

Từ khóa: Bùn hoạt tính, dịch đen, kỹ thuật oxy hóa tiên tiến (tăng cường), phản ứng Fenton.

1. Mở đầu

Công nghiệp sản xuất bột giấy và giấy sử dụng một lượng nước cực kỳ lớn trong quá trình sản xuất, có thể lên tới hàng trăm m³/tấn sản phẩm; và tạo ra một lượng nước thải tương đương [1,2]. Dịch đen là nguồn thải sinh ra trong công đoạn nấu và rửa bột giấy; được đặc trưng bởi hàm lượng cao các chất rắn lơ lửng (TSS), các hợp chất vô cơ và hữu cơ (COD cao). Tuy nhiên, tỷ lệ BOD/COD trong dịch đen rất thấp, chỉ xấp xỉ 0.02 - 0.07 [3], lại chứa nhiều lignin và các dẫn xuất nên dịch đen rất tối màu, khó phân hủy sinh học [1,3], có thể ngăn cản quá trình quang hợp, gây ô nhiễm môi trường một cách nặng nề, phá hủy đời sống của các loài thủy sinh [3]. Đáng lo ngại hơn, các

thành phần hữu cơ trong dịch đen rất dễ phản ứng với clo hoặc các hợp chất clo (trong nước thải tẩy trắng) tạo thành các hợp chất cơ clo độc hại, có khả năng gây ung thư cao, điển hình như tri-, tetracloroguaiacol; di-, tri-, tetra- và pentaclorophenol [4-9]; các polyclodibenzo-p-dioxin và polyclodibenzo-p-furan [6,8-10]. Xử lý nước thải từ ngành công nghiệp bột giấy và giấy ở các quốc gia nhiệt đới, đang phát triển như Việt Nam là vấn đề rất cấp thiết.

Khi sử dụng axit sunfuric hạ pH của dịch đen xuống xấp xỉ 3, phần lớn lignin được tách ra, COD và màu giảm rõ rệt [1,7], nhưng vẫn còn khá cao, chưa đáp ứng được các tiêu chuẩn để thải ra môi trường [1]. Ở những điều kiện sau khi tiền xử lý bằng axit, áp dụng kỹ thuật oxy hóa tăng cường có thể giải quyết gần như trọn vẹn vấn đề màu, nhưng COD còn xấp xỉ 1000 mg/L, với tỷ số BOD/COD xấp xỉ 0.5

* Tác giả liên hệ, ĐT: 84-4-38261855.

E-mail: ducds@vnu.edu.vn

[11]. Quá trình oxy hóa tăng cường chuyển những hợp chất hữu cơ có cấu trúc công kênh, phức tạp, khó phân hủy sinh học thành những hợp chất có cấu trúc đơn giản hơn, dễ phân hủy sinh học hơn [6-8,10] nên việc áp dụng kỹ thuật vi sinh để xử lý nguồn thải sau quá trình oxy hóa là hoàn toàn hợp lý về mặt kỹ thuật [8,12,13].

Trong công trình khoa học này, ảnh hưởng của nhiệt độ, hàm lượng hữu cơ và thời gian xử lý tới hiệu suất xử lý dịch đen (đã qua tiền xử lý bằng phản ứng Fenton) bởi kỹ thuật sinh học sử dụng bùn hoạt tính đã được nghiên cứu, khảo sát. Một số thông số động học cũng đã được tính toán, các vi sinh vật tham gia quá trình xử lý bước đầu được phân lập và xác định.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu

Nước thải sử dụng trong nghiên cứu có các đặc tính được trình bày trên bảng 1 là dịch đen (được lấy tại Phân xưởng Bột, Công ty giấy Việt Trì) sau khi đã được xử lý bằng sự kết hợp của kỹ thuật keo tụ bằng axit sunfuric, C508 và kỹ thuật oxy hóa tăng cường sử dụng phản ứng Fenton.

Bảng 1. Đặc tính của nước thải sử dụng trong nghiên cứu

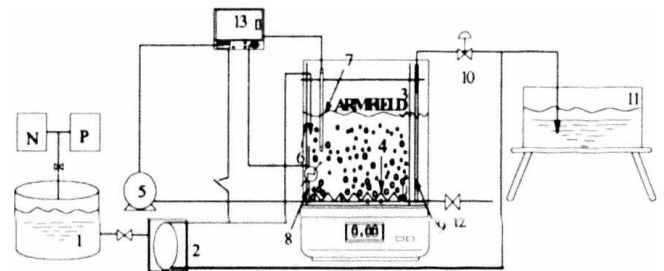
STT	Thông số	Giá trị
1	pH	7-8
2	COD, mg/L	1025
3	BOD, mg/L	625

Dinh dưỡng nitơ được sử dụng dưới dạng phân ure dùng trong nông nghiệp; dinh dưỡng photpho được sử dụng với dạng muối kali dihydro photphat công nghiệp.

2.2. Quy trình thực nghiệm

Quá trình nghiên cứu được thực hiện trên thiết bị Aerobic reactor W11 của hãng Armfield, Vương quốc Anh (hình 1).

Nước thải đã qua tiền xử lý bằng kỹ thuật oxy hóa tăng cường với phản ứng Fenton được trung hòa và chứa trong bể (1), giá trị MLSS trong bể xấp xỉ 2700 mg/L. Tại đây, nước thải được bổ sung dinh dưỡng nitơ và photpho sao cho tỷ lệ COD : N : P xấp xỉ 100 : 3 : 1 [14]. Nước thải từ bể (1) được bơm sang thiết bị xử lý trung tâm (3) nhờ bơm (2). Các vi sinh vật trong thiết bị trung tâm (3) được duy trì trong điều kiện hiếu khí nhờ bộ phận khuếch tán (4) và bơm sục khí (5). pH và nhiệt độ được theo dõi, điều chỉnh nhờ pH meter (7) và bộ phận gia nhiệt (8). Nước thải sau khi được xử lý sẽ được đưa sang thiết bị chứa nước đã xử lý (11) nhờ ống tràn (9) hoạt động theo nguyên tắc bình thông nhau. Chất lượng của nước sau xử lý được phân tích tại vị trí van (10). Khi cần, sinh khối có thể được lấy ra nhờ van (12). Hoạt động của toàn bộ hệ thống được điều khiển bởi bộ điều khiển trung tâm (13).



Hình 1. Sơ đồ thiết bị sử dụng trong nghiên cứu.

COD, MLSS, pH được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn [15].

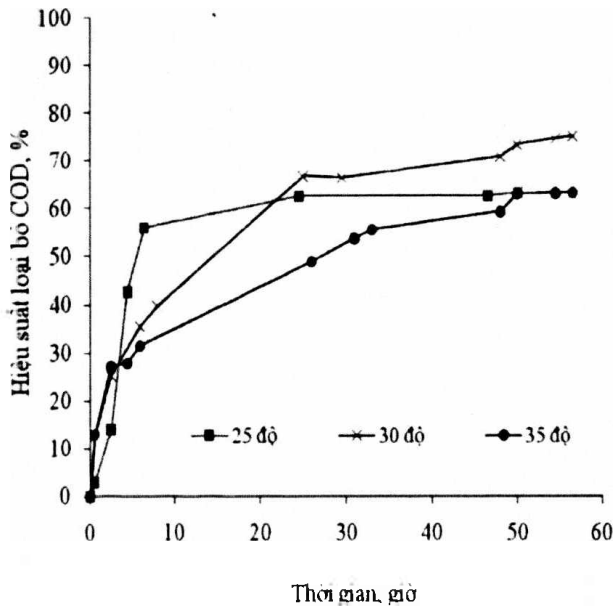
Các vi sinh vật được phân loại theo đặc điểm hình thái với các phương pháp truyền thống.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả xử lý dịch đen bằng kỹ thuật bùn hoạt tính được tiến hành với ba giá trị nhiệt độ 25°C, 30°C và 35°C.

Kết quả thực nghiệm trên hình 2 cho thấy sự tương đồng về diễn biến hiệu suất loại bỏ COD ở cả ba giá trị nhiệt độ khảo sát.



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả xử lý dịch đen.

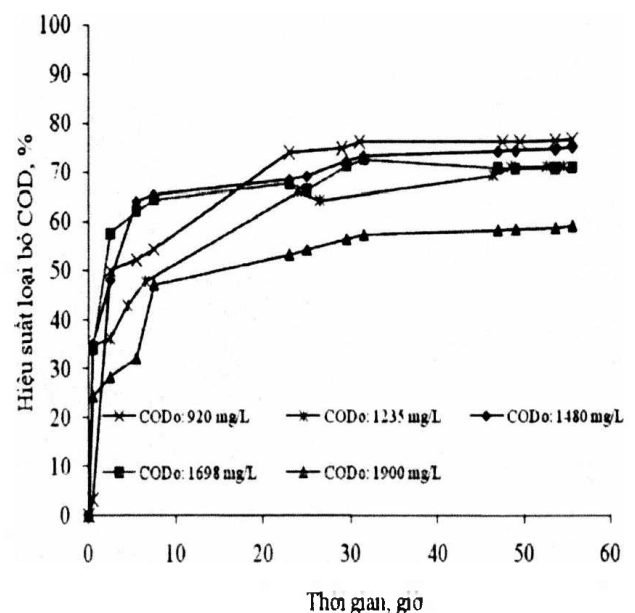
Trong khoảng 5 giờ đầu tiên, hiệu quả xử lý tăng lên khá nhanh, sau đó tăng chậm dần và đạt đến giá trị tương đối ổn định ở thời gian xấp xỉ 30 giờ. Khi nhiệt độ tăng từ 25°C đến 30°C, hiệu quả xử lý có xu hướng tăng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tiếp tục tăng từ 30°C lên 35°C thì hiệu suất lại có xu hướng giảm.

Kết quả nghiên cứu trên cho thấy, ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất loại bỏ COD trong nghiên cứu này cơ bản giống với kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả loại bỏ COD trong trường hợp kỹ thuật bùn hoạt tính được áp dụng độc lập (nước thải không qua xử lý bằng kỹ thuật oxy hóa tăng cường) [16]. Tuy nhiên, dưới điều kiện tiến hành kỹ thuật oxy hóa tăng cường, các hợp chất có cấu trúc tương đối phức tạp, công kênh, khó phân hủy sinh học được chuyển hóa thành những hợp chất trung gian có cấu trúc đơn giản hơn, dễ phân hủy sinh học hơn [4,5] nên hiệu quả xử lý khi đó là cao hơn, quá trình xử lý diễn ra nhanh hơn. Ở trường hợp này, có khoảng

67% COD được loại bỏ trong khoảng thời gian 30 giờ khi đi qua thiết bị xử lý hiếu khí.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng chất hữu cơ

Hàm lượng chất hữu cơ là một trong những thông số ảnh hưởng trực tiếp tới hiệu quả xử lý của kỹ thuật sinh học. Nghiên cứu này được tiến hành ở một số giá trị COD đầu vào khác nhau: 920, 1235, 1480, 1698 và 1900 mg/L.



Hình 3. Ảnh hưởng của COD ban đầu tới hiệu quả xử lý dịch đen.

Kết quả thực nghiệm trên hình 3 cho thấy, ở thời điểm ban đầu, khi giá trị COD đầu vào tăng lên từ 920 mg/L tới 1235 mg/L thì hiệu quả xử lý có xu hướng giảm. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng giá trị COD đầu vào tới 1480 mg/L thì hiệu quả loại bỏ COD lại có xu hướng tăng. Điều này cho thấy các vi sinh vật trong hệ thống xử lý đã thích nghi khá tốt với điều kiện thực nghiệm. Tuy nhiên, những kết quả thực nghiệm tiếp theo đã chỉ ra rằng, giá trị COD ban đầu phù hợp cho việc xử lý bằng bùn hoạt tính là xấp xỉ 1500 mg/L. Ở những giá trị COD ban đầu cao hơn 1500 mg/L, hiệu quả xử lý COD thấp hơn khá nhiều.

3.3. Khảo sát động học, bước đầu phân lập, xác định các vi sinh vật

Cùng với một số đối tượng nước thải khác, như nước thải từ công nghiệp dầu khí, nước thải dệt nhuộm, nước thải sinh hoạt..., sự phân hủy các thành phần hữu cơ trong dịch đen diễn ra theo một quá trình động học bậc nhất [17] và được biểu diễn bằng phương trình:

$$\ln(\text{COD}_t) = \ln(\text{COD}_0) - k\bar{X}t \quad (1)$$

Ở đó, \bar{X} là giá trị trung bình của hàm lượng MLSS ở thời điểm t, $\bar{X} = \frac{\text{MLSS}_0 + \text{MLSS}_t}{2}$; COD_0 và COD_t tương

ứng là giá trị COD ban đầu và giá trị COD ở thời điểm t; k là hằng số tốc độ phân hủy chất hữu cơ.

Theo phương trình (1), để xác định k cần theo dõi sự thay đổi của COD và \bar{X} theo thời gian t.

Kết quả nghiên cứu xác định hằng số tốc độ phân hủy chất hữu cơ bằng vi kỹ thuật bùn hoạt tính ở 30°C thể hiện trên hình 4 cho thấy, giá trị của hằng số k (MLSS) là 0.005 L/(g MLSS.h) với $R^2 = 0.9783$.

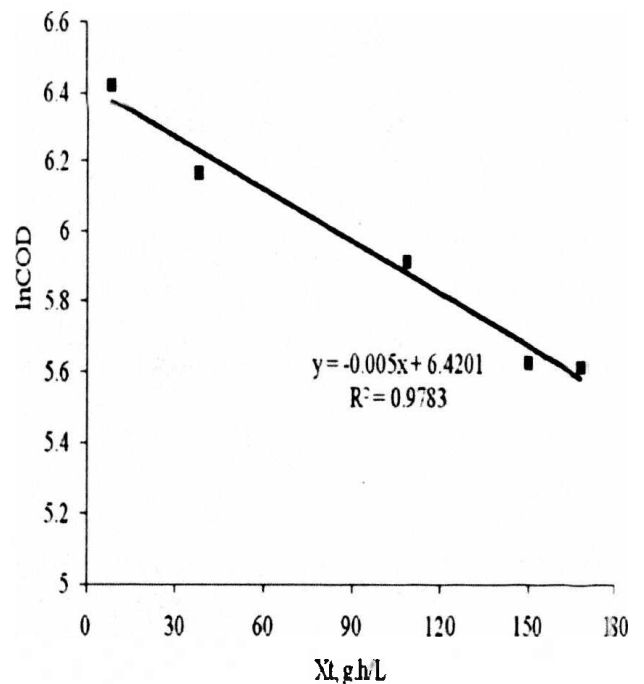
Như vậy, quá trình oxy hóa tăng cường có ảnh hưởng tích cực tới quá trình xử lý sinh học; hằng số tốc độ phân hủy chất hữu cơ đã qua phản ứng Fenton lớn hơn khá nhiều so với trường hợp không qua xử lý bằng phương pháp oxy hóa tăng cường, 0.0018 L/(g MLSS.h) [16].
 Lượng của các hóa chất sử dụng trong quá trình F-AOPs không ảnh hưởng tiêu cực tới hiệu quả xử lý; các vi sinh vật trong hệ thống hoàn toàn không bị ức chế bởi hydro peoxit sau quá trình oxy hóa tăng cường. Kết quả thử sinh lý, sinh hóa của các vi sinh vật được tiến hành tại Viện Vi sinh vật và Công nghệ Sinh học, Đại học Quốc gia Hà Nội đã chứng minh nhận định này (bảng 2, bảng 3).

Kết quả thử sinh lý, sinh hóa bước đầu cũng cho biết, khuẩn lạc thường bám chắc trên bề

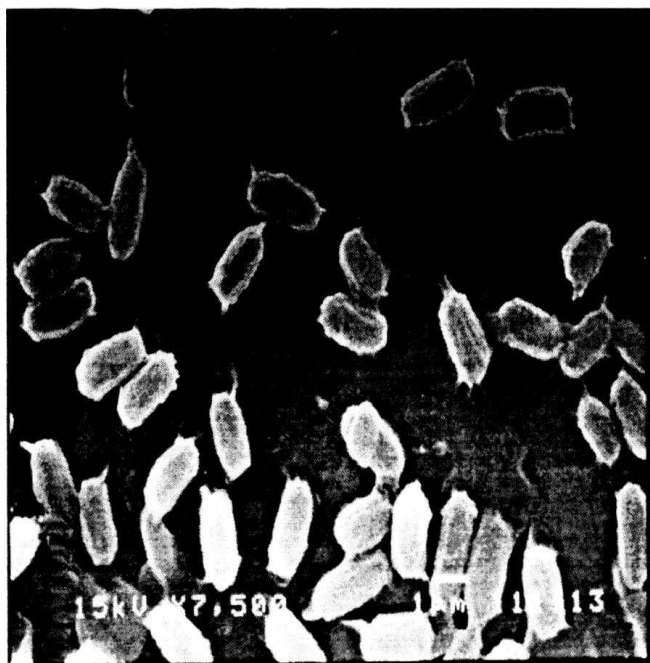
mặt thạch trong quá trình phát triển; có bào tử và thuộc vi khuẩn gram dương, tế bào hình que ngắn và nhỏ; có khả năng đông hóa tốt với tất cả 4 nguồn đường đặc trưng thường dùng cho phân loại vi sinh vật. Ngoài khả năng phân giải xenlulo, các vi sinh vật có khả năng hình thành một số enzym khác như amylaza, pectinaza và xylanaza; có phản ứng xitrat dương tính. Đây cũng là một đặc điểm quan trọng trong phân loại các chủng được nghi ngờ là các chủng thuộc chi *Bacillus*.

Bảng 2. Kết quả phân tích sinh lý, sinh hóa của chủng vi sinh vật

Đặc điểm	Chủng vi sinh vật
Hình thái khuẩn lạc	Khuẩn lạc khô, vô màu hoặc có màu nâu nhạt, ráp, mép cơ thủy, bám chặt vào môi trường thạch
Hình thái tế bào	Tế bào hình que ngắn và nhỏ, có kích thước 1 x 1.4 μm, nối lại thành sợi dài
Nhuộm Gram	+
Sinh bào tử	Bào tử hình ovan, lệch tâm



Hình 4. Kết quả xác định tốc độ phân hủy chất hữu cơ.



Hình 5. Ảnh vi sinh vật được chụp dưới kính hiển vi.

Bảng 3. Đặc tính của chủng vi sinh vật

Đặc điểm	Chủng vi sinh vật
Catalaza	+ ¹
Phản ứng VP (Voges- Proskauer)	+
Sinh axit từ	
D - Glucoza	+
L - arabinosa	+
D - xyloza	+
D - manitol	+
Có phản ứng xitrat	+
Khả năng thủy phân	
Cazein	++
Gelatin	++
Tinh bột	++
Indol	-
DAP-isomer	DL-isomer

4. Kết luận

Kỹ thuật bùn hoạt tính phù hợp để xử lý dịch đen đã đi qua hệ thống tiền xử lý axit và oxy hóa tăng cường. ở những điều kiện phù hợp: nhiệt độ 30°C, COD ban đầu xấp xỉ 1500 mg/L, thời gian xử lý 30 giờ, có khoảng 67% COD được loại bỏ với tốc độ 0.005 L/(g

MLSS.h). Bước đầu, các vi sinh vật tham gia vào quá trình xử lý được xác định thuộc chi *Bacillus*, đây là các vi sinh vật có khả năng ứng dụng trong xử lý nước thải chứa nhiều xenlulo, tinh bột, pectin... như nước thải từ ngành Công nghiệp Giấy.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ của TS. Nguyễn Thị Hoài Hà, Viện Vi sinh vật và Công nghệ Sinh học, Đại học Quốc gia Hà Nội trong quá trình thử sinh lý, sinh hóa của các chủng vi sinh vật; xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ đề tài TN-08-16.

Tài liệu tham khảo

- [1] Đào Sỹ Đức, Cao Thế Hà, Nghiên cứu giảm thiểu ô nhiễm hữu cơ trong dịch đen nhà máy giấy bằng phương pháp keo tụ kết hợp với vi sinh, *Tạp chí Công nghiệp giấy* 01 (2007) 12.
- [2] Đào Sỹ Sành, *Báo cáo tổng quan Công nghiệp Giấy và vấn đề môi trường*, Viện Công nghiệp Giấy và xenlulo, Hà Nội, 1996.
- [3] Angela Claudia Rodrigues, Marcela Boroski, Natalia Sueme Shimada, Juliana Carla Garcia, Jorge Nozaki and Noboru Hioka, Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation-flocculation followed by heterogeneous photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. Vol. 194, Issue 1 (2008) 1.
- [4] J.J. Tana, Sublethal effects of chlorinated phenols and resin acids on rainbow trout (*Salmo gairdneri*), *Water Science Technology*. Vol. 20, (1988) 77.
- [5] Miguel, Fenton and UV-VIS based advanced oxidation processes in wastewater treatment degradation, ineralization and biodegradability enhancement, *PhD Thesis. University of Barcelona, Spain*, 2003.
- [6] S. Verenich, A. Laari, J.Kallas, Wet oxidation of concentrated wastewater of paper mills for water cycle closing, *Water manage*. 20 (2000) 287.

¹ +, ++: Có phản ứng; -: Không phản ứng.

- [7] Vimal Chandra Srivastava, Indra Deo Mall, Indra Mani Mishra, Treatment of pulp and paper mill wastewater with poly aluminium chloride and bagasse fly ash, *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 260 (2005) 17.
- [8] Victor Sarria, Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. *PhD Thesis. Lausanne, EPFL, 2003.*
- [9] William Murray, Pulp and paper: The reduction of toxic effluents, *Science and technology Division, 1994.*
- [10] Virginie Fontanier, Vincent Farines, Joel Albet, Sylvie Baig, Jacques Molinier, Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water research* 40 (2006) 303.
- [11] Đào Sỹ Đức, Trịnh Lê Hùng, Đinh Thị Thu Phương, Nguyễn Thị Hồng, Nghiên cứu xử lý dịch đen bằng phương pháp oxy hóa tăng cường sử dụng phản ứng Fenton, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, tập 13, số 2 (2008) 9.
- [12] Samia M. Helmy, Shadia El Rafie, Montaser Y. Ghaly, Bioremediation post-photo-oxidation and coagulation for black liquor effluent treatment. *Desalination* 158 (2003) 331.
- [13] G. Thompson, J. Swain, M. Kay, Forster, C.F., The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, *Bioresource Technol.* 77(3), (2001) 275.
- [14] Jennifer Peters, *The activated sludge treatment of pulp and paper wastewater*, Master Thesis. McGill University, Canada, 1998.
- [15] APHA, *Standard methods for the examination of water and wastewater* 14th edition. American Public Health Association. Washington, DC., 1995.
- [16] Đào Sỹ Đức, Nguyễn Thị Hoài Hà, Ảnh hưởng của quá trình oxy hóa tăng cường tới hiệu quả xử lý dịch đen bằng kỹ thuật bùn hoạt tính, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý, Sinh học*, 2008 (nhận đăng).
- [17] D. Tom Reynolds, A. Paul Richards, *Unit operations and processes in environmental engineering*, 2nd editon, PWS Publishing Company, 1996.

Treatment of Black liquor using Fenton reaction combined with Activated sludge

Dao Sy Duc¹, Trinh Thi Phuong²

Faculty of Chemistry, College of Science, VNU, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam

Faculty of Biotechnology, Hanoi Open University, Ta Quang Buu, Hanoi, Vietnam

In this study, the biological method using activated sludge was applied in order to remove organic compounds from black liquor (BL) which had been pre-treated by advanced oxidation processes using Fenton reaction (F-AOPs). Batch experiments were carried out to investigate the effects of key operating parameters which were temperature, organic compound levels and residence time on the treatment efficiency. The kinetic rate constant, k_{ap} , for the BL biodegradation was determined. Results indicated that the combined F-AOPs and activated sludge was a suitable technique for treating pulp and paper effluents. The optimized experimental conditions were chosen: 30°C of temperature, 1500 mgO₂L⁻¹ of the initial concentration of COD, 30 hours of residence time. At the optimized conditions, the treatment efficiency (according to COD removal) and the kinetic rate constant for the BL biodegradation were approximately 67% and 0.005 L/(g MLSS.h), respectively.

Keywords: Activated sludge, black liquor, advanced oxidation processes (AOPs), Fenton reaction, pulp and paper industry.