

Xử lý thành phần ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác bằng quá trình Fenton dị thể với tác nhân Fe trên chất mang than hoạt tính (Fe/AC)

- Lê Đức Trung
- Nguyễn Đình Tiến

Viện Môi Trường và Tài Nguyên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 22 tháng 08 năm 2014, nhận đăng ngày 03 tháng 10 năm 2014)

TÓM TẮT

Vật liệu xúc tác với tác nhân Fe trên chất mang than hoạt tính (Fe/AC) được chế tạo thử nghiệm và kiểm tra hoạt tính bằng quá trình oxy hóa Fenton dị thể. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả xử lý, tính ổn định và khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác (Fe/AC) đối với thành phần hữu cơ (COD) khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác bằng quá trình oxy hóa Fenton dị thể. Các phương pháp như: nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và hấp phụ đa phân tử BET được sử dụng để

nghiên cứu cấu trúc và hình thái đặc trưng của vật liệu xúc tác. Quá trình oxy hóa Fenton với xúc tác Fe/AC được đánh giá thông qua hiệu suất loại bỏ COD của nước rỉ rác sau quá trình xử lý sinh (COD = 375 mg/l; BOD₅ ~ 8; pH = 7,62). Kết quả hiệu suất xử lý COD đạt 59 % sau 1,5 giờ phản ứng với hàm lượng vật liệu xúc tác 9 g/l, nồng độ H₂O₂ 1,2 g/l, pH = 8 – 9. Vật liệu xúc tác có thể tái sử dụng đến lần thứ ba, khi đó hiệu suất xử lý đạt được là 40,53 %.

Từ khóa: Fenton dị thể, than hoạt tính, nước rỉ rác, hữu cơ khó phân hủy sinh học.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước rỉ từ các bãi chôn lấp chất thải rắn đô thị thường có chứa các thành phần hữu cơ (COD) khó phân hủy sinh học. Do vậy sau khi qua các bước xử lý sinh học bao gồm cả hiếu khí và kỵ khí thì nồng độ COD còn trong nước rỉ rác thường vẫn còn khá cao. Thực tế xử lý của các hệ thống công nghệ hiện hữu cho thấy, thành phần COD khó phân hủy sinh học có thể dao động từ 250 mg/l tới 400 mg/l [1] [2].

Phương pháp oxy hóa thường được áp dụng ở bậc xử lý nâng cao để khử thành phần COD

khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác với các tác nhân oxy hóa khác nhau mà hiệu quả nhất là quá trình oxy hóa Fenton. Phản ứng này tạo ra gốc hydroxyl OH* khi H₂O₂ được xúc tác bởi tác nhân Fe. Trong quá trình xử lý, xúc tác Fenton có thể là đồng thể hay dị thể. Thực tế vận hành xử lý nước thải cho thấy, chi phí cho quá trình Fenton đồng thể rất cao do tiêu thụ nhiều H₂O₂, khó khăn trong việc tách xúc tác ra khỏi sản phẩm, tạo ra lượng bùn lớn. Ngoài ra, còn có những hạn chế như giới hạn pH cho phản ứng hiệu quả rất thấp,

chi từ 2,5-3,5, lượng lớn xúc tác sắt mất đi. Do vậy nên việc áp dụng quá trình Fenton với chất xúc tác dị thể trong xử lý nước thải hiện đang rất được quan tâm. Trong hệ phản ứng dị thể, ngoài quá trình xúc tác do tương tác của các tâm hoạt tính với thành phần hữu cơ còn phải kể đến 2 quá trình hết sức quan trọng là hấp phụ của thành phần này lên bề mặt chất mang xúc tác (rắn) và đồng thời với quá trình giải hấp của sản phẩm ra khỏi bề mặt xúc tác. Đó là ưu thế vượt trội của phương pháp do dễ dàng tách xúc tác ra khỏi sản phẩm và đặc biệt là có thể thực hiện quá trình oxy hóa trong môi trường pH trung tính [2] [3].

Để nâng cao hiệu quả của quá trình Fenton dị thể người ta thường dùng xúc tác sắt trên các chất

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Vật liệu

Mẫu nước được lấy ngay sau công trình xử lý sinh học trong hệ thống công nghệ xử lý nước rỉ rác ở Khu liên hiệp xử lý chất thải Nam Bình Dương. Mẫu nước sau khi chuyển về phòng thí nghiệm được xử lý tiếp trong bể bùn hoạt tính có sục khí và lọc sơ bộ để loại bỏ thành phần BOD và cặn lơ lửng. Thành phần nước rỉ rác sau xử lý

mang như Fe/SiO₂, Fe/TiO₂, Fe/than hoạt tính và Fe/Zeolit. Do chi phí sản xuất thấp, phổ biến, diện tích bề mặt riêng lớn với độ xốp cao, là chất trợ và ổn định nhiệt nên than hoạt tính (AC) có thể là chất mang xúc tác sắt tốt với chi phí chế tạo phù hợp và như vậy có thể thu được hiệu quả xử lý cao [4] [5] [6].

Để nâng cao tính khả thi của phương pháp khi áp dụng trong thực tế xử lý, nghiên cứu này tập trung đánh giá cụ thể khả năng và hiệu quả xử lý thành phần ô nhiễm hữu cơ (COD) khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác bằng quá trình Fenton dị thể với xúc tác Fe trên chất mang than hoạt tính (Fe/AC) trên cơ sở so sánh với quá trình Fenton đồng thể khác.

sơ bộ được trình bày trong Bảng 1. Mẫu nước sau đó được lưu giữ ở nhiệt độ 4°C để sử dụng trong toàn bộ nghiên cứu.

Vật liệu được sử dụng làm chất mang xúc tác Fe: Than hoạt tính (AC) thương mại sản xuất trong nước có diện tích bề mặt 969 m²/g và kích thước lỗ xốp trung bình là 32 nm.

Bảng 1. Thông số ô nhiễm của đối tượng thực nghiệm.

Stt	Thông số	Đơn vị	Nước thải từ nhà máy	Nước thải sau khi khử BOD
1	pH	-	7.5	7.62
2	COD	mg/l	430	375
3	BOD	mg/l	45	~ 8
4	SS	mg/l	35	-

Phương pháp nghiên cứu

a) Chế tạo vật liệu xúc tác

Than hoạt tính được ngâm (tắm) trong dung dịch chứa hỗn hợp FeNO₃.9H₂O (mFe/mTHT = 70%) và HNO₃ (20%) với tỉ lệ 1g/2ml ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Sau đó, tách than bằng màng lọc và làm khô tự nhiên. Than hoạt tính khô được nung ở nhiệt độ 6000C trong 1 giờ và làm nguội

tự nhiên. Lượng Fe được gắn trên chất mang xác định sau mỗi thí nghiệm. Nếu hàm lượng Fe trên chất mang không nằm trong giới hạn 3-10%, thì tiến hành chế tạo lại vật liệu với lượng FeNO₃.9H₂O được thay đổi cho đến khi đạt giá trị mong muốn [5] [6].

b) Khảo sát quá trình xúc tác dị thể

Trong hệ phản ứng dị thể, hiệu quả xử lý thành phần COD là kết quả của 2 quá trình: Quá trình xúc tác do tương tác của thành phần này với các tâm hoạt tính Fe_2O_3 và quá trình hấp phụ của chúng lên bề mặt chất mang xúc tác (than hoạt tính). Hơn nữa 2 quá trình này còn có ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau và cùng chịu ảnh hưởng của các yếu tố chính như pH, thời gian, lượng chất xúc tác và lượng H_2O_2 sử dụng. Quá trình khảo sát hiệu quả xử lý COD của hệ xúc tác được thực hiện bằng mô hình Jarrest với các nội dung:

Ảnh hưởng của pH môi trường

Khả năng hấp phụ của hệ xúc tác (QT Hấp phụ): Chuẩn bị 5 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến các giá trị 7; 7,5 ; 8; 8,5 và 9 [2] [6]. Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC tương ứng với hàm lượng Fe là 1 g/l và khuấy với tốc độ 150 vòng/phút [6]. Sau 120 phút lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc.

Hoạt tính xúc tác (QT Fenton): Chuẩn bị 5 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến các giá trị 7; 7,5 ; 8; 8,5 và 9. Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC tương ứng với hàm lượng Fe là 1 g/l và khuấy với tốc độ 150 vòng/phút [5] [6]. Sau 15 phút (đạt cân bằng hấp phụ) cho thêm H_2O_2 vào cốc tương ứng với nồng độ 1,2 g/l và tiếp tục khuấy [6]. Sau 120 phút lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Khả năng hấp phụ của hệ xúc tác (QT Hấp phụ): Chuẩn bị 6 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến giá trị phù hợp (được xác định ở thí nghiệm trên). Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC tương ứng với hàm lượng Fe là 1 g/l và khuấy với tốc độ 150 vòng/phút. Sau các khoảng thời gian 15; 30; 60; 90; 120; 150 phút lọc lấy

dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc [5] [6].

Hoạt tính xúc tác (QT Fenton): Chuẩn bị 6 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến giá trị phù hợp. Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC tương ứng với hàm lượng Fe là 1 g/l và khuấy với tốc độ 150 vòng/phút. Sau 15 phút cho thêm H_2O_2 vào cốc tương ứng với nồng độ 1,2 g/l và tiếp tục khuấy. Sau các khoảng thời gian 15; 30; 60; 90; 120; 150 phút lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc.

Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác

Khả năng hấp phụ của hệ xúc tác (QT Hấp phụ): Chuẩn bị 6 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến giá trị phù hợp. Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC tương ứng với hàm lượng Fe là 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1; 1,1; 1,2 g/l và khuấy với tốc độ 150 vòng/phút [5] [6]. Sau các khoảng thời gian phù hợp (được xác định ở thí nghiệm trên) lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc.

Hoạt tính xúc tác (QT Fenton): Chuẩn bị 6 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến giá trị phù hợp. Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC tương ứng với hàm lượng Fe là 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1; 1,1; 1,2 g/l và khuấy với tốc độ 150 vòng/phút. Sau 15 phút cho thêm H_2O_2 vào cốc tương ứng với nồng độ 1,2 g/l và tiếp tục khuấy. Sau các khoảng thời gian phù hợp lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc.

Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 sử dụng

Hiệu quả xử lý của hệ xúc tác (QT Fenton): Chuẩn bị 6 cốc thủy tinh 1000 ml, cho vào mỗi cốc 500 ml nước ri rác, điều chỉnh pH đến giá trị phù hợp. Thêm vào mỗi cốc một lượng vật liệu xúc tác Fe/AC có hàm lượng Fe phù hợp (được xác định ở thí nghiệm trên) và khuấy với tốc độ

150 vòng/phút. Sau 15 phút cho thêm H₂O₂ vào các cốc tương ứng với nồng độ 0,9; 1; 1,1; 1,2; 1,3 g/l và tiếp tục khuấy [2][6]. Sau khoảng thời gian phù hợp lọc lấy dung dịch để xác định nồng độ COD trong từng cốc.

Khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác

Quá trình xử lý COD khó phân hủy sinh học có trong nước rỉ rác bằng hệ Fenton dị thể được lặp

c) Phương pháp phân tích

Các thông số: pH, SS, COD, BOD được phân tích tại phòng thí nghiệm Viện Môi trường và Tài Nguyên, ĐHQG Tp HCM, theo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2005 (Mẫu sau quá trình xử lý được đun nóng ở nhiệt độ 70°C trong 10 phút để đuổi hết H₂O₂ dư, rồi mới tiến hành phân tích COD);

Hàm lượng Fe có trên chất mang được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-AES), tại phòng thí nghiệm Viện Môi trường và Tài Nguyên, ĐHQG Tp HCM

Nghiên cứu cấu trúc và hình thái đặc trưng của vật liệu xúc tác bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Mẫu được đo trên thiết bị Bruker

đi lặp lại nhiều lần với các điều kiện phản ứng đã xác định. Vật liệu xúc tác (Fe/AC có hàm lượng Fe phù hợp) được lọc và rửa sạch, sấy khô ở 1050C trong 10h bằng nước cất sau mỗi lần thí nghiệm. Nồng độ COD trước và sau mỗi lần phản ứng được xác định để đánh giá sự ổn định và hiệu quả của vật liệu xúc tác.

AXS D8, dùng điện cực Cu (40kV, 40 mA), góc quét từ 15° đến 65°, bước quét là 0,03°, tại Viện Khoa Học Vật Liệu Ứng Dụng, Mạc Đĩnh Chi, Tp Hồ Chí Minh;

Xác định diện tích bề mặt riêng: Phương pháp hấp phụ đa phân tử BET được thực hiện trên máy ASAP 2010, tại Viện Khoa Học Vật Liệu Ứng Dụng, Mạc Đĩnh Chi, Tp Hồ Chí Minh;

Nghiên cứu bề mặt, hình dạng và kích thước SEM: Phương pháp quét bằng kính hiển vi điện tử JSM-6490 LV JEOL, Japan, tại Viện Khoa Học Vật Liệu Ứng Dụng, Mạc Đĩnh Chi, Tp Hồ Chí Minh.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

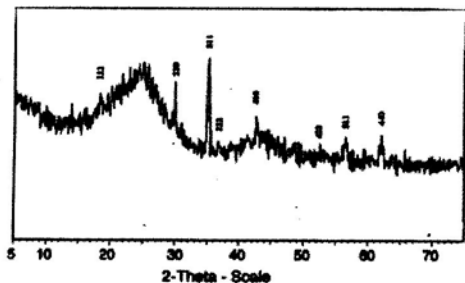
Hình thái, cấu trúc và đặc tính hóa lý của vật liệu xúc tác

Vật liệu xúc tác Fe/AC thu được có kích thước và hình thái bên ngoài tương tự như vật liệu than hoạt tính ban đầu (Hình 1). Có một điểm khác biệt duy nhất đó là vật liệu xúc tác có màu nâu đỏ nhạt. Điều này chứng tỏ trên bề mặt của chất mang đã mang tác nhân Fe.

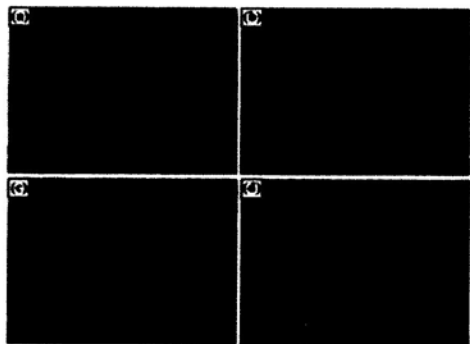
Kết quả phân tích phổ XRD về thành phần pha tinh thể của vật liệu xúc tác cho thấy pic 311 đặc trưng của α -Fe₂O₃, là pha hoạt tính cho phản ứng Fenton (Hình 2).



Hình 1. Than hoạt tính trước và sau khi được chế tạo thành vật liệu xúc tác Fe/AC.



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu xúc tác.



Hình 3. Ảnh SEM: AC (a) và (b); Fe/AC (c) và (d).

Mặc dù kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy sự hiện diện của sắt oxit tinh thể trong cấu trúc của vật liệu xúc tác, nhưng không xác định được rõ ràng. Do vậy việc so sánh, phân tích ảnh SEM của than hoạt tính và vật liệu xúc tác là cần

thiết. Ảnh SEM trong Hình 3 cho thấy kích thước các lỗ xốp của vật liệu xúc tác giảm đáng kể so với than hoạt tính ban đầu và nguyên nhân có thể là do rất nhiều các hạt nano oxit sắt được tích hợp bên trong các mao quản của than hoạt tính.

Kết quả khảo sát hấp phụ đa phân tử (BET) được trình bày trong Bảng 2 cho thấy rằng, quá trình tẩm Fe lên chất mang than hoạt tính có làm giảm một phần diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của vật liệu xúc tác, phù hợp với kết quả phân tích XRD và ảnh SEM.

Các hạt sắt đã điền đầy một phần không gian mao quản của vật liệu. Kết quả là vật liệu xúc tác sẽ có không gian mao quản nhỏ hơn vật liệu than hoạt tính ban đầu.

Tuy nhiên lượng Fe chỉ chiếm gần 10 % (lượng vật liệu khô), do vậy diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của vật liệu xúc tác vẫn còn tương đối cao khi so sánh với các loại vật liệu hấp phụ khác. Điều này cũng ảnh hưởng quan trọng đến hiệu quả hấp phụ COD, đặc biệt là trong quá trình phản ứng Fenton thì chất xúc tác trên các cấu trúc lỗ xốp sẽ tiếp xúc với H₂O₂ được hiệu quả hơn và dẫn tới việc hình thành gốc hydroxyl cũng thuận lợi hơn.

Bảng 2. Diện tích bề mặt, kích thước lỗ xốp và hàm lượng Fe có trong xúc tác.

Mẫu	Diện tích bề mặt (m ² /g)	Kích thước lỗ xốp (nm)	Hàm lượng Fe (% khối lượng)
AC	969	32,64	-
Fe/AC	710	15,31	9,8

Đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu quả xử lý của quá trình Fenton dị thể

Ảnh hưởng của pH môi trường

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD của quá trình fenton dị thể được trình bày trong Bảng 3 và Hình 4. Nhìn chung, hiệu suất xử lý có xu hướng tăng khi tăng pH môi trường từ 7 tới 9, tuy nhiên mức độ tăng không nhiều. Cụ thể là hiệu suất xử lý tăng từ 47,47 % lên 59,47 % tương ứng khi pH tăng từ 7 tới 8,5. Tuy nhiên khi pH tiếp tục tăng từ 8 lên 9 thì hiệu

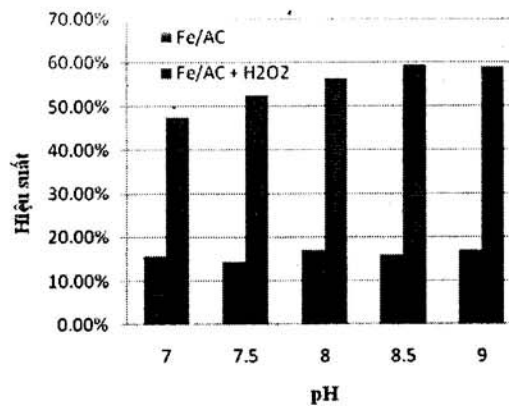
suất xử lý lại hầu như không thay đổi và thậm chí giảm còn 58,93 %.

Khi sử dụng vật liệu xúc tác Fe/AC nhưng không có sự tham gia của H₂O₂ thì hiệu suất xử lý đạt được hầu như không thay đổi, chỉ dao động từ 16 % tới 17 % khi pH môi trường tăng từ 7 tới 9. Từ những kết quả này có thể thấy rằng dung lượng hấp phụ COD của vật liệu Fe/AC

không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi pH môi trường trong khoảng 7 đến 9. Hiệu suất hấp phụ của vật liệu cũng góp phần không nhỏ vào hiệu quả xử lý COD của quá trình Fenton dị thể. Hiệu suất xử lý Fenton tăng lên khi tăng pH môi trường, điều này phù hợp với những kết quả nghiên cứu của Trần Mạnh Trí [3]. Lý do là tốc độ hình thành gốc hydroxyl tăng theo độ tăng của pH trong quá trình Fenton dị thể, điều này ngược lại với quá trình Fenton đồng thể.

Việc xác định được khoảng pH môi trường phù hợp có ý nghĩa thực tế rất lớn. Nó góp phần làm giảm chi phí đầu tư hệ thống, chi phí vận hành và nâng cao được hiệu quả xử lý. Với kết quả thực nghiệm thu được có thể cho rằng khoảng pH phù hợp cho quá trình Fenton dị thể là từ 8 đến 9 (ở khoảng pH này thì lượng Fe tan ra không đáng kể - Bảng 3), và giá trị pH = 8,5

được chọn để thiết lập điều kiện trong những thí nghiệm tiếp theo.



Hình 4. Hiệu suất xử lý COD ứng với các giá trị pH khác nhau.

Bảng 3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình Fenton dị thể.

(COD đầu vào = 375 mg/l; Fe/AC 10 g/l; H₂O₂ 1,2 g/l)

Stt	pH	COD đầu ra Hấp phụ (mg/l)	COD đầu ra Fenton (mg/l)	Hiệu suất xử lý Hấp phụ	Hiệu suất xử lý Fenton	Lượng Fe tan (mg/l)
1	7	316	197	15.73%	47.47%	6.2
2	7.5	321	178	14.40%	52.53%	3.9
3	8	311	164	17.07%	56.27%	-
4	8.5	315	152	16.00%	59.47%	-
5	9	311	154	17.07%	58.93%	-

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả xử lý COD của quá trình fenton dị thể được trình bày trong Bảng 4 và Hình 5. Hiệu suất xử lý đạt được tăng mạnh từ 19,73 % lên tới 59,2 % tương ứng với thời gian phản ứng tăng từ 15 phút lên 90 phút. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng từ 90 phút lên 150 thì hiệu suất xử lý lại hầu như không thay đổi, đạt khoảng 60 %.

Khi sử dụng xúc tác Fe/AC nhưng không có sự tham gia của H₂O₂ thì hiệu suất xử lý có xu hướng tăng với thời gian phản ứng tăng từ 15 phút lên tới 150 phút. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất xử lý tăng mạnh từ 4 % lên 14,13

% tương ứng với thời gian phản ứng tăng từ 15 phút lên 30 phút. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng lên thì hiệu suất xử lý có tăng nhưng không đáng kể và dường như đạt cân bằng hấp phụ sau 120 phút. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được của thí nghiệm trước. Nguyên nhân thời gian đạt cân bằng hấp phụ nhanh chóng với hiệu suất xử lý thấp là do lượng sử dụng vật liệu AC nhỏ không phù hợp với nồng độ COD của nước rác.

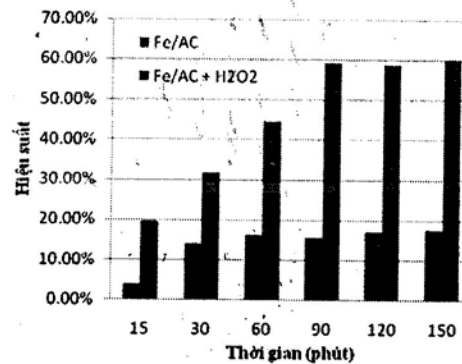
Trong khi đó, quá trình xử lý Fenton (có sự tham gia của H₂O₂) dường như đạt được hiệu suất cao nhất sau 90 phút. Hay có thể nói quá trình xử lý Fenton đã tới điểm kết thúc. Có nghĩa

là quá trình oxy hóa COD không tiếp tục diễn ra mặc dù thời gian khuấy trộn vẫn được duy trì.

Lý do có thể là lượng vật liệu xúc tác Fe/AC được sử dụng với hàm lượng Fe 10 % chưa đủ để xử lý triệt để thành phần COD có trong nước rác. Kết quả này cũng tương đồng với kết quả của các nghiên cứu trước đây của Gau và Chang, 1996; Bae và cộng sự, 1997; Yoon và cộng sự, 1998; Wang và cộng sự, 2000; Lau và cộng sự, 2001; Gulsen và Turan, 2004 [6]. Kết quả của Nguyễn Văn Phước và cộng sự, 2007 khi xử lý COD bằng quá trình oxy hóa Fenton đồng thể cho thấy với nồng độ $H_2O_2 = 670 \text{ mg/l}$, $Fe^{2+} = 2 \text{ g/l}$, ở pH = 3,5, sau thời gian phản ứng 30 phút thì hiệu suất xử lý COD cao nhất chỉ đạt 67,2% [2].

Từ kết quả thực nghiệm thu được có thể xác định khoảng thời gian phản ứng 90 phút phù hợp

cho quá trình Fenton dị thể và được chọn để thiết lập điều kiện trong những thí nghiệm tiếp theo.



Hình 5. Hiệu suất xử lý COD ứng với các thời gian phản ứng khác nhau.

Bảng 4. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình Fenton dị thể.

(COD đầu vào = 375 mg/l; pH 8,5; Fe/AC 10 g/l; H_2O_2 1,2 g/l)

Stt	Thời gian khuấy (phút)	COD đầu ra Hấp phụ (mg/l)	COD đầu ra Fenton (mg/l)	Hiệu suất xử lý Hấp phụ	Hiệu suất xử lý Fenton
1	15	360	301	4.00%	19.73%
2	30	322	256	14.13%	31.73%
3	60	314	208	16.27%	44.53%
4	90	316	153	15.73%	59.20%
5	120	310	155	17.33%	58.67%
6	150	309	150	17.60%	60.00%

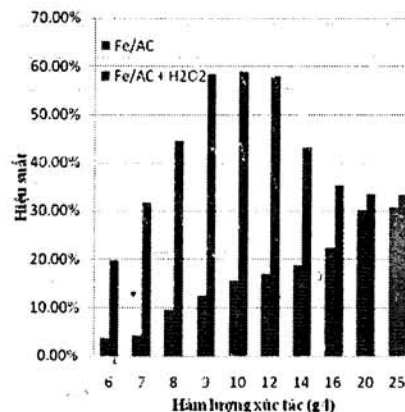
Ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu xúc tác

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng vật liệu xúc tác đến quá trình Fenton dị thể được trình bày trong Bảng 5 và Hình 6. Những kết quả thu được cho thấy, hiệu suất xử lý COD của vật liệu xúc tác hay nói cách khác là khả năng hấp phụ COD của chất mang (AC) khi không có mặt H_2O_2 tăng khi lượng vật liệu xúc tác tăng. Lý do đơn giản là khi lượng vật liệu xúc tác tăng dẫn tới diện tích bề mặt riêng của vật liệu tăng, và điều này sẽ dẫn đến hiệu quả hấp phụ tác chất sẽ tăng theo.

Khi sử dụng xúc tác Fe/AC có sự tham gia của H_2O_2 thì hiệu suất xử lý COD tăng cao hơn so với khi không có mặt H_2O_2 . Đó là do đã có

quá trình oxy hóa Fenton dị thể diễn ra. Cụ thể, hiệu suất xử lý COD tăng từ 19,73 – 58,40% khi tăng hàm lượng vật liệu xúc tác từ 6 tới 9 g/l. Tuy nhiên khi hàm lượng xúc tác tiếp tục tăng từ 9 tới 25 g/l hiệu suất xử lý bắt đầu có xu hướng giảm nhẹ và đạt giá trị tiệm cận với hiệu suất xử lý khi không có mặt H_2O_2 . Điều này được lí giải như sau: vì trong phản ứng Fenton, Fe có vai trò làm chất xúc tác để H_2O_2 sinh ra gốc hydroxyl, vì vậy khi hàm lượng vật liệu xúc tác tăng (6-9 g/l) đồng nghĩa với việc tăng lượng xúc tác thì số lượng gốc hydroxyl sẽ tăng dẫn đến hiệu suất xử lý tăng. Nhưng khi tăng hàm lượng vật liệu xúc tác lên quá nhiều (> 10 g/l) thì sẽ bắt đầu có một

lượng gốc tự do hydroxyl được hình thành phản ứng ngược với xúc tác Fe làm tiêu hao gốc tự do hydroxyl. Đây chính là lý do làm cho hiệu suất xử lý có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng vật liệu xúc tác quá nhiều.



Hình 6. Hiệu suất xử lý COD ứng với các lượng vật liệu xúc tác khác nhau.

Bảng 5. Ảnh hưởng của lượng vật liệu xúc tác đến quá trình Fenton dị thể.
(COD đầu vào = 375 mg/l; pH 8,5; H₂O₂ 1,2 g/l; thời gian 90 phút)

Stt	Vật liệu xúc tác (g/l)	COD đầu ra (Hấp phụ) (mg/l)	COD đầu ra (Fenton) (mg/l)	Hiệu suất xử lý (Hấp phụ)	Hiệu suất xử lý (Fenton)
1	6	361	301	3.73%	19.73%
2	7	359	256	4.27%	31.73%
3	8	339	208	9.60%	44.53%
4	9	328	156	12.53%	58.40%
5	10	316	154	15.73%	58.93%
6	12	311	158	17.07%	57.87%
7	14	305	213	18.67%	43.20%
8	16	291	243	22.40%	35.20%
9	20	262	249	30.13%	33.60%
10	25	259	250	30.93%	33.33%

Ngoài ra, khi tăng lượng vật liệu xúc tác quá nhiều (> 12 g/l) thì theo thực tế thí nghiệm, lúc này do tỷ lệ rắn lỏng quá cao dẫn đến cản trở khả năng khuấy trộn của cánh khuấy trong hỗn hợp phản ứng. Điều này dẫn đến hạn chế khả năng tiếp xúc giữa nước thải, H₂O₂ và xúc tác và là

nguyên nhân khiến cho phản ứng Fenton dị thể không được diễn ra như mong muốn.

Với kết quả thu được ở bước khảo sát này thì có thể thấy hàm lượng vật liệu xúc tác phù hợp để có thể đạt hiệu suất xử lý tốt nhất là từ 9 đến 12 g/l, và giá trị 9 g/l được chọn để tiến hành những thí nghiệm tiếp theo.

Ảnh hưởng của hàm lượng H₂O₂

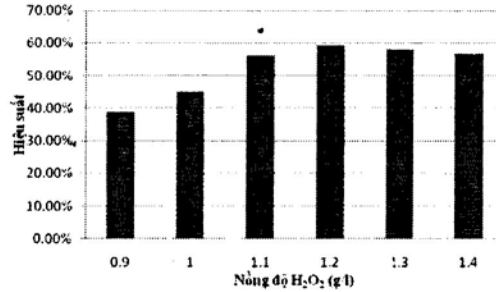
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng H₂O₂ đến quá trình Fenton dị thể được trình bày trong Bảng 6 và Hình 7.

Kết quả thực nghiệm thu được cho thấy, hiệu suất phản ứng tăng từ 38,93 % lên 59,47 % khi tăng nồng độ H₂O₂ từ 0,9 – 1,2 g/l. Nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ H₂O₂ lên cao hơn nữa thì

hiệu suất xử lý có xu hướng giảm rõ rệt xuống còn 56,8 % với nồng độ H₂O₂ là 1,4 g/l. Điều này có thể được giải thích như sau: khi tăng lượng H₂O₂ (0,9 – 1,2 g/l) thì khả năng tiếp xúc giữa H₂O₂ với xúc tác tăng nên sinh ra nhiều gốc hydroxyl. Nhưng khi tăng lượng H₂O₂ lên quá nhiều (1,3 – 1,4 g/l) dẫn đến gốc tự do [•]OH bị

mất đi và tạo ra gốc tự do $\cdot O_2$, không đóng góp vào bất kỳ phản ứng oxy hóa nào theo các phương trình sau: $\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow \cdot O_2H/O_2 + H_2O$.

Với kết quả thu được ở bước khảo sát này thì có thể thấy rằng nồng độ H_2O_2 thích hợp để có thể đạt hiệu suất xử lý COD trong nước ri rác tốt nhất là 1,2 g/l, bằng quá trình Fenton dị thể.



Hình 7. Hiệu suất xử lý COD ứng với hàm lượng H_2O_2 khác nhau.

Bảng 6. Ảnh hưởng của hàm lượng H_2O_2 đến quá trình Fenton dị thể.

(COD đầu vào = 375 mg/l; pH 8,5; Fe/AC 9 g/l; thời gian 90 phút)

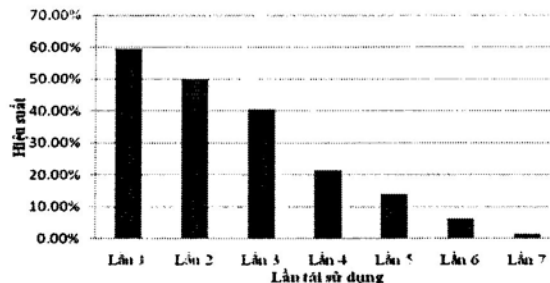
Stt	H_2O_2 (g/l)	COD đầu ra (Hấp phụ) (mg/l)	COD đầu ra (Fenton) (mg/l)	Hiệu suất xử lý (Hấp phụ)	Hiệu suất xử lý (Fenton)
1	0.9	328 (kết quả của thí nghiệm trước)	229	12.53 % (kết quả của thí nghiệm trước)	38.93%
2	1		206		45.07%
3	1.1		164		56.27%
4	1.2		152		59.47%
5	1.3		157		58.13%
6	1.4		162		56.80%

Đánh giá độ bền hoạt tính của vật liệu xúc tác

Kết quả thực nghiệm đánh giá độ bền hoạt tính của vật liệu xúc tác được trình bày trong Bảng 7 và Hình 8. Kết quả thu được cho thấy hiệu suất xử lý COD có xu hướng giảm qua các lần tái sử dụng. Cụ thể là hiệu suất xử lý giảm từ 59,74% xuống còn 40,53% trong ba lần tái sử dụng đầu tiên. Và hiệu quả xử lý hầu như không còn nữa sau bảy lần tái sử dụng (hiệu suất đạt 1,60 % ở lần tái sử dụng thứ bảy). Điều này được giải thích là do đã có một lượng chất hữu cơ bị tích tụ trên bề mặt vật liệu xúc tác sau mỗi lần phản ứng ảnh hưởng đến khả năng tiếp xúc giữa tác chất và xúc tác và do vậy làm giảm hiệu quả

tái sử dụng của vật liệu. Kết quả thu được cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của Melero và các công sự khi thực hiện một loạt thí nghiệm tái sử dụng đối với xúc tác $Fe_2O_3/SBA-15$ mà họ chế tạo được trong quá trình oxy hóa Fenton dị thể xử lý phenol. Có thể thấy rằng sự hiện diện của lượng chất hữu cơ còn lại trên bề mặt vật liệu xúc tác nhờ quá trình hấp phụ cũng có tác động tiêu cực đến thời gian sử dụng của vật liệu xúc tác.

Với kết quả thu được thì với hiệu suất xử lý qua ba lần tái sử dụng vật liệu xúc tác trong quá trình xử lý là có thể chấp nhận được.



Hình 8. Hiệu suất xử lý COD ứng với số lần tái sử dụng của vật liệu xúc tác Fe/AC

Bảng 7. Kết quả khảo sát độ bền hoạt tính
(COD đầu vào = 375 mg/l; pH 8,5; Fe/AC 9 g/l; H₂O₂ 1,2 g/l; thời gian 90 phút)

Số lần sử dụng	COD đầu ra (Fenton) (mg/l)	Hiệu suất xử lý (Fenton)
Lần 1	152	59.47%
Lần 2	187	50.13%
Lần 3	223	40.53%
Lần 4	294	21.60%
Lần 5	322	14.13%
Lần 6	351	6.40%
Lần 7	369	1.60%

3. KẾT LUẬN

Từ kết quả của nghiên cứu này có thể đưa ra một số kết luận:

Vật liệu xúc tác được chế tạo trên cơ sở chất mang than hoạt tính Fe/AC với diện tích bề mặt riêng 710 m²/g, độ xốp cao chứa 9,8 % Fe (lượng khô) có thể sử dụng hiệu quả trong quá trình oxy hóa Fenton dị thể.

Hiệu suất xử lý thành phần hữu cơ (COD) khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác đạt được

trên 59% (với COD đầu vào là 375 mg/l) bằng quá trình oxy hóa Fenton dị thể sử dụng vật liệu xúc tác Fe/AC với các điều kiện phản ứng: pH = 8,5; tỉ lệ H₂O₂ : COD = 3,2 : 1 (w/w); tỉ lệ H₂O₂ : Fe = 2,19 : 1 (mol/mol); sau thời gian phản ứng là 90 phút

Khả năng tái sử dụng của vật liệu xúc tác Fe/AC là tương đối cao. Có thể tái sử dụng đến lần thứ ba mà vẫn đảm bảo được hiệu suất xử lý.

Treatment of Non-biodegradable organic substances in landfill leachate by heterogeneous Fenton Oxidation Process with an Fe/AC Catalyst Material

- Le Duc Trung
- Nguyen Dinh Tien

Institute for Environment and Resources, VietNam Nation University –HCMC

ABSTRACT

The catalyst material was experimentally prepared based on iron supported over activated carbon (Fe/AC) and was tested its activity in Heterogeneous Fenton oxidation

process. This research was conducted with the aim to investigate the removal efficiency of non-biodegradable organics (COD) in leachate, catalyst stability and reuse potential

of the Fe/AC catalyst material in Heterogeneous Fenton oxidation process. The structure of catalyst material was characterized by XRD, SEM and BET methods. Heterogeneous Fenton oxidation process with an Fe/AC catalyst was assessed based on COD removal efficiency in the leachate after the biological treatment (COD = 375 mg/l; BOD₅ ~ 8; pH = 7,62) process in the system. As the result, COD removal up to 59% was

achieved after 1,5 h of reaction under conditions of room temperature and atmospheric pressure, catalyst material loading (9 g/l), added peroxide concentration (1,2 g/l), at pH 8 - 9. Moreover, the results indicated that consecutive re-utilization of catalyst material to COD conversion nearly the same as that obtained with fresh catalyst for three runs.

Keywords: Heterogeneous Fenton, activated carbon, leachate, non-biodegradable organics.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Thanh Phong, Lê Đức Trung, Nguyễn Văn Phước (2013), Nghiên cứu cải tạo quy trình công nghệ xử lý nước rỉ rác tại khu liên hợp xử lý chất thải Nam Bình Dương, Viện Môi trường và Tài nguyên Tp. HCM.
- [2]. Nguyễn Văn Phước, Võ Chí Cường (2006), Nghiên cứu nâng cao hiệu quả xử lý COD khó phân hủy sinh học trong nước rỉ rác bằng phản ứng Fenton, Tạp Chí Phát Triển KH&CN, Tập 10, Số 01-2007.
- [3]. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2006), 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.
- [4]. Ai Ni Soon, B.H Hameed (2011), Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, SciVerse ScienceDirect, 269, 1-16.
- [5]. S.A. Messele, F. Stuber, C. Bengoa (2012), Phenol degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe supported over activated carbon, SciVerse ScienceDirect, 42, 1373-1377.
- [6]. Luis Alejandro Galeano, Miguel Angel Vicente, Antonio Gil (2011), Treatment of municipal leachate of landfill by Fenton-like heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation using an Al/Fe-pillared montmorillonite as active catalyst, Chemical Engineering Journal, 178, 146-153.