

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN PHẢN ỨNG ĐẾN HOẠT TÍNH XỬ LÝ CHẤT MÀU HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI SẢN XUẤT BỘT GIẤY BẰNG CÔNG NGHỆ OZONE BỘT MỊN

Tạ Thanh Tùng¹, Đặng Văn Sơn¹, Nguyễn Thị Thu Hiền¹, Nguyễn
Thị Phương Thanh¹, Lê Hoài Ân², Bùi Thị Trà Giang², Hồ Gia
Quỳnh², Nguyễn Quang Long², Nguyễn Phúc Hoàng Duy³

¹ Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulo

² Trường Đại học Bách Khoa TP HCM

³ Viện Công nghệ Hóa học

TÓM TẮT

Nghiên cứu trình bày quá trình xử lý màu trong nước thải từ hoạt động sản xuất bột giấy bằng công nghệ ozone bột mịn. Sự ảnh hưởng của những yếu tố như phương pháp tạo ra bọt ozone siêu nhỏ, nồng độ ban đầu của màu nước thải, pH dung dịch, độ mặn của dung dịch và những kết quả thu được bằng cách xây dựng phương trình động học bậc một được tiến hành làm rõ trong nghiên cứu này. Kết quả từ nghiên cứu cho thấy phương pháp ozone bột mịn chứa nhiều tiềm năng do tính hiệu quả và an toàn trong quá trình xử lý nước thải. Khi tăng nồng độ của chất màu trong nước, thời gian xử lý nước thải sẽ tăng lên. Bên cạnh đó, các yếu tố pH dung dịch và độ mặn của dung dịch không ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý chất màu.

Từ khóa: ozone bột mịn, điều kiện phản ứng, chất ô nhiễm hữu cơ, động học phản ứng, xử lý nước thải.

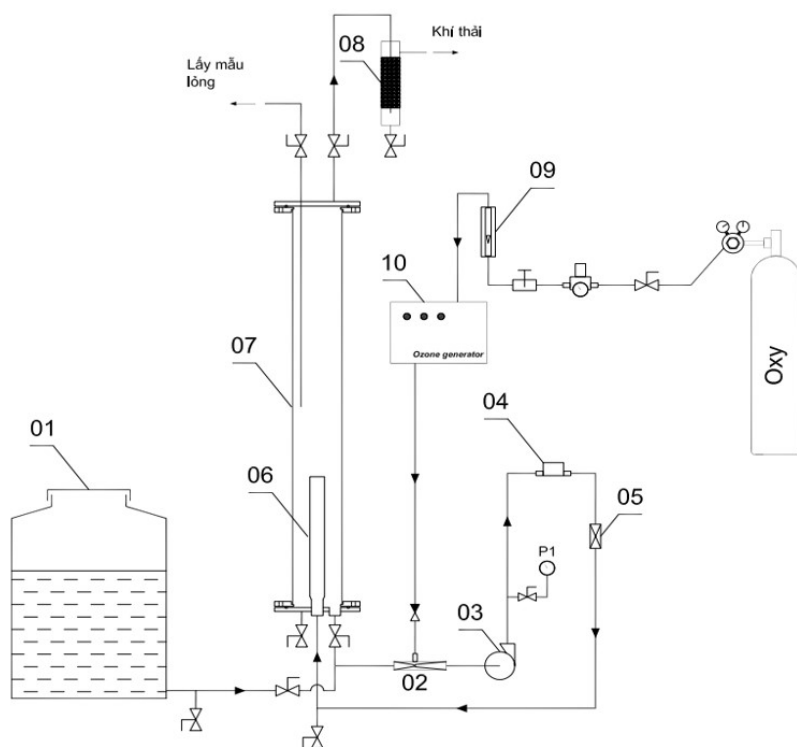
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong quy trình sản xuất bột giấy, quá trình nấu bột hóa có trên 50% các thành phần của nguyên liệu bị hòa tan vào dịch nấu, tạo thành các dung dịch có màu nâu sẫm hoặc màu đen, mùi khó chịu, được gọi là dịch đen. Dịch đen đối với hoạt động

nấu kiềm sunfat có thành phần chất vô cơ ở mức 30-35% (gồm NaOH tự do, Na_2S , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Al_2O_3 , Cao...) và thành phần chất hữu cơ là khoảng 65-70%, trong đó chủ yếu là lignin hòa tan vào dịch kiềm, sản phẩm phân hủy hydratcacbon, axit hữu cơ, phenol, xetonphenol và an-dehit... Dịch đen, mặc dù đã được

chưng cất, thu hồi, xút hóa nhưng lượng thu hồi không đạt 100%, do đó còn lẫn trong nước thải làm các chỉ số pH, độ màu, BOD₅, COD trong nước thải phân xưởng bột cao [1].

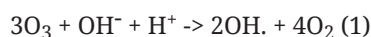
Ozone được sử dụng rộng rãi để xử lý nước vì khả năng oxy hóa mạnh. Quá trình oxy hóa các hợp



1 - Bể chứa nước thải ban đầu, 2 - Venturi, 3- Bơm, 4 - Bộ phận tán khí, 5- Van, 6- Ống tuần hoàn nước thải, 7- Thiết bị phản ứng, 8- Bộ phận xử lý khí dư, 9- Lưu lượng kế, 10- Máy tạo ozone

Hình 1. Sơ đồ quy trình công nghệ của hệ thống xử lý nước thải bằng ozone bọt mịn.

chất hữu cơ của ozone có thể diễn ra theo hai con đường là oxy hóa trực tiếp bằng phân tử ozone hòa tan trong nước hoặc oxy hóa gián tiếp thông qua gốc hydroxyl khi phân hủy ozone trong nước. Trong quá trình oxy hóa các chất hữu cơ trong nước và nước thải, tốc độ phản ứng của các phân tử ozone chậm và hạn chế ($E_0 = 2,07V$), trong khi đó, tốc độ phản ứng của các gốc hydroxyl ($E_0 = 2,80V$) diễn ra nhanh và không chọn lọc [2]. Phản ứng (1) trình bày về phản ứng của tác chất là phân tử ozone tạo thành sản phẩm là hai gốc hydroxyl [2].



Tuy nhiên, hiệu quả xử lý nước của ozone bị hạn chế vì độ hòa tan của ozone trong nước tương đối thấp và thời gian phân hủy của ozone trong nước ngắn. Do đó, các phương pháp tăng độ ổn định của ozone trong lòng nước đang ngày càng thu hút sự chú ý. Trong đó, phương pháp sử dụng các bong bóng nano/micro

siêu nhỏ (MNBs – Micro nano bubbles) có nhiều tiềm năng trong ứng dụng xử lý nước. MNBs là các hạt bong bóng có kích thước nhỏ, tốc độ truyền khối nhanh và thời gian tồn tại tương đối dài giúp cải thiện đáng kể nồng độ khí và đảm bảo ổn định nguồn ozone trong nước [3,4,5]. Bọt ozone siêu nhỏ (MNBs) là những bong bóng có đường kính từ hàng chục nanomet đến hàng chục micromet [6,7]. MNBs có vận tốc bay lên thấp hơn đáng kể so với các bong bóng bình thường và bề mặt tích điện âm của MNBs hạn chế quá trình kết tụ của chúng lại với nhau [8,9]. Do đó, bọt ozone siêu nhỏ có khả năng tồn tại trong nước trong khoảng thời gian dài. Các hạt bong bóng MNBs có bán kính 150-200 μm , có khả năng tồn tại trong hai tuần và những cụm bong bóng nano có thể tăng cường độ ổn định của chúng [10,11]. Bên cạnh đó, MNBs có áp suất bên trong cao và diện tích bề mặt riêng lớn nên các bọt ozone siêu nhỏ có thể cải thiện tốc độ truyền khối từ bong bóng vào

pha khí, vì vậy nồng độ ozone hòa tan vào nước tăng lên đáng kể.

Năm 2018, Kusaba và cộng sự công bố một nghiên cứu về việc sử dụng bọt mịn ozone để xử lý nước ngầm tại một địa điểm bị ô nhiễm trichloroethylen (TCE) ở Nhật Bản. Kết quả nghiên cứu đưa ra các đánh giá về vai trò của ozone bọt mịn và H_2O_2 và kết luận H_2O_2 có thể thúc đẩy nhanh quá trình oxy hóa TCE với tỷ lệ khối lượng ozone: H_2O_2 là 1:1 [12].

Nghiên cứu này thực hiện quá trình xử lý màu trong nước thải sản xuất bột giấy bằng phương pháp ozone bọt mịn. Nghiên cứu tiến hành các thí nghiệm thay đổi các điều kiện phản ứng nhằm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý chất màu trong nước thải.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC HIỆN

Hệ thống tuần hoàn kết hợp tạo bọt mịn được thể hiện chi tiết trong hình 1. Hệ thống gồm một bình phản ứng acrylic hình trụ cao 1m, đường kính 0,15m vận hành bằng bơm điện. Dung dịch nước chứa chất màu chạy tuần hoàn qua các đường ống, trên đường ống có một venturi dùng để tạo ra bọt khí siêu nhỏ nối với ống dẫn khí từ máy tạo ozone, khí này được dẫn trực tiếp



Hình 2. Hình ảnh thực tế của hệ thống tạo ozone bọt mịn để xử lý nước thải bằng ozone bọt mịn.

vào dòng chất lỏng đang chạy tuần hoàn, sau đó đi qua tiếp một thiết bị tạo bọt khí nữa để tiếp tục tán ozone thành bọt mịn, tăng hiệu suất tạo bọt mịn của hệ thống. Hình 1 trình bày sơ đồ nguyên lý và hình 2 thể hiện hệ thống thực tiễn tạo ozone bọt mịn sử dụng trong nghiên cứu.

Ở mỗi thí nghiệm, ozone từ máy tạo ozone được phân tán thành bọt mịn và được đưa vào bình phản ứng một cách liên tục. Dòng chất lỏng chứa chất màu hữu cơ trong nước và dòng khí vào được tuần hoàn bên trong hệ thống thiết bị phản ứng. Các mẫu lỏng được lấy ra từ bình phản ứng theo các thời gian khác nhau nhằm mục đích theo dõi độ chuyển hóa màu của nước thải và đánh giá được động học phản ứng xử lý màu nước thải bằng phương pháp sử dụng ozone bọt mịn. Nồng độ màu của nước thải trong quá trình xử lý được xác định bằng cách đem đi đo độ hấp thụ bằng máy UV – vis (Spectroscopy Genesys 2).

Các kết quả khảo sát và bàn luận trong nghiên cứu này được giả sử đưa về động học phản ứng bậc một. Phương trình động học phản ứng bậc một có dạng như phương trình (2).

$$\ln \frac{C_0}{C} = k.t \quad (2)$$

Trong đó:

C_0 là nồng độ ban đầu của nước thải (ppm)

C là nồng độ tại thời điểm t của nước thải (ppm)

t là thời gian phản ứng (phút)

k là hằng số tốc độ phản ứng của thí nghiệm (phút⁻¹)

Từ phương trình (2), bằng cách biến đổi biểu thức ta suy ra được phương trình (3)

$$\ln C = -k.t + \ln C_0 \quad (3)$$

Dựa trên số liệu thực nghiệm gồm

thời gian phản ứng và nồng độ được đo tại các mốc thời gian cố định, bằng cách sử dụng phương pháp bình phương cực tiểu, nhóm nghiên cứu tìm được hằng số tốc độ phản ứng k của mỗi khảo sát.

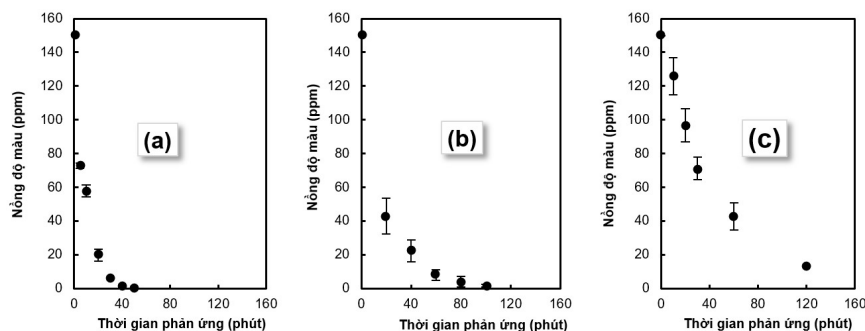
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1 và hình 3 cho thấy ảnh hưởng của các phương pháp tạo bọt khác nhau trong cùng một điều kiện phản ứng. Theo đó, chế độ

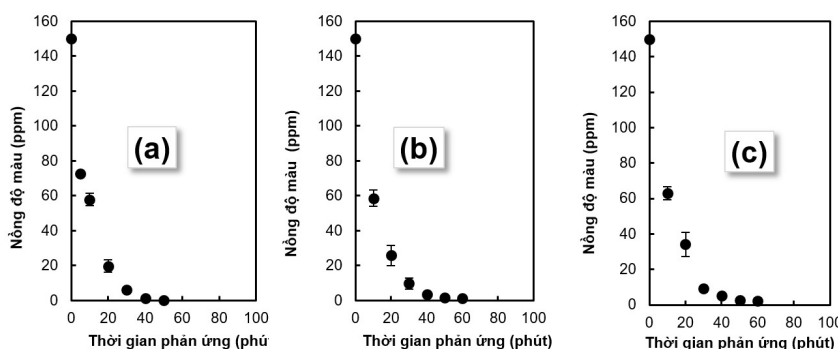
tạo bọt hay không tạo bọt có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng xử lý nước thải của ozone. Khi có tạo bọt cho ozone, hằng số tốc độ phản ứng tăng gấp hai lần so với khi không tạo bọt. Nguyên nhân là các hạt bọt mịn có thời gian tồn tại lâu, diện tích bề mặt riêng lớn nên các hạt bọt mịn có thể cải thiện tốc độ phản ứng ozone lên đáng kể. Do đó, việc ứng dụng ozone bọt mịn có thể cải thiện tốc độ truyền khối của ozone trong nước, tăng cường khả năng

Bảng 1. So sánh tốc độ xử lý màu nước thải bằng ozone của các phương pháp tạo bọt

STT	Phương pháp tạo bọt	Điều kiện phản ứng				Động học biểu kiến bậc 1		
		Thể tích dung dịch phản ứng (lít)	Nồng độ màu nước thải (ppm)	Lưu lượng dòng khí ozone (lít.phút ⁻¹)	pH dung dịch	Hệ số tương quan hồi quy tuyến tính (R ²)	Hằng số tốc độ (phút ⁻¹)	Độ lệch (phút ⁻¹)
1	Hệ thống tạo bọt mịn	5,0	150	0,5	7	0,9899	0,1027	0,0036
2	Đĩa sủi khí	5,0	150	0,5	7	0,9911	0,0464	0,0094
3	Ống ID6	5,0	150	0,5	7	0,9887	0,0203	0,0006



Hình 3. Ảnh hưởng của phương pháp tạo bọt ozone đối với hiệu quả xử lý nước thải: tạo bọt bằng hệ thống tạo bọt mịn (a), tạo bọt từ đĩa sủi bọt (b), tạo bọt từ ống ID=6mm (c) ($C = 150$ ppm, $V = 5$ lít, Lưu lượng khí $F = 0,5$ lít.phút⁻¹, pH=7)



Hình 4. Ảnh hưởng của pH dung dịch xử lý đối với hiệu quả xử lý màu nước thải bằng ozone bọt mịn với: pH= 5 (a), pH= 7 (b), pH= 9 (c). ($V=5$ lít, Lưu lượng dòng khí ozone $F = 0,5$ lít.phút⁻¹, $C = 150$ ppm)

oxy hóa và đẩy nhanh việc loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước nhưng bên cạnh đó phải tốn thêm chi phí năng lượng để tạo ra bọt mịn.

Dựa vào kết quả bảng 2 và hình 5, pH không gây ảnh hưởng đáng kể đến kết quả xử lý nước thải của ozone bọt mịn, do hằng số tốc độ phản ứng của quá trình xử lý trong môi trường kiềm xấp xỉ hằng số tốc độ phản ứng trong quá trình xử lý với nước thải trung tính. Theo lý thuyết, quá trình oxy hóa trực tiếp chiếm ưu thế ở môi trường axit và quá trình oxy hóa gián tiếp chiếm ưu thế ở môi trường kiềm. Dựa vào kết quả của thí nghiệm trên, đối với nước thải sản xuất bột giấy thì quá trình oxy hóa trực tiếp kết hợp gián tiếp (môi trường trung tính) hiệu quả nhất và tốc độ quá trình oxy hóa trực tiếp chậm nhất.

Kết quả thực nghiệm khảo sát ảnh hưởng của độ mặn đến hiệu quả xử lý nước thải của ozone bọt mịn được thể hiện trong hình 6 và ảng 3. Các kết quả thực nghiệm và đồ thị trên cho thấy độ mặn của nước thải có gây ảnh hưởng nhưng không đáng kể đến khả năng xử lý nước thải của

Bảng 3. So sánh tốc độ xử lý màu nước thải bằng ozone bọt mịn khi có của NaCl với các nồng độ khác nhau

STT	Điều kiện phản ứng					Động học biểu kiến bậc 1		
	Thể tích dung dịch phản ứng (lít)	Nồng độ màu nước thải (ppm)	Nồng độ NaCl (%)	Lưu lượng dòng khí ozone (lít.phút ⁻¹)	pH dung dịch	Hệ số tương quan hồi quy tuyến tính (R ²)	Hằng số tốc độ (phút ⁻¹)	Độ lệch (phút ⁻¹)
1	5,0	150	0	0,5	7	0,9899	0,1027	0,0037
2	5,0	150	1	0,5	7	0,9997	0,0939	0,0078
3	5,0	150	3	0,5	7	0,9984	0,0868	0,0012

ozone bọt mịn. Tại cùng một điều kiện phản ứng, phương pháp xử lý nước thải bằng bọt mịn có kết quả khá khả quan đối với những loại nước thải có độ mặn cao. Độ mặn càng cao thì tốc độ xử lý nước thải càng giảm nhưng không đáng kể, có thể kết luận phương pháp ozone bọt mịn có khả năng áp dụng tốt đối với những loại nước thải có độ mặn đến 3%.

KẾT LUẬN

Trên cơ sở các kết quả đạt được từ những thí nghiệm thực hiện, phương pháp ozone bọt mịn chứa tiềm năng lớn trong công nghệ xử lý

nước thải. Việc xử lý nước thải bằng phương pháp ozone bọt mịn về cơ bản có thể xử lý một cách hiệu quả và an toàn các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước. Bên cạnh đó, xử lý nước thải bằng phương pháp ozone bọt mịn không bị phụ thuộc nhiều vào các yếu tố như độ pH hay độ mặn của nước thải. Do vậy, ozone bọt mịn là lựa chọn tối ưu trong xử lý nước thải bằng phương pháp ozone, các hình thức khác đều đem lại kết quả kém khả quan hơn. Các kết quả thu được mở ra triển vọng áp dụng phương pháp ozone bọt mịn trong xử lý nước thải có chứa các chất hữu cơ khó phân hủy, trong đó có nước thải sản xuất bột giấy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Gander, M.A., Jefferson, B., Judd, S.J.(2000) Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. Water Science and Technology, 41(1): 205-211.

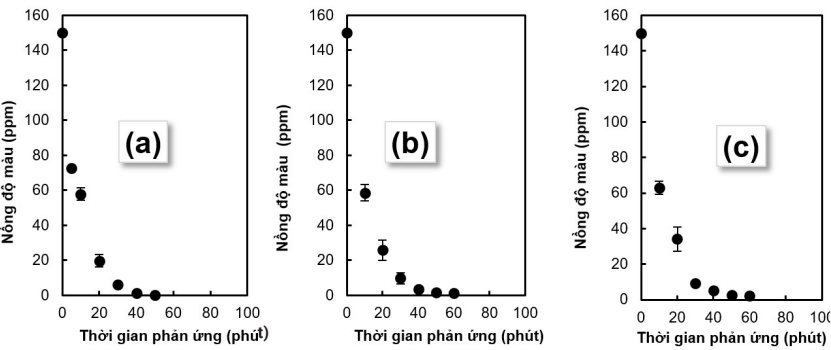
[2] Gottschalk, C., Libra, J. A., & Saupe, A. (2009). Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. John Wiley & Sons. [13] P. Attard, M.P. Moody, J.W.G. Tyrrell Nanobubbles, The big picture, Physica. A: Stat. Mech. Appl. 314 (2002) 696–705.

[3] Li, H., Hu, L., & Xia, Z. (2013). Impact of groundwater salinity on bioremediation enhanced by micro-nano bubbles. Materials, 6(9), 3676-3687..

[4] Li, H., Hu, L., Song, D., & Al-Tabbaa, A. (2014). Subsurface transport behavior of micro-nano bubbles and potential applica-

Bảng 2. So sánh tốc độ xử lý màu nước thải bằng ozone bọt mịn với các điều kiện pH dung dịch xử lý khác nhau.

STT	Điều kiện phản ứng				Động học biểu kiến bậc 1		
	Thể tích dung dịch phản ứng (lít)	Nồng độ màu nước thải (ppm)	Lưu lượng dòng khí ozone (lít.phút ⁻¹)	pH dung dịch	Hệ số tương quan hồi quy tuyến tính (R ²)	Hằng số tốc độ (phút ⁻¹)	Độ lệch (phút ⁻¹)
1	5,0	150	0,5	5	0,9962	0,0892	0,0012
2	5,0	150	0,5	7	0,9899	0,1027	0,0037
3	5,0	150	0,5	9	0,9916	0,0987	0,0015



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ NaCl trong dung dịch xử lý đối với hiệu quả xử lý màu nước thải bằng ozone bọt mịn tại: $m_{NaCl}=0$ (a), $m_{NaCl}=1\%$ (b), $m_{NaCl}=3\%$ (c) ($V=5$ lít, Lưu lượng dòng khí ozone $F=0,5$ lít.phút⁻¹, $C=150$ ppm)

tions for groundwater remediation. International journal of environmental research and public health, 11(1), 473-486..

[5] Li, H., Hu, L., Song, D., & Lin, F. (2014). Characteristics of micro-nano bubbles and potential application in groundwater bioremediation. Water Environment Research, 86(9), 844-851.

[6] P. Attard, M.P. Moody, J.W.G. Tyrrell (2002) Nanobubbles, The big picture, Physica. A: Stat. Mech. Appl. 314, 696–705.

[7] Chu, L. B., Xing, X. H., Yu, A. F., Zhou, Y. N., Sun, X. L., & Jurcik, B. (2007). Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. Chemosphere, 68(10), 1854-1860.

[8] Seddon, J. R., Lohse, D., Ducker, W. A., & Craig, V. S. (2012). A deliberation on nanobubbles at surfaces and in bulk. ChemPhysChem, 13(8), 2179-2187.

[9] Ushikubo, F. Y., Furukawa, T., Nakagawa, R., Enari, M., Makino, Y., Kawagoe, Y., ... & Oshita, S. (2010). Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water. Colloids and Surfaces A: Physicochemical



and Engineering Aspects, 361(1-3), 31-37..

[10] Azevedo, A., Etchepare, R., Calgaroto, S., & Rubio, J. (2016). Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. Minerals Engineering, 94, 29-37.

[11] Weijs, J. H., Seddon, J. R., & Lohse, D. (2012). Diffusive shielding stabilizes bulk nanobubble clusters. ChemPhysChem, 13(8), 2197-2204.

[12] Xia, Z., Hu, L., Kusaba, S., & Song, D. (2018). Remediation of TCE contaminated site by ozone micro-nano-bubbles. In The International Congress on Environmental Geotechnics (pp. 796-803). Springer, Singapore.

TẬP ĐOÀN ILIM TĂNG NGUỒN CUNG **1,7 TRIỆU TẤN** SẢN PHẨM **BỘT GIẤY VÀ BÌA** SANG TRUNG QUỐC TRONG NĂM 2022

Năm 2022, Tập đoàn Ilim (Liên bang Nga) cung cấp cho thị trường Trung Quốc đạt mức cao kỷ lục 1,7 triệu tấn thành phẩm, bao gồm 1,359 triệu tấn bột giấy và 360 nghìn tấn giấy bìa, tăng lần lượt hơn 10% và 56% so với năm 2021.

Với các dự án đầu tư đang triển khai, Ilim có kế hoạch tăng xuất khẩu sang Trung Quốc lên 2,4 triệu tấn vào năm 2025.

Ilim đã có 27 năm kinh nghiệm tại thị trường Trung Quốc, là nhà cung cấp hàng đầu về bột giấy và giấy, hiện đã tăng gấp 34 lần kể từ năm 1996.

Trong toàn bộ thời gian có mặt tại Trung Quốc, Ilim đã cung cấp 26 triệu tấn bột giấy và bìa cho thị trường Trung Quốc.



Hiện tại, 44% tất cả các sản phẩm của Ilim, bao gồm bột gỗ mềm và gỗ cứng đã tẩy trắng, bột giấy chưa tẩy trắng và giấy kraft được cung cấp cho Trung Quốc. Công ty là nhà cung cấp bột gỗ mềm tẩy trắng lớn nhất cho Trung Quốc./

Nguồn: Risi
VPPA biên dịch