

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

HOÀNG THỊ KIM DUNG

**NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG OZONE VỚI XÚC TÁC XỈ THẢI KIM LOẠI ĐỂ
XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI CỦA NHÀ MÁY GIẤY**

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUẢN LÝ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG

Thái Nguyên, năm 2019

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

HOÀNG THỊ KIM DUNG

**NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG OZONE VỚI XÚC TÁC XỈ THẢI KIM LOẠI ĐỂ
XỬ LÝ CHẤT HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI CỦA NHÀ MÁY GIẤY**

Chuyên ngành: Quản lý tài nguyên và môi trường

Mã số: 8850101

LUẬN VĂN THẠC SĨ QUẢN LÝ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG

Cán bộ hướng dẫn khoa học: TS. Văn Hữu Tập

Thái Nguyên, năm 2019

LỜI CAM ĐOAN

Tôi là Hoàng Thị Kim Dung, xin cam đoan luận văn này công trình nghiên cứu do cá nhân tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn khoa học của TS. Văn Hữu Tập, không sao chép các công trình nghiên cứu của người khác. Số liệu và kết quả của luận văn chưa từng được công bố ở bất kì một công trình khoa học nào khác.

Các thông tin thứ cấp sử dụng trong luận văn là có nguồn gốc rõ ràng, được trích dẫn đầy đủ, trung thực và đúng qui cách.

Tôi hoàn toàn chịu trách nhiệm về tính xác thực và nguyên bản của luận văn.

Tác giả

Hoàng Thị Kim Dung

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới TS. Văn Hữu Tập (Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên) đã định hướng cho tôi những hướng nghiên cứu khoa học quan trọng trong quá trình thực hiện luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban lãnh đạo và các cán bộ kỹ thuật của Công ty cổ phần giấy An Hoà - Tuyên Quang đã nhiệt tình hỗ trợ và giúp đỡ tôi trong việc thu nhập thông tin, số liệu và mẫu nước thải sản xuất của Công ty để thực hiện quá trình nghiên cứu đề tài.

Tôi xin cảm ơn phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm thực hành thí nghiệm – Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện để tôi tiến hành các thí nghiệm nghiên cứu và phân tích kết quả thí nghiệm.

Tác giả

Hoàng Thị Kim Dung

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
1. Lý do chọn đề tài.....	1
2. Mục tiêu nghiên cứu.....	2
3. Nhiệm vụ nghiên cứu	2
4. Ý nghĩa khoa học của đề tài nghiên cứu	2
5. Những đóng góp mới của đề tài	2
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU.....	3
1.1 Tổng quan chung về nước thải ngành giấy Việt Nam	3
1.2 Các phương pháp xử lý nước thải ngành giấy	7
1.2.1 Phương pháp vật lý	7
1.2.2 Phương pháp hoá học	8
1.2.3 Phương pháp sinh học.....	8
1.2.4 Phương pháp oxy hoá nâng cao.....	8
1.3 Phương pháp oxy hoá nâng cao bằng tác nhân ozone	11
1.3.1 Ozone và cơ chế oxy hoá của ozone.....	11
1.3.2 Sản xuất ozone	14
1.3.3 Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình ozone hoá.....	14
1.3.4 Ưu và nhược điểm của các quá trình ozone hoá trong xử lý nước và nước thải	16
1.3.5 Ứng dụng của ozone trong xử lý nước và nước thải	17
1.4 Tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước về xử lý nước thải ngành giấy.....	18
1.4.1 Tình hình nghiên cứu trên thế giới	18
1.4.2 Tình hình nghiên cứu trong nước	24
1.5 Giới thiệu về nước thải Công ty cổ phần giấy An Hoà – Tuyên Quang.....	27
CHƯƠNG 2: ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	32
2.1 Nội dung, đối tượng và phạm vi nghiên cứu	32
2.1.1 Đối tượng nghiên cứu	32
2.1.2 Nội dung nghiên cứu.....	32
2.1.3 Phạm vi nghiên cứu	33
2.2 Phương pháp nghiên cứu.....	33
2.2.1 Hoá chất và thiết bị sử dụng	33
2.2.2 Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm	34

2.3 Mô hình nghiên cứu	39
2.3.1 Mô hình tạo ozone trong phòng thí nghiệm	39
2.3.2 Mô hình nghiên cứu quá trình ozone và chất xúc tác	40
2.4 Quy trình thực nghiệm	41
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	44
3.1 Đặc trưng nước thải sản xuất công ty cổ phần giấy An Hoà - Tuyên Quang	44
3.2 Đặc trưng các loại xỉ thải sử dụng làm xúc tác ozone	45
3.3 Ảnh hưởng của một số loại xỉ kim loại đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ trong nước thải giấy bằng ozone xúc tác	47
3.3.1. Hiệu quả xử lý màu và COD nước thải giấy bằng hệ ozone (O_3 /xỉ thải) xúc tác xỉ thải kim loại	47
3.3.2. Hiệu quả xử lý màu và COD của nước thải bằng hệ kết hợp ozone với hydroperoxyt và chất xúc tác xỉ thải kim loại (Hệ O_3/H_2O_2 /xỉ thải)	52
3.4 Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý nước thải bằng quá trình ozone hoá.....	56
3.4.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD và màu của nước thải bằng hệ O_3	56
3.4.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD và màu của nước thải giấy bằng hệ O_3 /xỉ Fe	59
3.4.3 Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD và màu nước thải giấy bằng hệ O_3/H_2O_2	61
3.4.4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD và màu nước thải giấy bằng hệ O_3/H_2O_2 /xỉ Fe	62
3.5 Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu quả xử lý nước thải bằng quá trình ozone hoá.....	66
3.5.1. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu suất xử lý COD và màu nước thải giấy bằng hệ O_3	66
3.5.2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác đến hiệu suất xử lý COD và màu của nước thải bằng hệ O_3/H_2O_2	68
3.6 Tính toán hằng số tốc độ phản ứng xử lý COD nước thải giấy	69
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	78
KẾT LUẬN.....	78
KIẾN NGHỊ	78

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

AOP _s	: Advanced Oxidation Processes – Những quá trình oxy hóa tiên tiến
AOX	: Adsorbable Organically bound Halogens – Halogen hữu cơ dễ bị hấp thụ
BOD	: Biological Oxygen Demand – Nhu cầu oxy sinh hóa
BTNMT	: Bộ tài Nguyên và Môi trường
BVTV	: Bảo vệ thực vật
COD	: Chemical Oxygen Demand – Nhu cầu oxy hóa học
DAF	: Dissolved Air Flotation – Tuyển nổi áp lực
HCHC	: Hợp chất hữu cơ
MBBR	: Moving Bed Biofilm Reactor – Bể xử lý sinh học sử dụng các vật liệu làm giá thể cho vi sinh dính bám vào để sinh trưởng và phát triển
MBR	: Membrane Bio- Reactor – Bể lọc sinh học bằng màng
NXB	: Nhà xuất bản
PAM	: Polyacrylamide
QCVN	: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia
SS	: Suspended Solids - Chất rắn lơ lửng
SMEWW	: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - Các phương pháp chuẩn phân tích nước và nước thải
TCVN	: Tiêu chuẩn Việt Nam
TOC	: Total Organic Carbon – Tổng cacbon hữu cơ
TNHH	: Trách nhiệm hữu hạn
TSS	: Total Suspended Solid - Tổng chất rắn lơ lửng
UASB	: Upflow Anaerobic Sludge Blanket - Bể xử lý sinh học dòng chảy ngược qua tầng bùn kỵ khí
UV	: Ultraviolet - tia tử ngoại

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 Quy trình sản xuất bột giấy.....	4
Hình 1.2 Quy trình sản xuất giấy.....	5
Hình 1.3 Sơ đồ ống phóng điện sản xuất ozone	14
Hình 1.4 Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải của Công ty Roemond Hà Lan.....	22
Hình 1.5 Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải giấy và bột giấy của Tập đoàn Hitachi- Asia.....	23
Hình 1.6 Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải giấy và bột giấy của Công ty Stora Enso Nymölla – Thụy Điển.....	23
Hình 1.7 Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải hiện tại của Công ty	26
Hình 1.8 Dây chuyền xử lý nước thải Công ty sản xuất giấy DIANA	27
Hình 1.9 Dây chuyền sản xuất bột giấy tại Công ty CP An Hoà – Tuyên Quang.....	29
Hình 2.1 Thiết bị tạo ozone Next 20P tại phòng Thí nghiệm.....	39
Hình 2.2 Sơ đồ thí nghiệm oxy hóa bằng ozone (cho 1 bình phản ứng).....	40
Hình 3.1 Ảnh SEM của các loại xỉ thải ban đầu: a- xỉ Fe; b- xỉ Cu; c- xỉ Pb; d- xỉ Zn; e- xỉ Cd	45
Hình 3.2 Thành phần các nguyên tố của các loại xỉ thải thông qua phân tích EDS.....	45
Hình 3.3 Ảnh hưởng của các loại xỉ đến hiệu suất xử lý màu – Hệ O ₃	47
Hình 3.4 Ảnh hưởng của các loại xỉ đến hiệu suất xử lý COD nước thải giấy – Hệ O ₃	48
Hình 3.5 Con đường oxy hóa các chất hữu cơ khi O ₃ kết hợp với xúc tác	49
Hình 3.6 Cơ chế hấp phụ trên chất xúc tác và oxy hóa các chất hữu cơ bị hấp phụ bởi O ₃ và OH*	50
Hình 3.7 Cơ chế phản ứng sinh ra gốc hydroxyl (OH*) hay các gốc khác bằng phản ứng của O ₃ với các kim loại bị khử của chất xúc tác	51
Hình 3.8 Ảnh hưởng của các loại xỉ đến hiệu suất xử lý màu của nước thải giấy bằng hệ O ₃ /H ₂ O ₂	52
Hình 3.9 Ảnh hưởng của các loại xỉ đến hiệu suất xử lý COD của nước thải giấy bằng hệ O ₃ /H ₂ O ₂ /xỉ thải	53
Hình 3.10. Hiệu suất xử lý COD của các hệ O ₃ , O ₃ /xỉ Fe, O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /xỉ Fe	55
Hình 3.11. Hiệu suất xử lý màu của các hệ O ₃ , O ₃ /xỉ Fe, O ₃ /H ₂ O ₂ , O ₃ /H ₂ O ₂ /xỉ Fe.....	55
Hình 3.12 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD – Hệ O ₃	57
Hình 3.13 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu – Hệ O ₃	57
Hình 3.14 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD – Hệ O ₃ /xỉ Fe.....	59
Hình 3.15. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu – Hệ O ₃ /xỉ Fe	60
Hình 3.16. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD nước thải giấy bằng hệ O ₃ /H ₂ O ₂	61
Hình 3.17 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu của nước thải giấy– Hệ O ₃ /H ₂ O ₂	62
Hình 3.18 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý COD - Hệ O ₃ /H ₂ O ₂ /xỉ Fe.....	63
Hình 3.19 Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu - Hệ O ₃ /H ₂ O ₂ /xỉ Fe	63
Hình 3.20 Hiệu suất xử lý COD nước thải giấy tại pH 7 của các hệ O ₃ ; O ₃ /xỉ Fe; O ₃ /H ₂ O ₂ ; và O ₃ /H ₂ O ₂ /xỉ Fe	65
Hình 3.21 Hiệu suất xử lý màu nước thải giấy tại pH 7	65

Hình 3.22 Ảnh hưởng của hàm lượng xỉ Fe đến hiệu suất xử lý COD - Hệ O_3	66
Hình 3.23. Ảnh hưởng của hàm lượng xỉ Fe đến hiệu suất xử lý màu - Hệ O_3	67
Hình 3.24 Ảnh hưởng của hàm lượng xỉ Fe đến hiệu suất xử lý COD – Hệ O_3/H_2O_2	68
Hình 3.25 Ảnh hưởng của hàm lượng xỉ Fe đến hiệu suất xử lý màu – Hệ O_3/H_2O_2	68
Hình 3.26 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Ozone với các loại xỉ thải	70
Hình 3.27 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Perozone với các loại xỉ thải.....	70
Hình 3.28 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Ozone đơn với các giá trị pH.....	71
Hình 3.29 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Ozone/xỉ Fe với các giá trị pH.....	71
Hình 3.30 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Perozone với các giá trị pH.....	72
Hình 3.31 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Perozone/xỉ Fe với các giá trị pH	72
Hình 3.32 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Ozone với các hàm lượng xỉ Fe	73
Hình 3.33 Đồ thị xác định hằng số tốc độ phản ứng (k^*) của quá trình xử lý COD nước thải giấy ở hệ Perozone với các hàm lượng xỉ Fe.....	73
Hình 3.34 So sánh giữa hằng số tốc độ phản ứng k^* của hệ Ozone và Perozone.....	75

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1 Thành phần và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải của 2 công đoạn chính trong sản xuất giấy.....	7
Bảng 1.2 Thế oxy hóa của một số chất.....	9
Bảng 3.1 Đặc trưng nước thải sản xuất của Công ty cổ phần giấy An Hoà.....	44
Bảng 3.2 Hiệu suất xử lý COD và màu của hệ O ₃ và O ₃ /xi Fe.....	60
Bảng 3.3 Tổng hợp kết quả hằng số tốc độ phản ứng k* của quá trình xử lý COD trong nước thải giấy ở các hệ Ozone và Perozone với các loại xỉ thải.....	74
Bảng 3.4 Tổng hợp kết quả hằng số tốc độ phản ứng k* của quá trình xử lý COD trong nước thải giấy ở các hệ Ozone và Perozone với các giá trị pH.....	75
Bảng 3.5 Tổng hợp kết quả hằng số tốc độ phản ứng k* của quá trình xử lý COD trong nước thải giấy ở các hệ Ozone và Perozone có xúc tác xỉ sắt với các giá trị pH.....	76
Bảng 3.6 Tổng hợp kết quả hằng số tốc độ phản ứng k* của quá trình xử lý COD trong nước thải giấy ở các hệ Ozone và Perozone với các hàm lượng xỉ sắt.....	77