

**BÀI THAM LUẬN HỘI THẢO KHOA HỌC
“MÔI TRƯỜNG, TÀI NGUYÊN THIÊN NHIÊN VÀ BIẾN ĐỔI
KHÍ HẬU Ở ĐBSCL - LẦN 3”**

**GIẢI PHÁP LOẠI BỎ CROM TRONG XỬ
LÝ NƯỚC THẢI THUỘC DA CÁ SẴU**

Nhóm tác giả:

Nguyễn Xuân Hoàng

Huỳnh Long Toàn

Lê Hoàng Việt

Khoa MT&TNTN, Trường ĐHCT



CANTHO UNIVERSITY

NỘI DUNG BÁO CÁO

- 1. Đặt vấn đề**
- 2. Phương pháp nghiên cứu**
- 3. Kết quả và thảo luận**
- 4. Kết luận và kiến nghị**



1. ĐẶT VẤN ĐỀ

- ❑ Ngành thuộc da ở Việt Nam đã và đang phát triển mạnh trong những năm gần đây, đặc biệt là thuộc da cá sấu (Bộ công thương, 2010);
- ❑ Công nghệ thuộc da: mức trung bình thấp; định mức nước thải 40 – 50 m³/tấn da muối > mức trung bình 30 m³/tấn da (Ngô Quang Đại và Nguyễn Hữu Cường, 2013).
- ❑ Crom là kim loại được sử dụng trong nước thải thuộc da (Cr³⁺, Cr⁶⁺) và cần loại bỏ ở xuống mức thấp 0,05 và 0,2 mg/L (QCVN 40:2011/BTNMT);
- ❑ Ngưỡng gây ức chế tương ứng cho công đoạn xử lý sinh học là 1 – 10 mg/L và 15 - 50 mg/L (Anthony & Breimhurst, 1981).
- ❑ Cần giải pháp loại bỏ crom hiệu quả; có thể dùng keo tụ tạo bông dùng FeCl₃ + oxy hóa nâng cao



2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Thí nghiệm (TN) sử dụng: Hóa chất, thiết bị Jartest, thiết bị ôzon – keo tụ tạo bông, nước thải tại cơ sở thuộc da Trịnh Văn Hoa (Vĩnh Long).

- Phân tích: pH, độ muối, độ màu, độ đục, SS, COD, BOD₅, ammonium, nitrate, TKN, P_t, Cr³⁺, Cr⁶⁺, crom tổng. Tách dòng thải chứa crom (3 lần lặp)

❑ Hóa chất sử dụng trong thí nghiệm gồm có PAC, Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃.6H₂O, Polymer cationic C-1492, Ca(OH)₂ (xem bảng)

Tên hóa chất	Độ tinh khiết	Trọng lượng riêng	Xuất xứ
polyaluminum chloride (PAC)	31% (chất không tan ≤ 1,5%)	-	Trung Quốc
Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	≥ 99%	-	Trung Quốc
FeCl ₃ .6H ₂ O	≥ 99%	-	Trung Quốc
Polymer cationic C-1492	-	0,75 g/mL	Anh
Ca(OH) ₂	≥ 95%	-	Trung Quốc



2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

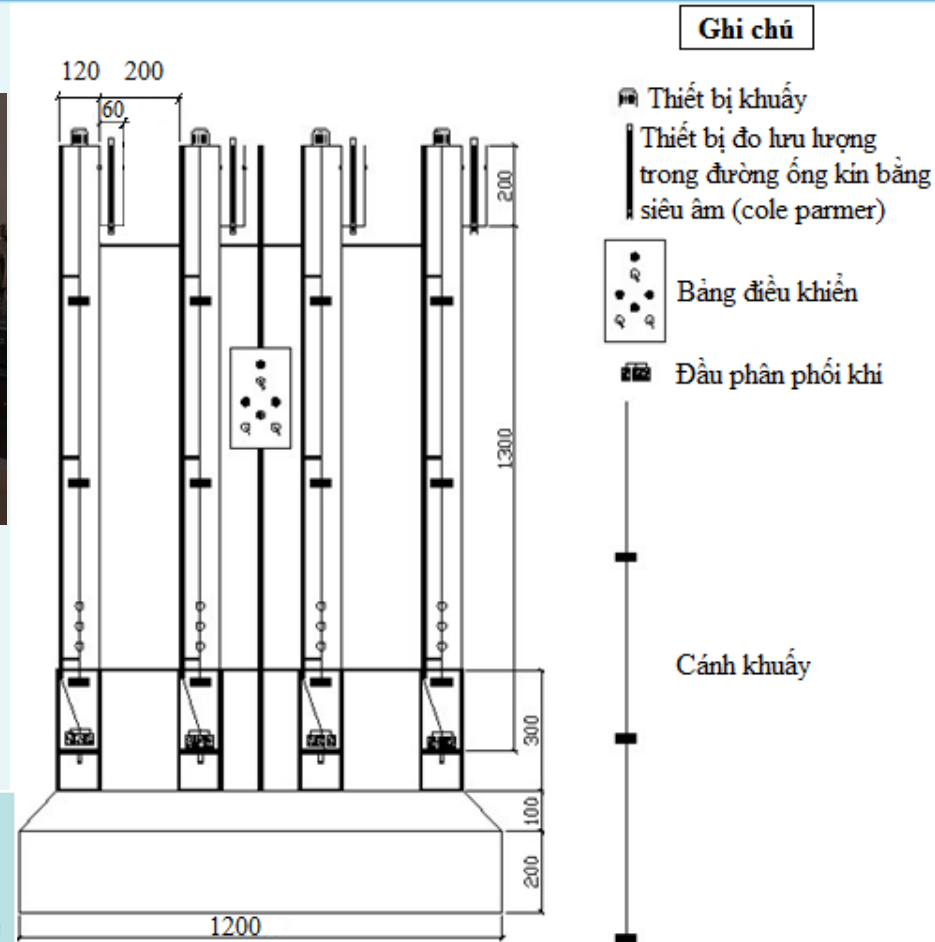
CANTHO UNIVERSITY

Thi ̣t ḅi Jartest



Tốc đ ộ khuấy 0 -300 vòng/phút;
thời gian khuấy 0 – 999 phút;
6 c ốc (2 lít/c ốc);
6 cánh khuấy đ ồng trục

$h = 1,2 - 1,5m$
Hình h ộp đ ựng, $d = 0,12m$
Tỷ l ệ $h/d = (5 - 10)$
 $V_{tn} = (1,4m \times 0,12m \times 0,12m) \times 4 \text{ c ốc} = 20L \times 4\text{c ốc} = 80 L$
(Th ể tích hoạt đ ộng 17L/c ốc)
Má y ôzôn có thi ̣t ḅi đ đo cole palmer (USA)
KI 10% đ ể hấp thu khí ôzôn dư



Thi ̣t ḅi Mô hình ôzôn – keo tụ tạo bông

www.ctu.edu.vn

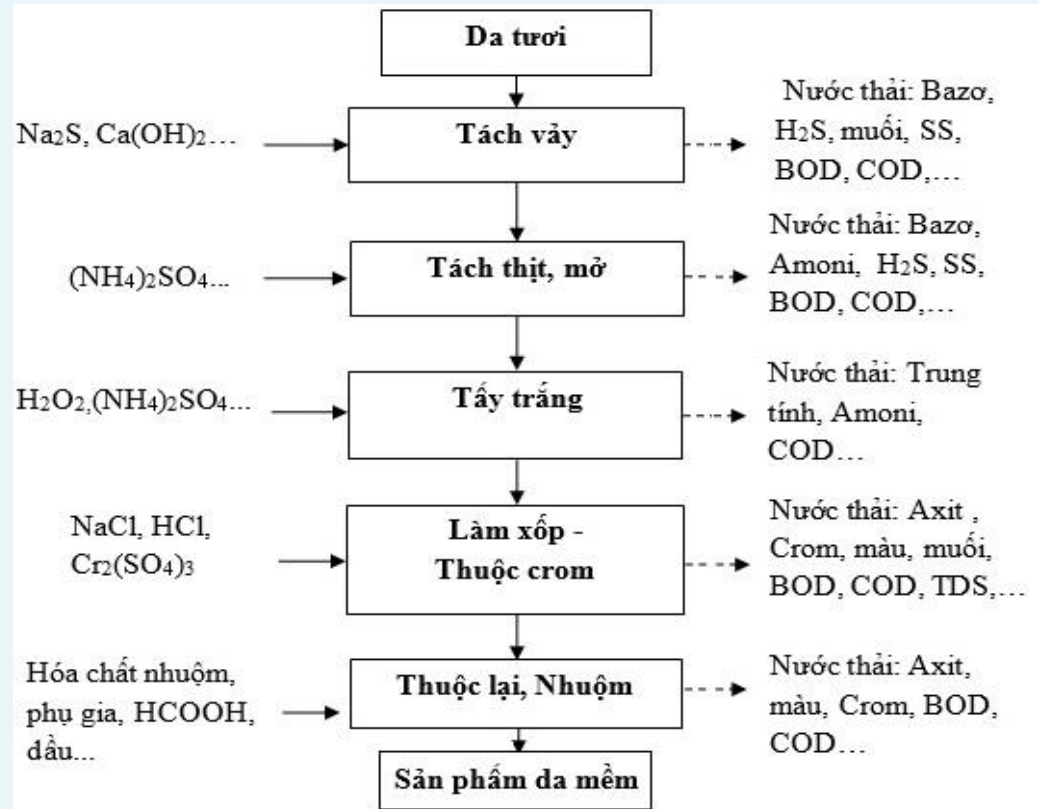


3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Đánh giá đặc tính nước thải

Khảo sát – đánh giá:

- ❑ Cơ sở nhỏ, thủ công
- ❑ Dùng Na_2S và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (làm mềm da – TÁCH VẢY), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (TÁCH THỊT MỠ), H_2O_2 và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (TẨY TRẮNG), NaCl , HCl và $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (khuếch tán chất thuộc vào da – LÀM XỐP – THUỘC CROM), hóa chất nhuộm, phụ gia, HCOOH và dầu (THUỘC LẠI – NHUỘM).
- ❑ Định mức dùng nước: 80 - 100 lít/kg da thành phẩm ~ 80 – 100 m³/tấn da: nhiều > mức trung bình VN 40 – 50 m³/tấn da hoặc tại các nước tiên tiến 30 m³/tấn da (Ngô Quang Đại et al, 2013)



Quy trình thuộc da các sáo cơ sở Trịnh Văn Hoa (Vĩnh Long)



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Đánh giá đặc tính nước thải

Thành phần nước thải:

Nồng độ ô nhiễm ở từng công đoạn sản xuất

Thông số	Nồng độ ô nhiễm ở từng công đoạn sản xuất					
	Tách vảy (I)	Tách thịt mỡ (II)	Tẩy trắng (III)	Thuộc crom (IV)	Nhuộm (V)	Dòng crom (VI)=IV+V
pH	12,2 ± 0,2	8,3 ± 0,2	7,3 ± 0,1	3,7 ± 0,2	4,4 ± 0,2	3,8 ± 0,1
Độ màu (Pt/Co)	134 ± 8,0	102 ± 13,5	43,3 ± 11,4	444 ± 85,0	700 ± 35,9	591 ± 91,2
Độ đục (NTU)	1162 ± 163	971 ± 80	348 ± 71	1018 ± 210	744 ± 240	1060 ± 61,5
SS (mg/L)	2287 ± 108	1963 ± 223	733 ± 144	2233 ± 277	1634 ± 403	2232 ± 130
BOD ₅ (mg/L)	4273 ± 141	1431 ± 430	373 ± 61	490 ± 64	796 ± 84	602 ± 82
COD (mg/L)	8086 ± 289	2603 ± 559	1106 ± 144	1569 ± 252	2367 ± 231	1889 ± 191
BOD/COD	0,53	0,55	0,38	0,31	0,34	0,32
Cr _{tổng} (mg/L)	KPH	KPH	KPH	1309 ± 58	224,7 ± 21	1028,67 ± 52
Cr ³⁺ (mg/L)						803,33 ± 23
Cr ⁶⁺ (mg/L)						225,33 ± 29



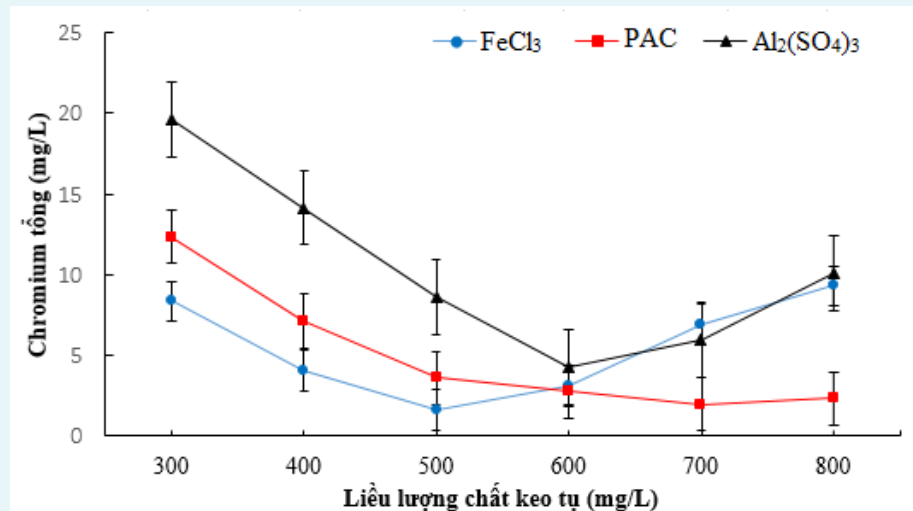
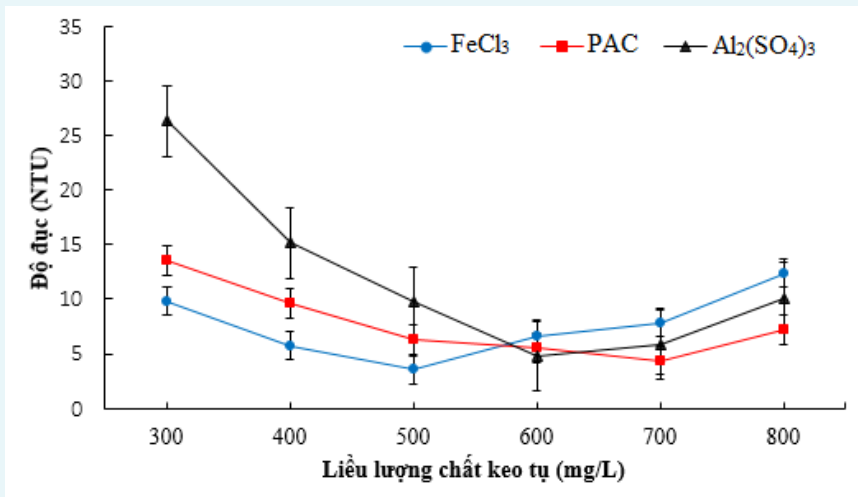
CANTHO UNIVERSITY

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.2 Xác định liều lượng chất keo tụ thích hợp cho quá trình keo tụ

TN1: Khảo sát quá trình keo tụ ở pH 7,5 mức 300 – 800 mg/L cho cả 3 loại FeCl_3 , PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ => chọn HS xử lý độ đục và crom tốt nhất.

Đầu vào: độ đục 1.060 NTU và Cr 1.022 mg/L. KQ thí nghiệm:



Chất keo tụ tăng, độ đục giảm – tăng lại.

Chất keo tụ tăng, độ đục giảm – tăng lại

Lượng CKT thích hợp loại bỏ độ đục và crom: 500 mg/L FeCl_3 , 700 mg/L PAC, 600 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ~ hiệu suất xử lý 99,67%; 99,58%, 99,55% và 99,84%, 99,81% và 99,59%.

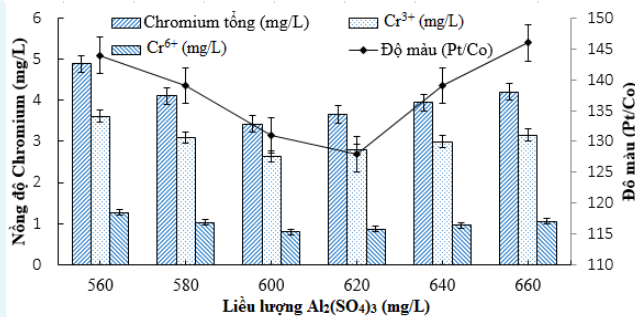
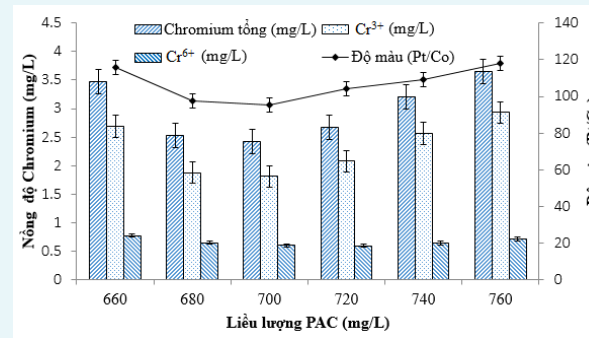
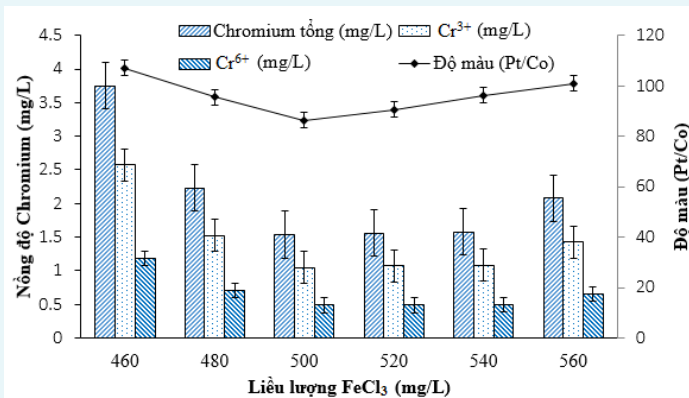


CANTHO UNIVERSITY

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.2 Xác định liều lượng chất keo tụ thích hợp cho quá trình keo tụ

TN2: Căn cứ KQ TN1, tiến hành TN2 ở mức chênh liều lượng 20 mg/L, cụ thể với: cấp (460, 480, 500, 520, 540 và 560 mg FeCl₃ /l); (660, 680, 700, 720, 740 và 760 mg PAC/L); (560, 580, 600, 620, 640 và 660 mg Al₂(SO₄)₃/L). KQ thí nghiệm



Khả năng bỏ độ màu và crom của CKT FeCl₃ ở 500 mg/L, PAC ở 700 mg/L và Al₂(SO₄)₃ ở 620 mg/L.

Đề nghị chọn:

FeCl₃ ở 500 mg/L, PAC ở 700 mg/L và Al₂(SO₄)₃ ở 600 mg/L ~ hiệu suất loại bỏ màu lần lượt là 82,27%, 83,74%, và 77,65%; với hiệu suất loại bỏ crom tổng là 99,85%, 99,76% và 99,66%



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.3 Xác định pH thích hợp cho quá trình keo tụ

Nước thải pH 3,9 (thấp); dùng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để nâng pH lên ngưỡng pH 6 – 8. (các giá trị khảo sát cụ thể ở pH 3,9; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0).

Thành phần nước thải trước & sau xử lý keo tụ ở 3 mức pH phù hợp

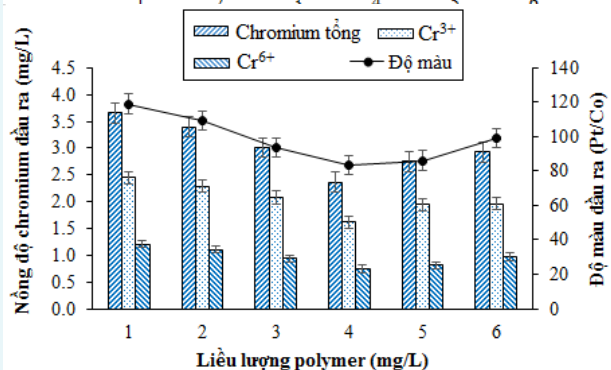
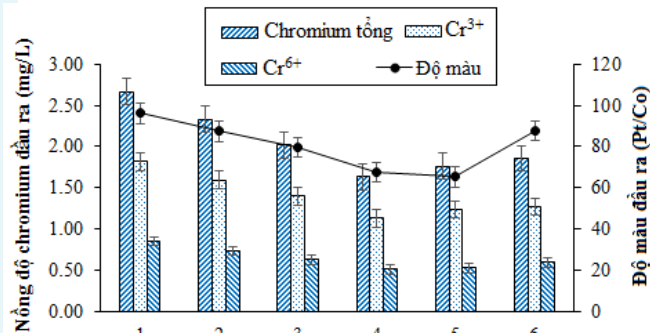
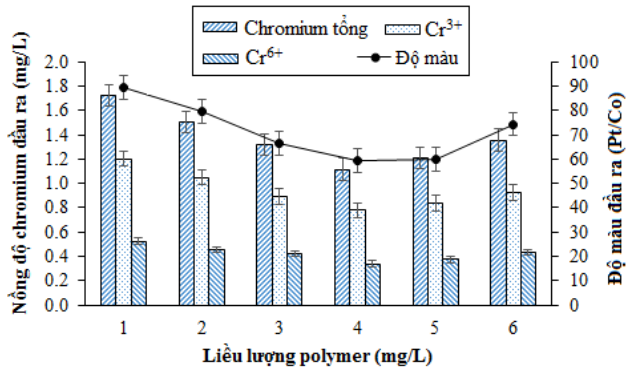
pH đầu vào	pH sau xử lý*	Độ đục (NTU)*	Độ màu (Pt/Co)*	Cr^{3+} (mg/L)*	Cr^{6+} (mg/L)*	Crom tổng (mg/L)*
Nước thải đầu vào						
3,9		982	534	697	285	982
Đối với FeCl_3						
7,0	6,6 ± 0,1d	8,6 ± 0,9d	89,8 ± 2,2d	1,10 ± 0,04d	0,58 ± 0,01d	1,69 ± 0,04d
7,5	6,9 ± 0,2e	3,9 ± 0,3e	75,0 ± 2,8e	0,97 ± 0,08e	0,49 ± 0,04e	1,45 ± 0,08e
8,0	7,7 ± 0,1f	6,5 ± 0,3f	82,1 ± 2,2f	1,06 ± 0,07f	0,53 ± 0,04f	1,59 ± 0,04f
Đối với PAC						
6,0	5,8 ± 0,1b	9,1 ± 0,4b	116,3 ± 5,0b	2,24 ± 0,14b	1,13 ± 0,08b	3,38 ± 0,08b
6,5	6,4 ± 0,1c	4,7 ± 0,4c	85,4 ± 4,5c	1,30 ± 0,07c	0,66 ± 0,07c	1,96 ± 0,08c
7,0	6,8 ± 0,1d	6,3 ± 0,3d	95,3 ± 2,9d	1,43 ± 0,04d	0,78 ± 0,02d	2,21 ± 0,07d
Đối với $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$						
3,9	3,7 ± 0,1a	69,1 ± 3,3a	176,3 ± 7,0a	7,17 ± 0,80a	3,90 ± 0,44a	11,07 ± 1,24a
6,0	5,7 ± 0,1b	10,2 ± 1,9b	138,3 ± 3,5b	2,41 ± 0,12b	1,30 ± 0,03b	3,71 ± 0,15b
6,5	6,3 ± 0,1c	5,2 ± 0,6c	106,7 ± 4,9c	1,94 ± 0,08c	1,06 ± 0,04c	2,99 ± 0,12c

pH nằm trong khoảng pH 6 – 9 cho cả ba loại phèn dùng trong quá trình keo tụ tạo bông (phù hợp với Wang *et al.*, 2005, Aboulhassan *et al.*, 2006). 3 loại phèn tiêu thụ alkalinity trong quá trình tạo bông nên nước thải có pH giảm so với trước khi xử lý (Pizzi, 2005).



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.4 Polymer thích hợp loại bỏ crom



Kết hợp FeCl₃, PAC và Al₂(SO₄)₃ với polymer [+]
C-1492 ở điều kiện pH 7,5 với liều lượng 500
mg/L FeCl₃, 700 mg/L PAC và 600 mg/L Al₂(SO₄)₃
(KQ mục 3.2). Polymer mức 1, 2, 3, 4, 5 và 6
mg/L. Kết quả thí nghiệm:

Ở 4mL polymer độ màu, crom tổng, Cr³⁺ và Cr⁶⁺ tương ứng:
với FeCl₃ là 59,2 Pt/Co, 1,11 mg/L, 0,78 mg/L và 0,33 mg/L;
với PAC là 67,57 Pt/Co, 1,63 mg/L, 1,13 mg/L và 0,51 mg/L;
với Al₂(SO₄)₃ là 83,25 Pt/Co, 2,26 mg/L, 1,62 mg/L và 0,74
mg/L. Hiệu suất xử lý tương đối cao cho màu và crom tổng,
lần lượt cho FeCl₃ là 91,2%, 99,90%; cho PAC là 90,00%,
99,85%; và cho Al₂(SO₄)₃ là 85,67%, 99,78%.

⇒ FeCl₃ là CKT cho hiệu quả xử lý tốt nhất (trùng đồng
với các kết quả nghiên cứu của *Ates et al., 1997; Kabdasli et
al., 1999; Song et al., 2004*).

⇒ Kết hợp HS với giá thành chọn NT 500 mg/L FeCl₃ +
4mg/L

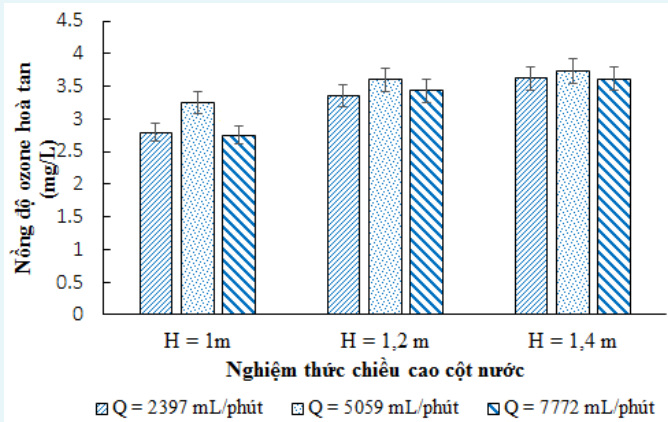


3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

CANTHO UNIVERSITY

3.5 Xác định lượng ôzon phù hợp cho quá trình sục ôzon

TN trên nước cấp; thời gian 1 – 10 phút ở 3 cấp lưu lượng $Q = 2397, 5059$ và 7772 mL/phút (tương ứng với 3 mức đo trên cole parmer: 10, 20 và 30) => Nồng độ ôzon ổn định và đạt trạng thái bão hòa sau 5 phút. Chọn $t = 5$ phút cho TN tiếp theo XĐ nồng độ ôzon và $H(m)$ cột nước:



Lưu lượng (mL/phút)	Chiều cao cột nước (H)		
	1 m*	1,2 m*	1,4 m*
Q = 2397	2,79 ± 0,09	3,36 ± 0,08	3,62 ± 0,05
Q = 5059	3,25 ± 0,06	3,60 ± 0,05	3,73 ± 0,05
Q = 7772	2,75 ± 0,10	3,43 ± 0,05	3,61 ± 0,10

3 TN: lượng ôzon hòa tan trong 3 thí nghiệm với chiều cao 1m, 1,2m, 1,4m, thời gian sục khí 5 phút. Lượng ôzon hòa tan cao khi thời gian dài. Tuy nhiên, khi tăng lưu lượng sục khí từ 2397 lên 5059 và 7772 mL/phút thì lượng ôzon hòa tan tăng lên ở lưu lượng 5059 mL/phút và giảm khi tăng lưu lượng lên 7772 mL/phút => thời gian sục khí dài chưa hẳn là tốt!

=> Chọn thời gian sục khí 5 phút, $H = 1,4m$ và $q = 5059$ mL/phút sẽ cho lượng ôzon hòa tan cao nhất $3,73$ mg/L O_3 . Áp dụng trong TN trên nước thải thuộc da thực tế.



3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.6 Xử lý crom bằng quá trình sục ôzon kết hợp keo tụ tạo bông

Tổng hợp KQ thí nghiệm trước, chọn thông số TN cho xử lý Crom:

- ✓ 500 mg/L FeCl₃ + 4 mg/L polymer (+)C-1492 cho quá trình keo tụ tạo bông (NT0)
- ✓ Thiết bị xử lý ôzon 80L, cao 1,4m (Q = 5059 mL/phút; **thời gian sục khí = 5, 10 và 15 phút**) – tương ứng với các nghiệm thức **NT1, NT2 và NT3**.

Chỉ tiêu thí nghiệm	Nghiệm thức (NT)					QCVN 40:2011 (cột A)
	Đầu vào	NT0	NT1	NT2	NT3	
pH*	7,5	7,2 ± 0,1a	7,2 ± 0,1a	7,1 ± 0,1b	7,1 ± 0,1b	6 - 9
Độ đục (NTU)*	1082	1,9 ± 0,3a	1,5 ± 0,1b	1,0 ± 0,2c	0,8 ± 0,1c	-
Độ màu (Pt/Co)*	682	63,5 ± 2,8a	54,5 ± 1,9b	36,8 ± 1,8c	33,7 ± 3,3c	50
Cr ³⁺ (mg/L)*	710	0,78 ± 0,10a	0,15 ± 0,03b	0,09 ± 0,02c	0,07 ± 0,01c	0,2
Cr ⁶⁺ (mg/L)*	302	0,36 ± 0,05	KPH	KPH	KPH	0,05
Crom tổng (mg/L)*	1012	1,14 ± 0,15a	0,15 ± 0,03b	0,09 ± 0,02c	0,07 ± 0,01c	-

=> pH, độ đục, độ màu Cr³⁺, Cr⁶⁺ đều giảm và đạt QCVN 40:2011 (cột A)



KẾT LUẬN & KIẾN NGHỊ

Kết luận

- Crom trong nước thải thuộc da có thể loại bỏ bằng quá trình keo tụ tạo bông + oxy hóa nâng cao
- Kết hợp quá trình keo tụ (500 mg/L FeCl_3 và 4 mg/L polymer C ở pH 7,5) và oxy hóa nâng cao với tác nhân ôzôn (cột cao 1,4 m, thể tích 17 L, công suất phát ôzôn 2 g/h, thời gian 10 phút) cho kết quả ghi nhận nồng độ Cr^{3+} , Cr^{6+} và màu trong nước thải đầu ra lần lượt là 0,09 mg/L, 0,00 mg/L và 36,8 Pt/Co (đạt QCVN 40:2011/BTNMT, cột A) và hoàn toàn không gây độc cho các công đoạn xử lý sinh học.

Kiến nghị

- Polymer C -1492 chưa mang lại hiệu quả loại bỏ crom cao – có thể nghiên cứu chất keo tụ thay thế khác



CHÂN THÀNH CẢM ƠN !