

Xác định điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ nước thải xeo giấy bằng phương pháp Quy hoạch thực nghiệm

Trịnh Lê Hùng¹, Nguyễn Quang Vinh², Đào Sỹ Đức^{1,*},
Nguyễn Đắc Vinh¹, Nguyễn Mạnh Hà¹

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

²Trung tâm Phân tích, Sở Khoa học & Công nghệ Hà Nội

Nhận ngày 24 tháng 9 năm 2008

Tóm tắt. Trong công trình này, PAC đã được sử dụng để keo tụ, xử lý nước thải xeo giấy. Ảnh hưởng của hàm lượng PAC, pH và thời gian keo tụ tới hiệu quả loại bỏ COD và độ đục đã được nghiên cứu, khảo sát. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm đã được sử dụng để khảo sát điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ. Kết quả nghiên cứu cho thấy, giá trị phù hợp về hàm lượng PAC, pH và thời gian xử lý tương ứng là 380 mg/L; 6.5 và 60 phút. Ở điều kiện trên, giá trị COD và độ đục sau xử lý tương ứng là 265 mg/L và 1.33 NTU.

Từ khóa: PAC, keo tụ, nước thải xeo giấy, phương pháp quy hoạch thực nghiệm.

1. Mở đầu

Ở Việt Nam, công nghiệp bột giấy và giấy là một trong những ngành giữ vị trí chiến lược quan trọng trong sự phát triển của nền kinh tế quốc dân [1], có tốc độ phát triển rất nhanh [2]. Tuy nhiên, do đặc thù của một ngành sản xuất phức tạp, sử dụng nhiều hóa chất, nguyên liệu nên môi trường ngành công nghiệp giấy (đặc biệt là công đoạn nấu bột) bị ô nhiễm cực kỳ trầm trọng [1-5].

Nước thải xeo giấy được hình thành trong quá trình hình thành và hoàn thiện tờ giấy, mặc dù có mức độ ô nhiễm không quá cao nhưng chứa hàm lượng khá lớn các chất hữu cơ hòa tan (BOD, COD) cao và nhiều các hợp chất lơ

lửng (TSS lớn) [3,6,7]. Nếu không được xử lý mà thải ra môi trường thì nước thải xeo giấy không những sẽ gây ảnh hưởng không nhỏ tới môi trường sống, sức khỏe và đời sống của các loài thủy sinh [4,6,7] cũng như con người mà còn gây lãng phí một lượng khá lớn bột giấy có thể tái sử dụng [8]. Nghiên cứu xử lý, tái sử dụng nước thải xeo giấy vì thế giữ một vị trí cực kỳ quan trọng trong ngành công nghiệp bột giấy và giấy.

Do chứa thành phần hữu cơ và TSS cao, tỷ lệ BOD/COD khá lớn nên trong thực tế để giải quyết bài toán nước thải xeo giấy người ta thường sử dụng các kỹ thuật keo tụ [4,6,7], tuyển nổi, sinh học [9]. Với những ưu thế của mình, kỹ thuật keo tụ thường được sử dụng trước tiên, nhất là khi cần nghiên cứu tái sử dụng bột giấy.

* Tác giả liên hệ, ĐT: +84-4-38261855.
E-mail: ducds@vnu.edu.vn

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ PAC, thời gian keo tụ và pH tới hiệu quả loại bỏ COD và hiệu quả loại bỏ màu đã được nghiên cứu, khảo sát. Dựa trên những kết quả thực nghiệm thu được, điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ đã được xác định bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm với sự hỗ trợ của phần mềm thống kê, mô hình và kế hoạch hóa thực nghiệm, Modde, phiên bản 5.0.

2. Thực nghiệm

2.1. Nước thải và hóa chất

Nước thải xeo giấy được lấy tại Công ty giấy Tây Đô (Đại Mỹ, Từ Liêm, Hà Nội) có các thông số ban đầu được trình bày trên bảng 1.

Bảng 1. Một số thông số ban đầu của nước thải

Thông số	Giá trị
pH	7 - 8
COD, mgO ₂ /L	985
Độ đục, NTU	60

Tác nhân keo tụ và trợ keo tụ sử dụng trong nghiên cứu này là PAC và C508 công nghiệp.

Các hóa chất sử dụng trong quá trình xác định COD thuộc loại tinh khiết phân tích.

2.2. Quy trình xử lý

Lấy 200 mL nước thải vào cốc thủy tinh 250 mL, điều chỉnh pH bằng NaOH (hoặc H₂SO₄), bổ sung PAC và tiến hành khuấy trộn. Khi đạt thời gian keo tụ cần thiết, tiếp tục bổ sung chất trợ keo tụ và khuấy trong thời gian 1 phút. Sau đó mẫu được đem xác định COD, độ đục.

2.3. Các phương pháp phân tích

Trong nghiên cứu này, COD được xác định theo các phương pháp tiêu chuẩn [10]. Độ đục được xác định trực tiếp bằng máy đo độ đục 2100 P Turbidimeter, HACH. Thiết bị MP 220,

pH Meter METTLER TOLEDO được sử dụng để xác định pH.

2.4. Thiết kế thực nghiệm

Phương pháp đáp ứng bề mặt đã được áp dụng để xác định điều kiện vận hành tối ưu cho quá trình keo tụ. Ảnh hưởng của ba nhân tố độc lập: hàm lượng PAC (x₁), pH (x₂) và thời gian keo tụ (x₃) tới hai hàm mục tiêu là COD (y₁) và độ đục (y₂) được xác định bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Các biến độc lập được mã hóa theo phương trình:

$$X_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x_i}$$

Trong đó: x_i là giá trị thực của biến X_i; x_{cp} là giá trị trung bình của khoảng biến đổi và Δx_i là khoảng thay đổi.

Ảnh hưởng của các nhân tố tới các hàm mục tiêu được mô tả theo mô hình bậc hai với phương trình (1):

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \left(\sum_{i=1}^n b_{ii} x_i \right)^2 + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Trong nghiên cứu này, n có giá trị bằng 3 nên phương trình (1) có thể triển khai thành [4,11]:

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} b_1 b_3 + b_{23} b_2 b_3 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{33} x_3^2 \quad (2)$$

Trong nghiên cứu này, cần tiến hành 34 thí nghiệm để hồi quy và xác định các hệ số trong phương trình (2): b₀, b₁, b₂, b₃, b₁₂, b₁₃, b₂₃, b₁₁, b₂₂, b₃₃. Ý nghĩa thống kê của các hệ số hồi quy được xác định bằng cách kiểm tra chuẩn Student. Phương trình hồi quy bậc hai được xác định dựa trên kết quả kiểm tra chuẩn Fisher. Mức độ phù hợp của mô hình hồi quy được thể hiện qua giá trị của R². Điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý được xác định bằng phần mềm Modde 5.0.

3. Kết quả và thảo luận

Quá trình thực nghiệm được tiến hành theo Bảng thiết kế thực nghiệm (bảng 2). Kết quả xác định COD và độ màu theo Bảng Kế hoạch thực nghiệm được trình bày trên bảng 3. Dựa trên phương pháp đáp ứng bề mặt, kết quả phân tích thực nghiệm được trình bày trên bảng 4 và bảng 5.

Như vậy có thể nhận thấy rằng thời gian ít ảnh hưởng tới COD nhưng ảnh hưởng khá mạnh tới độ đục. Cũng từ các kết quả thực nghiệm trên bảng 4 và bảng 5 có thể viết được phương trình hồi quy, mô tả sự phụ thuộc của y_1 , y_2 vào các nhân tố nồng độ PAC (x_1), pH (x_2) và thời gian (time, x_3) như sau:

$$y_1 = 270.974 + 30.282x_1 + 45.892x_2 + 106.6x_2^2 + 46.9x_1x_2$$

$$y_2 = 0.5665 + 3.0734x_1 - 10.3589x_2 + 0.3273x_3 + 3.461x_1^2 + 6.697x_2^2 + 1.7556x_3^2 - 3.6075x_1x_2 + 1.165x_1x_3 - 0.3725x_2x_3$$

Hai phương trình hồi quy ở trên phản ánh khá chính xác mô hình thực nghiệm, điều này được khẳng định qua các giá trị độ lệch chuẩn R^2 , và tính tương thích của mô hình Q^2 (những giá trị này khá gần 1.00, bảng 4 và bảng 5) và hình biểu diễn sự tương quan giữa giá trị COD, A_{529} thu được từ thực nghiệm và thu được từ mô hình tiên đoán (hình 3 và hình 4 tương ứng).

Những kết quả trên bảng 4 và bảng 5; hình 3 và hình 4 cho thấy, mô hình tiên đoán có thể dự đoán giá trị COD và A_{529} với độ chính xác rất cao, tương ứng là 94.42% và 99.99%; sự khác biệt giữa những giá trị thu được từ mô hình dự đoán và những giá trị thực nghiệm chỉ có một sự sai khác nhỏ.

Bảng 2. Bảng thiết kế thực nghiệm

Nhân tố	Nhân tố gốc (x)	Biến mã hóa (X)				
		-1.68	-1	0	+1	+1.68
Hàm lượng PAC, mg/L	x_1	97.7	200	350	500	602.3
pH	x_2	2.63	4	6	8	9.36
Thời gian, phút	x_3	13.18	20	30	40	46.82

Bảng 3. Kết quả thực nghiệm theo Bảng Kế hoạch thực nghiệm

Nồng độ PAC (mg/L)	pH	Thời gian (phút)	COD (mg/L)	Độ đục (NTU)
200	4	20	587.04	16.5
500	4	20	469.92	27.6
200	8	20	368	3.77
500	8	20	411.36	0.58
200	4	40	548	15.5
500	4	40	352.8	31.4
200	8	40	411.36	1.42
500	8	40	430.88	2.75
97.7	6	30	352.8	5.41
602.3	6	30	255.2	15.42
350	2.636	30	626.08	37.11
350	9.364	30	453.28	2.03
350	6	13.18	313.76	5.04
350	6	46.82	294.24	6.14
350	6	30	274.72	0.56
350	6	30	274.72	0.56
350	6	30	274.72	0.56

Bảng 4. Các hệ số hồi quy thu được từ thực nghiệm (hàm mục tiêu: COD)

COD	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int (±)
Const.	270.974	23.499	8.30E-06	55.567
X ₁	-30.282	11.0346	0.028739	26.093
X ₂	-45.8924	11.0346	0.004247	26.093
X ₃	-9.2334*	11.0346	0.430357	26.093
X ₁ ²	23.2952	12.1439	0.096576	28.716
X ₂ ²	106.6	12.1439	5.02E-05	28.716
X ₃ ²	23.2952	12.1439	0.096575	28.716
X ₁ X ₂	46.9	14.4181	0.014002	34.0939
X ₁ X ₃	-12.74	14.4181	0.406230	34.0939
X ₂ X ₃	27.38	14.4181	0.099352	34.0939

N = 17	Q ² =	0.576	Cond. no. =	4.9932
DF = 7	R ² =	0.944	Y-miss =	0
	R ² Adj. =	0.872	RSD =	40.7806
			Conf. lev. =	0.95

Ở điều kiện tối ưu đã khảo sát được, giá trị COD và độ đục có giá trị lần lượt là xấp xỉ 263.76 mg/L và 1.3296 NTU. Các giá trị tương ứng thu được khi tiến hành kiểm tra sự phù hợp của mô hình bằng thực nghiệm là 265.12 mg/L; 1.3345 NTU. Kết quả thực nghiệm này cho thấy mô hình dự đoán có độ chính xác khá cao, đảm bảo độ tin cậy. Đây là một công cụ hữu ích trong việc tiên đoán kết quả cũng như tối ưu hóa thực nghiệm.

* Những hệ số in nghiêng là những hệ số không có ý nghĩa trong phương trình hồi quy.

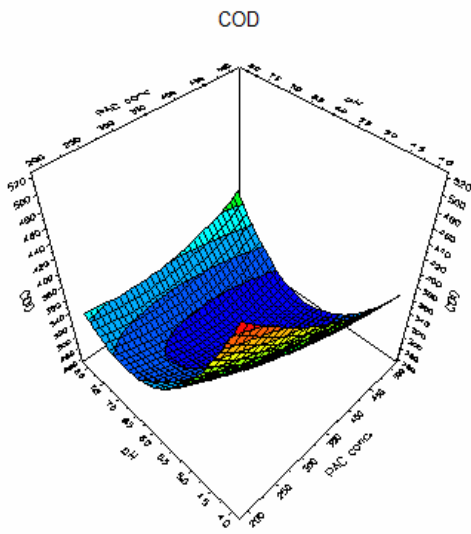
Bảng 5. Các hệ số hồi quy thu được từ thực nghiệm (hàm mục tiêu: Độ đục)

Độ đục	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int (±)
Const.	0.566468	0.0925674	0.00048	0.21889
X ₁	3.07337	0.0434675	2.98E-11	0.10279
X ₂	-10.3589	0.0434675	6.05E-15	0.10279
X ₃	0.327288	0.0434675	0.00013	0.10279
X ₁ ²	3.46106	0.0478371	2.53E-11	0.11312
X ₂ ²	6.69704	0.0478371	2.50E-13	0.11312
X ₃ ²	1.75558	0.0478371	2.90E-09	0.11312
X ₁ X ₂	-3.6075	0.0567959	6.30E-11	0.13430
X ₁ X ₃	1.165	0.0567959	1.64E-07	0.13430
X ₂ X ₃	-0.3725	0.0567959	0.00031629	0.13430

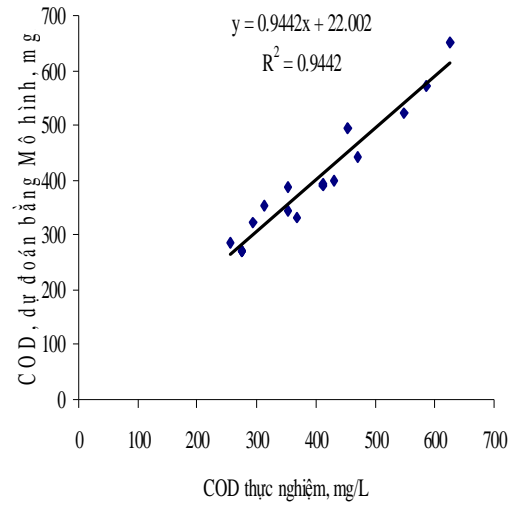
N = 17	Q ² =	0.999	Cond. no. =	4.9932
DF = 7	R ² =	1	Y-miss =	0
	R ² Adj. =	1	RSD =	0.1606
			Conf. lev. =	0.95

Bảng 6. Điều kiện tối ưu (tn: thực nghiệm; dd: dự đoán)

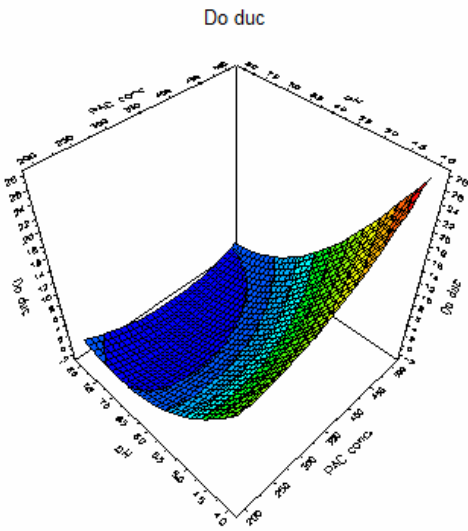
PAC (mg/L)	pH	Thời gian (phút)	COD _m (mg/L)	Độ đục _m (NTU)	COD _{dd} (mg/L)	Độ đục _{dd} (NTU)
380	6.5	30	263.76	1.3296	265.12	1.3345



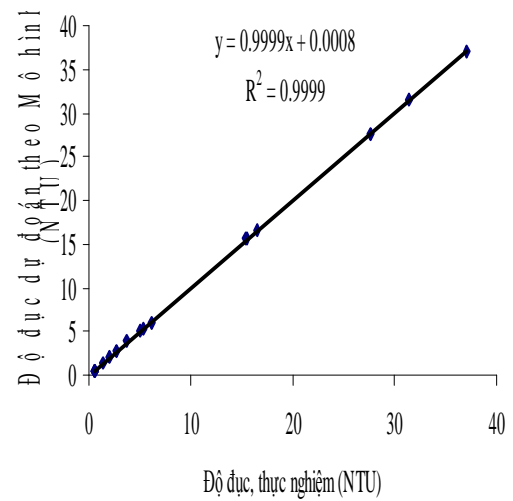
Hình 1. Sự biến thiên của COD theo pH và nồng độ PAC, khi thời gian keo tụ không đổi.



Hình 3. Tương quan giữa giá trị COD thực nghiệm và COD dự đoán từ mô hình.



Hình 2. Sự biến thiên của độ đục theo pH và nồng độ PAC, khi thời gian keo tụ không đổi.



Hình 4. Tương quan giữa giá trị độ đục thực nghiệm và độ đục dự đoán từ mô hình.

4. Kết luận

Kỹ thuật keo tụ sử dụng PAC kết hợp với tác nhân trợ keo tụ C508 phù hợp để xử lý nước thải xeo giấy. Điều kiện tối ưu để tiến hành xử lý được xác định theo nồng độ PAC, thời gian keo tụ và pH tương ứng là 380 mg/L; 30 phút và 6.5. Sự khác biệt nhỏ giữa những giá trị thu được từ thực nghiệm và những giá trị thu được từ thực nghiệm cho thấy phương pháp đáp ứng bề mặt là một công cụ hữu ích và phù hợp để tối ưu hóa quá trình keo tụ, loại bỏ chất hữu cơ và độ đục từ nước thải xeo giấy.

Lời cảm ơn

Các tác giả xin chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Sở Khoa học và Công nghệ thành phố Hà Nội với đề tài khoa học mã số số 01C-09/04-2008-2.

Tài liệu tham khảo

- [1] Đào Sỹ Đức, Cao Thế Hà, *Nghiên cứu xử lý dịch đen nhà máy giấy Hòa Bình bằng phương pháp keo tụ*, Tuyển tập công trình khoa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 2006, trang 206-214.
- [2] 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* 1 (2007) 12.
- [3] Đào Sỹ Sành, *Báo cáo tổng quan Công nghiệp Giấy và vấn đề môi trường*. Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulo, Hà Nội, 1996.
- [4] A.L. Ahmad, S.S. Wong, T.T. Teng, A. Zuhairi, Optimization of coagulation – flocculation process for pulp and paper mill effluent by response surface methodology analysis, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 162.
- [5] Lothar Gottsching, *Environmental Protection in the Pulp and Paper Industry*, Ha Noi, 2001.
- [6] L. Ben Mansour, I. Ksentini, B. Elleuch, Treatment of wastewater of paper industry by coagulation – electroflotation, *Desalination* 208 (2007) 34.
- [7] Vimal Chandra Srivastava, Indra Deo Mall, Indra Mani Mishra, Treatment of pulp and paper mill wastewaters with poly aluminium chloride and bagasse fly ash. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 260 (2005) 17.
- [8] Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulo, *Báo cáo đề xuất kế hoạch tổng thể phát triển bền vững bảo vệ môi trường ngành Công nghiệp Giấy đến năm 2010*, Hà Nội, 2002.
- [9] Cao Thế Hà, *Báo cáo Dự án sản xuất thử nghiệm Xử lý nước thải bằng phương pháp Keo tụ - hấp phụ - vi sinh*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Hà Nội, 2002.
- [10] APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. Washington, DC, 1995.
- [11] Zhi-Wen Wang, Xun-Li Liu, Medium optimization for antifungal active substances production from a newly isolated *Paenibacillus* sp., Using response surface methodology. *Bioresource Technology*, Vol. 99 (2008) Issue 17, pp. 8245-8251.

Determining optimized conditions for coagulation of Paper industry effluent by Experiment planning method

Trinh Le Hung¹, Nguyen Quang Vinh², Dao Sy Duc¹,
Nguyen Dac Vinh¹, Nguyen Manh Ha¹

¹*Faculty of Chemistry, College of Science, VNU, 19 Le Thanh Tong, Hanoi, Vietnam*

²*Center for Analysis, Hanoi Dept. of Science and Technology*

Coagulation is a proven technique for the treatment of high suspended solids wastewater. In this study, the coagulation using poly aluminium chloride (PAC) was applied in order to remove organic compounds (COD) and turbidity from paper industry effluent. The effects of some key operating parameters which were PAC dose, pH as well as contact time on the COD and turbidity removals were investigated. Response surface methodology (RSM) showed that PAC dose of 380 mg/L; pH of 6.5; contact time of 60 minutes were optimum conditions for the coagulation of paper industry effluent. At optimized conditions, these values of COD and turbidity were approximately 265 mgL⁻¹ and 1.33 NTU, respectively. The experimental results also indicated that coagulation using PAC was very efficient and able to achieve more than 90% COD and turbidity; the model was a suitable and useful tool to predict and optimize the treatment of paper industry effluent by the coagulation using PAC as a coagulant.

Keywords: Optimization, coagulation, poly aluminium chloride (PAC), paper industry effluent, RSM.