

Xử lý nước thải xi mạ bằng phương pháp keo tụ điện hóa sử dụng bể sục khí với điện cực hình trụ

- Tô Thị Hiền
- Lê Minh Hoàng
- Nguyễn Thị Phương Thảo
- Nguyễn Lý Sỹ Phú

Trường Đại Học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 01 năm 2016, nhận đăng ngày 02 tháng 12 năm 2016)

TÓM TẮT

Nghiên cứu này nhằm mục đích xử lý kim loại nặng có trong nước thải xi mạ bằng phương pháp keo tụ điện hóa. Nước thải xi mạ chưa qua xử lý được lấy từ nhà máy xi mạ với nồng độ cao các kim loại Cr, Ni, Cu, Zn (riêng với Cr, nồng độ tổng của Cr(III) và Cr(VI) lên đến 350 ppm). Mô hình bể thí nghiệm có thể tích 2 L. Điện cực sắt hình trụ được sử dụng trong thí nghiệm, quá trình vận hành được sục khí oxygen nguyên chất 99 % nhằm tăng hiệu quả xử lý. Kết quả cho thấy rằng pH, mật độ dòng điện, và thời gian xử lý ảnh hưởng lớn đến hiệu quả xử lý của phương pháp keo tụ điện hóa. Hiệu suất xử lý đạt hơn 99,9 % đối với tất cả các kim loại nặng trong

nước thải khi vận hành mô hình với mật độ dòng điện $9,4 \text{ mA/cm}^2$, thời gian 30 phút tại pH nước thải 5. Kết quả tối ưu bằng RSM gần như tương đương với kết quả tối ưu bằng thực nghiệm với mật độ dòng điện $8,79 \text{ mA/cm}^2$, thời gian xử lý 30,01 phút và pH 4,95. Ngoài ra, phương pháp này có khả năng xử lý tốt kim loại nặng ở nhiều khoảng nồng độ. Điện cực trong quá trình sử dụng bị ăn mòn không đáng kể qua khảo sát quét thế tuần hoàn. Với hiệu quả xử lý cao, cách vận hành đơn giản, không cần tiêu tốn hóa chất, lượng điện tiêu thụ chỉ 10 kWh/m^3 , đây là phương pháp triển vọng có thể áp dụng trong việc xử lý nước thải xi mạ trong thực tế.

Từ khóa: keo tụ điện hóa, điện cực sắt, bể sục khí, nước thải xi mạ, kim loại nặng

MỞ ĐẦU

Kim loại nặng phát sinh từ nhiều ngành công nghiệp khác nhau như hóa chất, pin và ắc quy, khai khoáng, gia công và chế biến kim loại... Trong đó, công nghiệp xi mạ là một ngành điển hình trong xả thải kim loại nặng [1]. Nhiều phương pháp lý, hóa và sinh học bao gồm hấp phụ, kết tủa, trao đổi ion, thẩm thấu ngược, lọc màng được sử dụng để xử lý kim loại nặng nhưng vẫn còn một số tồn tại như hiệu quả chưa cao hoặc tiêu tốn nhiều hóa chất [2].

Kết tủa kim loại nặng dưới dạng hydroxide là phương pháp hiệu quả nhất trong loại bỏ kim loại

nặng khỏi dòng thải. Phương pháp này hiện tại được áp dụng phổ biến bằng cách cho hóa chất keo tụ như phèn nhôm hoặc phèn sắt vào, sau đó điều chỉnh pH của nước thải để loại bỏ các chất ô nhiễm dưới dạng các bông cặn keo tụ. Tuy phương pháp này hiệu quả, nhưng giá thành cao do sử dụng hóa chất, bên cạnh đó, việc thêm hóa chất vào nước thải có thể tạo ra các sản phẩm phụ, trở thành chất ô nhiễm thứ cấp [3].

Phương pháp keo tụ điện hóa là kỹ thuật hiệu quả để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp. Quá trình vận hành tương đối đơn

giản, năng lượng tiêu thụ hợp lý, lượng bùn hình thành thấp, không tạo ra các sản phẩm phụ trong quá trình xử lý; từ đó cho thấy keo tụ điện hóa là một kỹ thuật tiềm năng để thay thế các phương pháp hiện tại, với khả năng áp dụng thực tế cao. Xuất phát từ thực tiễn đó, nghiên cứu này thực hiện việc xử lý một số kim loại nặng trong nước thải xi mạ bằng phương pháp keo tụ điện hóa nhằm mở ra hướng đi khác trong xử lý nước thải xi mạ với chi phí thấp, hiệu quả cao. Có thể đáp ứng được nhu cầu xử lý nước thải của doanh nghiệp nhưng vẫn đảm bảo việc bảo vệ môi trường [4].

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Mô hình thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành trên mô hình keo tụ điện hóa tự tạo gồm:

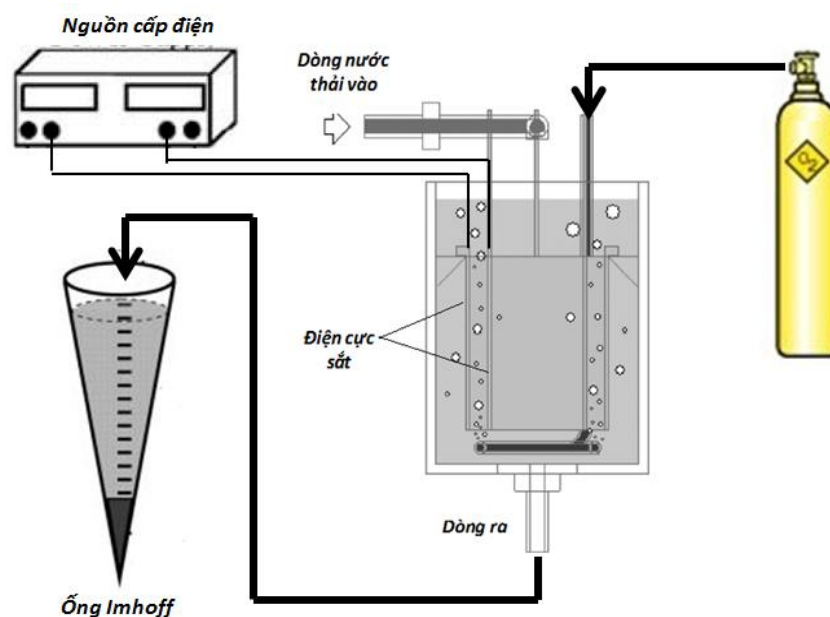
Một bể hình trụ bằng thủy tinh (I) có thể tích 2 L. Hai điện cực sắt hình trụ rỗng có đường kính 7,5 cm và 6 cm, chiều cao 10 cm, mỗi điện cực dày 3 mm được đặt vào trong bể, cách đáy bể 2 cm. Dưới đáy bể trang bị thanh phân phối khí, có

nhệm vụ phân bố oxygen đều khắp bể, đồng thời khuấy trộn nước trong quá trình xử lý. Trước mỗi thí nghiệm, các điện cực được ngâm trong HNO_3 15 % trong 10 s, sau đó rửa lại bằng nước cất để làm sạch lớp oxide sắt bám bên ngoài điện cực trước khi đưa vào bể. Thể tích nước đưa vào bể là 1,3 L, và được điều chỉnh pH bằng HNO_3 5 N và NaOH 5N [4].

Bình chứa oxygen 99 % (II) cung cấp oxygen cho mỗi thí nghiệm với lưu lượng 4 L/phút. Khí oxy này dùng để oxygen hóa Fe^{2+} sinh ra từ điện cực thành các kết tủa hydroxide.

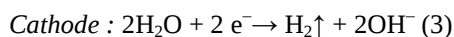
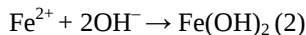
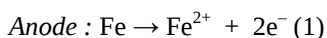
Nguồn điện đi qua một Inverter chuyển điện một chiều (III), sử dụng thiết bị đo điện thế của Saip Group có hiệu điện thế 0–15 V, mật độ dòng từ 0–6 A, điều chỉnh điện áp bằng núm vặn tăng đồng thời cường độ dòng và điện thế. Nguồn điện một chiều nối với hai điện cực trong bể phản ứng.

Nước thải sau khi xử lý được chuyển sang ống Imhoff bằng thủy tinh (IV), lắng trong 2 tiếng, nước sau lắng được lọc qua giấy lọc 0,45 μm .

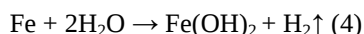


Hình 1. Mô hình thí nghiệm gồm 4 bộ phận chính: bể phản ứng, bình oxy, nguồn cấp điện và ống Imhoff

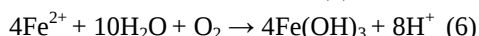
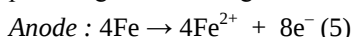
Khi cho dòng điện chạy qua hai điện cực trong bể phản ứng, quá trình điện phân sẽ diễn ra trên hai điện cực. Các phản ứng diễn ra trên hai điện cực như sau [5]:



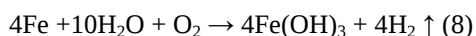
Phản ứng tổng thể:



Trong điều kiện acid và có sự khuếch tán khí oxygen, các phản ứng diễn ra bao gồm:



Phản ứng tổng thể:



Trong quá trình hình thành các hydroxide sắt sinh ra từ điện cực, các kim loại trong nước thải sẽ đồng kết tủa với các hydroxide sắt này, và được loại bỏ khỏi nước thải.

Nước thải

Nước thải được lấy từ nhà máy xi măng tại khu công nghiệp thuộc tỉnh Long An. Tính chất vật lý và hóa học của nước thải được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Tính chất vật lý và hóa học của nước thải xi măng đầu vào

Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
pH	-	2,36
Cr	mg/L	350 ± 3
Cu	mg/L	40 ± 1
Ni	mg/L	105 ± 2
Zn	mg/L	5 ± 0,2
Độ dẫn	mS/cm	5,29

Phương pháp thực nghiệm

Các thí nghiệm được thực hiện để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nước thải: pH, mật độ dòng điện, thời gian xử lý để tối ưu hóa mô hình. Sau đó tiến hành khảo sát nồng độ nước thải xi măng ở điều kiện tối ưu và sử dụng

phương pháp đáp ứng bề mặt (RSM – Response Surface Methodology) để kiểm tra sự tối ưu hóa mô hình. Khảo sát các phản ứng xảy ra và sự ăn mòn điện cực bằng quét thế CV và Tafel.

Các kim loại nặng Cr, Cu, Ni, Zn, Fe được phân tích bằng phương pháp Khối phổ plasma cảm ứng (ICP – MS). pH nước thải được đo bằng máy Schott - LAB 850, độ dẫn được đo bằng máy Schott - Handylab Multi 12. Tất cả thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

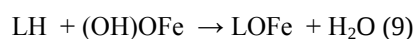
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

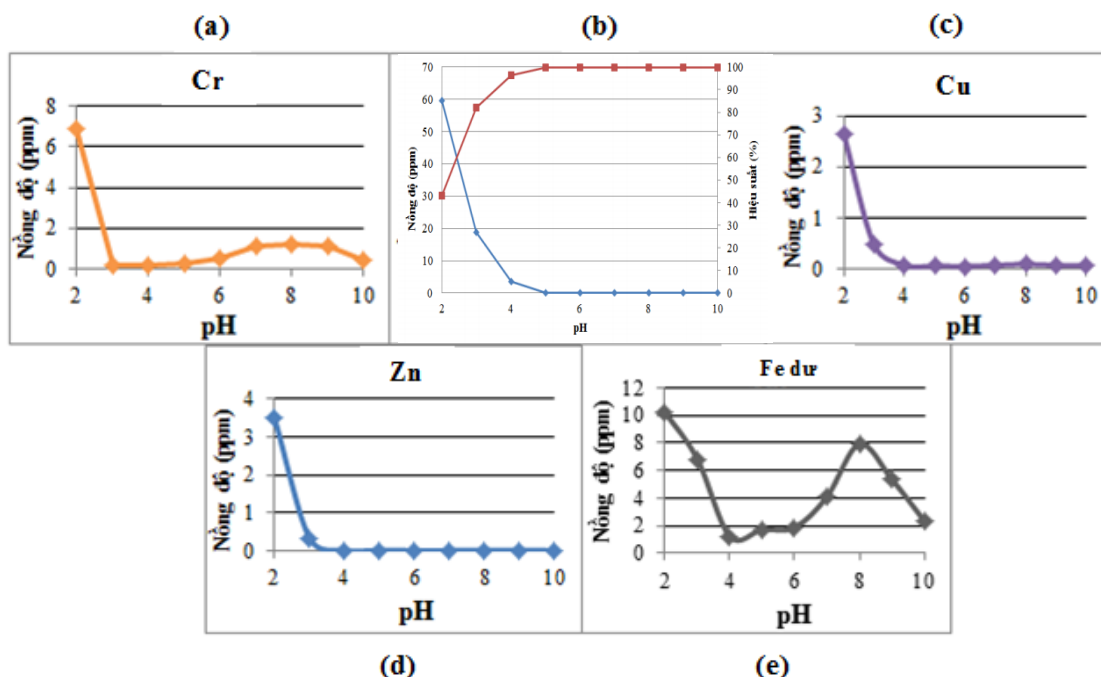
Quá trình keo tụ điện hóa bị ảnh hưởng bởi một số điều kiện như pH nước thải, độ dẫn điện của nước thải, mật độ dòng điện và thời gian điện phân. Do vậy, để tăng hiệu quả xử lý, các yếu tố ảnh hưởng này được chọn để khảo sát.

Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý kim loại trong nước thải

pH ảnh hưởng lên độ dẫn của nước thải, sự hòa tan của Fe tại điện cực, sự hình thành của các hydroxide. Trong thí nghiệm khảo sát pH tối ưu, nước thải xử lý có tính chất như trong Bảng 1, mật độ dòng điện được giữ tại 14,1 mA/cm², thời gian xử lý là 60 phút, khoảng cách điện cực là 1,2 cm, giá trị pH khảo sát từ 2 đến 10.

Hiệu quả xử lý các kim loại thể hiện tại Hình 2, trong đó, nồng độ các kim loại nickel, đồng và kẽm (Hình 2 (B), (C), (D)) có chung xu hướng là tại pH càng cao thì nồng độ xử lý càng tốt. Giải thích điều này là do ở pH thấp, sắt sinh ra tại anode tồn tại ở dạng hòa tan (Fe²⁺) trong môi trường acid, và chúng chỉ có thể bắt đầu kết tủa khi pH của nước thải chuyển dần lên trạng thái trung tính hoặc kiềm. Khi pH nước thải tăng, lúc này sẽ diễn ra quá trình cộng kết hấp phụ các kim loại nặng vào các bông cặn: sự hấp phụ các kim loại nặng vào các bông cặn chủ yếu do sự trao đổi các ligand. Sự trao đổi các ligand (L) trong quá trình hấp phụ được mô tả theo phương trình dưới đây:





Hình 2. Đồ thị biểu diễn nồng độ còn lại các kim loại Cr (A), Ni (B), Cu (C), Zn (D) và nồng độ Fe dư (E) sau xử lý khi pH thay đổi từ 2–10

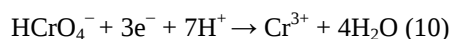
Ngoài ra, tại pH cao, trong môi trường kiềm, các cation kim loại Ni^{2+} , Cu^{2+} và Zn^{2+} còn có thể được xử lý bởi cơ chế thứ hai là các kim loại này sẽ kết hợp với OH^- trong nước thải tạo ra các hydroxide kim loại kết tủa, và bị loại bỏ khỏi nước thải [7].

Trong các kim loại được xử lý bằng quá trình keo tụ điện hóa thì với Cr, hiệu quả xử lý tương đối ở pH cao và tốt ở pH thấp (từ 3, 4 – Hình 2A). Khi ở pH cao, dạng crom chủ yếu được loại bỏ khỏi dung dịch là Cr(III) do kết tủa tạo thành $\text{Cr}(\text{OH})_3$, tuy nhiên dạng Cr(VI) vẫn tồn tại trong dung dịch [8]. Ở pH thấp, hiệu quả xử lý tốt là do cả Cr(VI) và Cr(III) đều được xử lý. Việc loại bỏ Cr(VI) bằng keo tụ điện hóa gồm 2 giai đoạn:

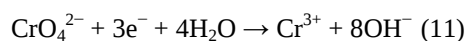
Đầu tiên là quá trình khử Cr(VI) thành Cr(III) ở cathode do quá trình điện phân tại điện cực sắt trong nước thải hoặc bằng ion Fe^{2+} tan ra từ quá trình oxy hóa điện cực sắt anode; tiếp theo là quá trình đồng kết tủa của hydroxides Fe(III) và Cr(III).

Nếu xét đến cơ chế khử Cr(VI) thành Cr(III) do quá trình điện phân tại cathode trong nước thải thì lúc này, các phản ứng diễn ra tại cathode như sau:

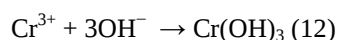
Trong môi trường acid:



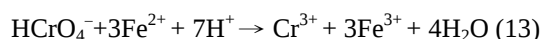
Trong môi trường kiềm:



Sau khi Cr^{3+} được tạo ra, nó sẽ kết hợp với ion OH^- có sẵn trong nước thải, hoặc các ion OH^- sinh ra từ chính quá trình điện phân tại cathode để tạo ra hydroxide kim loại:



Khi pH trong khoảng 1–6,5, và nồng độ Cr nhỏ hơn 520 mg/L, Cr tồn tại dưới dạng HCrO_4^- . Nếu xét quá trình khử Cr(VI) thành Cr(III) bằng ion Fe^{2+} sinh ra từ điện cực sắt anode, thì tại pH thấp, quá trình này chiếm ưu thế:



Tại pH bằng 3, sau xử lý, pH nước thải tăng lên 5,4 (Bảng 2). Theo các tài liệu, Cr(III) sẽ ở trong trạng thái không tan khi pH nằm trong khoảng 5,8–11. Vậy sở dĩ, khả năng xử lý Cr vẫn cao tại pH bằng 3 (Hình 2A) là vì Cr(III) đã kết tủa ngay trên khu vực gần cathode (nơi có pH cao hơn so với các điểm khác trong nước thải) thể hiện qua dấu hiệu kết tủa trắng xuất hiện xung quanh cathode.

Tại pH bằng 4, cơ chế chuyển Cr(VI) thành Cr(III) tương tự như pH bằng 3, tuy nhiên, do pH nước thải sau xử lý tăng từ 4 lên 6,2 (Bảng 2). Nên Cr(III) không chỉ kết tủa ở khu vực gần cathode, mà Cr(III) còn kết tủa cả ở các khu vực khác trong dung dịch, do pH nước thải lúc này ở trong giới hạn kết tủa của Cr(III) ($5,8 < 6,2 < 11$) [5].

Ban đầu thí nghiệm, tại pH = 4, kết tủa trắng của $\text{Cr}(\text{OH})_3$ được quan sát thấy ở gần cathode, thêm vào đó là sự hình thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có màu nâu đỏ xuất hiện trong quá trình xử lý. Vậy, sở dĩ tại pH bằng 4, quá trình xử lý là tốt nhất vì

Cr(VI) dễ dàng bị oxy hóa về dạng Cr(III) tại môi trường acid trong dung dịch. Tiếp theo, khi pH nước thải bắt đầu tăng lên, dạng Cr(III) này kết tủa và được xử lý loại bỏ khỏi nước thải [5].

Lượng sắt dư sau quá trình điện phân được mô tả tại Hình 2E. Nồng độ sắt sau điện phân cao tại pH 2 và 8. Ở pH 2, sắt tồn tại dưới dạng các ion tan, và không thể kết tủa. Tại pH bằng 8, lượng sắt tan trong dung dịch tăng lên do pH sau điện phân tăng lên 10,3 (Bảng 2). Khi pH cao hơn 10, dạng tồn tại của sắt sẽ chuyển từ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sang $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ làm tăng nồng độ sắt sau quá trình xử lý [6]. Nồng độ của sắt trong điều kiện pH bằng 4 và 5 là tối ưu do pH sau phản ứng là 6–8 nằm trong khoảng kết tủa tốt của sắt. Nồng độ sắt lúc này ở dưới mức 2 ppm, đạt tiêu chuẩn QCVN 40: 2011/BTNMT.

Trong các khảo sát tiếp theo, pH bằng 5 được chọn là pH tối ưu do hiệu quả xử lý của tất cả các kim loại là tốt nhất và tiết kiệm hóa chất điều chỉnh pH.

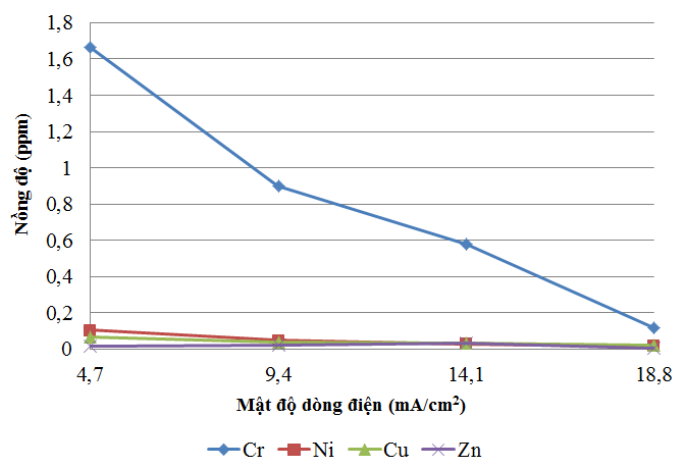
Bảng 2. Sự thay đổi pH trước và sau xử lý tại mật độ dòng 14,1 mA/cm², T = 60 phút, khoảng cách 1,2 cm

pH nước thải trước xử lý	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
pH nước thải sau xử lý	3,8	5,4	6,2	8,0	9,2	10,0	10,3	10,6	10,9

Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến hiệu quả xử lý kim loại trong nước thải

Mật độ dòng điện là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới hiệu quả xử lý của phương pháp keo tụ điện hóa [10]. Trong thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của mật độ dòng điện tới hiệu quả xử lý, pH nước thải được chọn là 5, khoảng cách điện cực là 1,2 cm, chiều của dòng điện được đổi luân phiên sau 5 phút, và mật độ dòng khảo sát thay đổi từ 4,7–18,8 mA/cm².

Hình 3 biểu diễn khả năng xử lý các kim loại của phương pháp keo tụ điện hóa tại pH bằng 5. Ngay tại mật độ dòng bằng 4,7 mA/cm², các kim loại Ni, Cu, Zn đã được xử lý tốt, và nồng độ chỉ còn trong khoảng từ 0,01–0,1 ppm. Với Cr, nồng độ kim loại này giảm mạnh khi mật độ dòng điện ở mức 4,7 mA/cm² và đạt hiệu suất xử lý 99,52 %.



Hình 3. Đồ thị thể hiện nồng độ còn lại sau xử lý của các kim loại Cr, Ni, Cu và Zn tại các mật độ dòng khác nhau

Tuy nhiên, chỉ khi mật độ dòng tăng lên 9,4 mA/cm² (điện thế tương ứng là 6 V) thì nồng độ của Cr mới giảm xuống dưới 1 ppm (dựa theo QCVN 40:2011 / BTNMT) và hiệu quả xử lý lúc này đạt 99,74 %. Do vậy, mặc dù khả năng xử lý khi mật độ dòng điện ở trong khoảng 4,7–9,4 mA/cm² là không cao, nhưng nó đóng vai trò quyết định trong việc đưa nước thải sau quá trình xử lý đạt tiêu chuẩn xả thải. Do vậy, mật độ dòng tối ưu được chọn để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo là 9,4 mA/cm².

Tương ứng với từng mật độ xử lý, lượng bùn sinh ra sẽ khác nhau (Bảng 3). Xu hướng lượng bùn tăng lên khi mật độ dòng điện càng lớn, do lượng sắt sinh ra từ quá trình điện phân trên điện cực sẽ càng nhiều, dẫn đến lượng bùn sinh ra do kết tủa hydroxide sắt tăng theo.

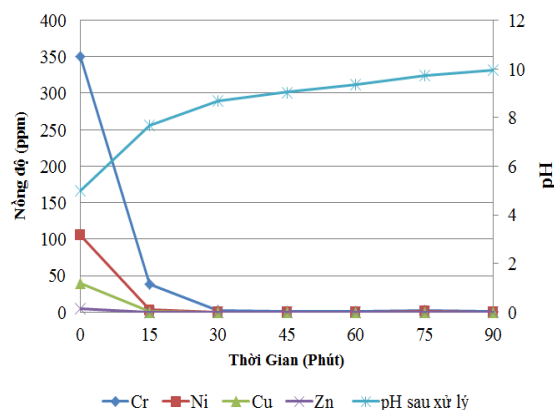
Hiện nay có nhiều nghiên cứu về việc thu hồi các kim loại có giá trị kinh tế từ các loại bùn sau xử lý, điển hình là các dạng bùn tạo ra từ các quá trình keo tụ điện hóa, như ở nghiên cứu này.

Bảng 3. Thể tích bùn sau xử lý khi để lắng trong 1 giờ và 2 giờ tại các mật độ khác nhau

Mật độ (mA/cm ²)	4,7	9,4	14,1	18,8
Thể tích bùn lắng sau 1 giờ (mL)	390	490	700	890
Thể tích bùn lắng sau 2 giờ (mL)	330	400	540	750

Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả xử lý kim loại trong nước thải

Thời gian xử lý ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý, cũng như lượng điện năng tiêu thụ [11]. Trong thí nghiệm về thời gian xử lý, mật độ dòng điện được giữ tại 9,4 mA/cm², pH là 5, khoảng cách điện cực 1,2 cm, và thời gian khảo sát ở trong khoảng từ 15–90 phút.



Hình 4. Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của nồng độ Cr, Ni, Cu, Zn và pH dung dịch sau xử lý vào thời gian xử lý

Nồng độ các kim loại giảm mạnh chỉ trong 15 phút đầu tiên (Hình 4), và đến 30 phút thì các kim loại Ni, Cu và Zn đều đạt chuẩn A QCVN40:2011/BTNMT. Riêng với Cr, hiệu quả xử lý trong 30 phút đầu đạt rất cao, lên đến 99,48

%, và sau thời gian sau đó, lượng Cr giảm không đáng kể. Tuy nhiên nồng độ Cr sau khi xử lý 30 phút vẫn chưa đạt chuẩn QCVN40:2011/ BTNMT. Nồng độ Cr được xử lý đạt chuẩn khi đến thời gian xử lý 60 phút. Do vậy, thời gian xử lý được chọn với loại nước thải xi mạ với nồng độ Cr (350 ppm) là 60 phút.

Hiện nay, các chất hấp phụ trên thị trường như than hoạt tính hay nhựa trao đổi ion ít được sử dụng để xử lý các kim loại nặng do nồng độ của các kim loại nặng trong nước thải quá cao, các chất hấp phụ này sẽ nhanh chóng bão hòa, và phải thay mới liên tục rất tốn chi phí. Tuy nhiên, khi sử dụng phương pháp keo tụ điện hóa, nồng độ kim loại được giảm đáng kể. Từ kết quả khảo sát ở trên, có thể thấy rằng nếu dừng quá trình tại thời gian 30 phút, hầu hết các kim loại ngoại trừ Cr đều đạt chuẩn. Theo thực tế cho thấy nếu dừng quá trình keo tụ điện hóa tại thời điểm 30 phút và áp dụng thêm một phương pháp hấp phụ khác để xử lý Cr đạt chuẩn sẽ tiết kiệm nhiều chi phí năng lượng, đồng thời vật liệu hấp phụ có thể sử dụng trong thời gian dài hơn nên đây là một ưu thế khi kết hợp 2 phương pháp. Do vậy, nếu kết hợp keo tụ điện hóa với 1 bể lọc sử dụng vật liệu hấp phụ sẽ giúp phương pháp keo tụ điện hóa tiết kiệm lượng điện tiêu thụ, và phương pháp lọc sử dụng vật liệu hấp phụ giúp kéo dài thời gian sử dụng. Cụ thể, nếu dừng quá trình xử lý ở 30 phút, mật độ dòng là $9,4 \text{ mA/cm}^2$, pH nước thải

là 5 thì lượng điện tiết kiệm được so với điện hóa trong thời gian 60 phút là 5 kWh/m^3 (Bảng 4).

Trong thực tế, nếu thời gian xử lý là 30 phút, chi phí điện để xử lý sẽ dao động từ 4.300 – 13.600 đồng (tùy theo khung giờ), với lượng nước thu hồi được sau lắng là 70 %.

Bảng 4. Lượng điện tiêu thụ tương ứng với thời gian điện hóa từ 15–90 phút

Thời gian điện phân (phút)	15	30	45	60	75	90
Lượng điện tiêu thụ (kWh/m^3)	2,5	5	7,5	10	12	14,4

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ nước thải đầu vào

Nồng độ các kim loại nặng có trong nước thải xi mạ đầu vào là một yếu tố quan trọng để lựa chọn các thông số vận hành nhằm tối ưu hóa khả năng vận hành, đồng thời tiết kiệm chi phí xử lý mà vẫn đảm bảo khả năng xử lý đạt yêu cầu.

Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý của keo tụ điện hóa với các nồng độ kim loại đầu vào khác nhau được trình bày ở Bảng 5. Nhận thấy rằng ở nồng độ càng thấp, hiệu quả xử lý có giảm nhưng không đáng kể, tức là hiệu quả xử lý các kim loại ở nồng độ khác nhau hầu như là giống nhau. Cho thấy phương pháp này có khả năng sử dụng cho nhiều khoảng nồng độ cao thấp khác nhau.

Bảng 5. Hiệu quả xử lý của mô hình khi thay đổi nồng độ đầu vào

KLN	Đầu vào 1		Đầu vào 2		Đầu vào 3	
	Nồng độ (ppm)	Hiệu suất (%)	Nồng độ (ppm)	Hiệu suất (%)	Nồng độ (ppm)	Hiệu suất (%)
Cr	350	99,48	250	98,45	100	97,78
Ni	105	99,96	25	99,48	30	98,30
Cu	40	99,91	30	99,29	15	97,11
Zn	5	99,88	4	99,10	2	97,61

Tối ưu hóa các điều kiện vận hành mô hình bằng phương pháp RSM

Nhằm tìm các thông số vận hành tối ưu cho mô hình, xác định tương tác giữa các biến độc lập, phương pháp RSM được thực hiện thông qua việc chạy phần mềm Design Expert. Các thí nghiệm trong vận hành mô hình RSM đều được thực hiện độc lập với các thí nghiệm khảo sát tối ưu trước. Số liệu và kết quả thí nghiệm được thể hiện tại Bảng 6.

Sau khi thực hiện nhập các số liệu vào phần mềm sẽ tính được hiệu quả xử lý. Hiệu quả xử lý Cr, Ni, Cu và Zn được tính toán lần lượt là 99,994 %, 99,983 %, 99,9736 % và 99,9664 % ở các điều kiện tối ưu: mật độ dòng điện 8,79 mA/cm²; pH 4,95; thời gian 30,01 phút.

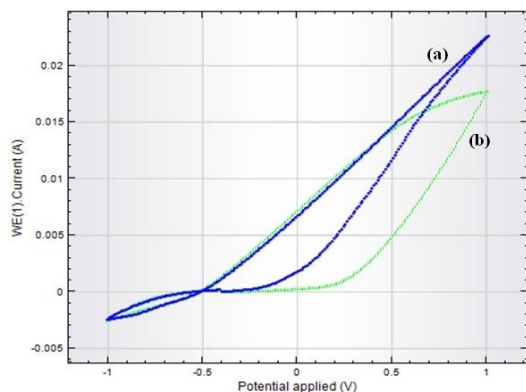
Các kết quả tối ưu hóa điều kiện vận hành của mô hình bằng phương pháp RSM hoàn toàn phù hợp với điều kiện vận hành thực tế.

Bảng 6. Bảng kết quả tối ưu hóa thực nghiệm trên mô hình RSM

STT	Yếu tố ảnh hưởng			Hiệu quả xử lý Cr (%)	Hiệu quả xử lý Ni (%)	Hiệu quả xử lý Cu (%)	Hiệu quả xử lý Zn (%)
	Mật độ dòng điện	pH	Thời gian xử lý				
1	4,7	3	15	44,75	45,00	43,52	42,48
2	4,7	3	45	87,72	83,71	84,75	83,78
3	4,7	7	15	46,50	81,90	86,50	83,08
4	4,7	7	45	56,15	93,71	93,70	93,52
5	14,1	3	15	58,02	60,76	65,03	63,52
6	14,1	3	45	99,90	94,46	98,48	93,90
7	14,1	7	15	68,65	97,90	98,90	89,98
8	14,1	7	45	91,75	91,91	91,93	91,91
9	1,5	5	30	70,12	69,71	69,50	69,06
10	17,3	5	30	99,62	99,81	99,80	99,63
11	9,4	1,64	30	66,20	65,14	65,58	65,25
12	9,4	8,36	30	74,50	98,95	99,10	96,88
13	9,4	5	4,77	45,50	47,71	46,83	45,78
14	9,4	5	55,23	98,75	99,81	99,82	99,00
15	9,4	5	30	98,00	99,05	99,00	98,50
16	9,4	5	30	98,34	99,67	99,60	99,50
17	9,4	5	30	98,34	99,67	99,60	99,50
18	9,4	5	30	98,30	99,00	98,50	99,00
19	9,4	5	30	98,34	99,67	99,60	99,50
20	9,4	5	30	98,00	99,05	99,00	98,50

Khảo sát tính chất điện cực

Nhằm xác định các quá trình diễn ra và lượng ăn mòn trên điện cực khi được ngâm trong dung dịch nước thải có pH 4 và 5, tiến hành quét thể tuần hoàn và khảo sát đường ngoại suy Tafel. Đồ thị của quá trình quét thể tuần hoàn được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5. Đồ thị của quá trình quét thể tuần hoàn tại pH 4 (a) và pH 5 (b), tốc độ quét 100 mV/s, khoảng quét thể từ -1 V tới +1 V, điểm bắt đầu quét thể là -400 mV

Từ đồ thị, có thể thấy rằng khi điện cực làm việc ở trạng thái anode thì khả năng hoà tan của điện cực khi ở pH bằng 4 sẽ cao hơn so với pH 5, đây là một yếu tố quan trọng giải thích cho việc hiệu quả xử lý Cr của quá trình tại pH 4 cao hơn pH 5.

Số liệu thu được từ quá trình ăn mòn thông qua phương pháp quét thể đường ngoại suy Tafel được thể hiện ở Bảng 7. Nhìn chung, lượng ăn mòn của nước thải gây ra trên điện cực tại cả hai pH được xem là thấp, có thể chấp nhận được khi sử dụng điện cực sắt với dung dịch nước thải này trong thực tế.

Bảng 8 đưa ra số liệu để so sánh nghiên cứu hiện tại với các nghiên cứu sử dụng các công nghệ khác để xử lý nước thải chứa kim loại nặng. Thông qua số liệu, nhận thấy rằng phương pháp đang khảo sát có hiệu suất xử lý cao so với các nghiên cứu khác [15].

Bảng 7. Các thông số ăn mòn điện cực sắt ở môi trường pH bằng 4 và 5

Thông số	Dung dịch nước thải ở pH 4	Dung dịch nước thải ở pH 5
E_{corr} (mV)	-395	-291,8
J_{corr} (A/cm ²)	8,63	$6,61 \times 10^{-6}$
I_{corr} (A)	$5,44 \times 10^{-6}$	$4,17 \times 10^{-6}$
R_p (k Ω)	3,98	6,19
V_{corr} (mm/năm)	0,201	0,154

Bảng 8. So sánh hiệu quả xử lý trong nghiên cứu này với các nghiên cứu khác

Phương pháp xử lý	Nồng độ đầu vào C_o (ppm)				pH	Hiệu suất xử lý (%)				Nguồn
	Crom	Đồng	Nikel	Kẽm		Crom	Đồng	Nikel	Kẽm	
Ultrafiltration	-	-	25	-	-	-	-	100	-	[4]
	50	50	50	-	7	93	98	99	-	[16]
Keo tụ điện hóa dùng điện cực bản	44,5	45	394	-	7	100	100	99	-	[8]
	93,2	33,3	57,6	20,4	9,6	100	99	98	99	[9]
Nanofiltration	-	200	-	-	-	-	96	-	-	[12]
Lọc RO	-	200	-	-	-	-	98	-	-	[12]
	167	17	26	-	7	99	99	99	-	[15]
	-	-	21	-	-	-	-	97	-	[17]
Keo tụ điện hóa dùng điện cực hình trụ	350	40	105	5	5	99	100	100	100	Nghiên cứu này

KẾT LUẬN

Keo tụ điện hóa là một phương pháp hiệu quả để loại bỏ kim loại nặng trong nước thải xi mạ thông qua quá trình cộng kết tủa, các phản ứng diễn ra trên bề mặt điện cực và các phản ứng diễn ra trong dung dịch [18]. Qua khảo sát, hiệu suất loại bỏ tối ưu của các kim loại là khác nhau tại các pH khác nhau. Mật độ dòng điện, cũng như thời gian lưu là hai yếu tố góp phần quan trọng, không chỉ đến hiệu suất xử lý, mà còn ảnh hưởng tới lượng điện tiêu thụ trong quá trình xử lý [19]. pH tối ưu để xử lý tất cả các kim loại là 5. Để xử lý đạt được QCVN40:2011 / BTNMT, cường độ dòng điện phải ở mức $9,4 \text{ mA/cm}^2$, và

thời gian xử lý tối thiểu là 30 phút. Kết quả này gần với kết quả tối ưu hóa thực hiện bằng phương pháp RSM: pH, mật độ dòng điện và thời gian xử lý lần lượt là 4,95; $8,79 \text{ mA/cm}^2$; 30,01 phút.

Tóm lại, keo tụ điện hóa là phương pháp khả thi, có khả năng xử lý hiệu quả các kim loại nặng trong nước thải xi mạ với hiệu suất đạt trên 99 %. Bên cạnh đó, khi áp dụng phương pháp này trong thực tế, cần cân nhắc thêm các dữ kiện về nồng độ các kim loại nặng đầu vào, các chỉ tiêu hóa lý để lựa chọn các thông số vận hành và kết hợp với các phương pháp khác, nhằm đạt tới hiệu suất xử lý hiệu quả, và tính kinh tế cao [20].

Removal of heavy metals in plating wastewater by electrocoagulation process using cylindrical electrodes

- To Thi Hien
- Le Minh Hoang
- Nguyen Thi Phuong Thao
- Nguyen Ly Sy Phu

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

This study focuses on removing the metals: chromium, nickel, zinc and copper in high concentrations (particularly with chromium, whose concentration went up to 350 ppm) in plating wastewater by electrocoagulation (EC) method using direct current (DC). The wastewater was contained in a 2 L batch airlift reactor; pure oxygen 99.9 % was blown into the reactor to increase the treatment efficiency. Cylindrical iron electrodes were used in the cell. The results showed that pH, current density, and residence time were three major factors influencing the treatment effectiveness. Over 99.9 % of heavy metals were effectively removed when

optimizing the operating conditions with the Response Surface Methodology (RSM) in the current density 8.79 mA/cm^2 , 30.01 minutes, at pH 4.95. Beside the consideration of the effectiveness of this method in different concentrations of plating wastewater Cyclic Voltammetry (CV) scan, and Tafel line were also used for measuring the existing ability of electrodes in the wastewater to study situations happening while operating the cell in the reality. With high efficiency, simple operation, no cost for chemical, and the power consumption of only 10 kWh/m^3 , this method can be used in treating plating wastewater in the reality.

Keywords: electrocoagulation, iron electrodes, airlift reactor, plating wastewater, heavy metals, RSM

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. F. Akbal, S. Camcı, Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination*, 269, 214–222 (2011).
- [2]. S.S. Hosseini, E. Bringas, N.R. Tan, I. Ortiz, M. Ghahramani, M.A.A. Shahmirzadi, Recent progress in development of high performance polymeric membranes and materials for metal plating wastewater treatment: A review, *Journal of Water Process Engineering*, 9, 78–110 (2016).
- [3]. M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361–377 (2011).
- [4]. H.K. Hansen, P. Nunez, C. Jil, Removal of arsenic from wastewaters by airlift electrocoagulation. Part 1: Batch reactor experiments, *Separation Science and Technology*, 43, 212–224 (2008)
- [5]. G. Mouedhena, M. Feki, M.D. Petris-Wery, H.F. Ayedi, Electrochemical removal of Cr(VI) from aqueous media using iron and aluminum as electrode materials: Towards a better understanding of the involved phenomena, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 983–991 (2009).
- [6]. V.L. Snoeyink, D. Jenkins, *Waste Chemistry*, Wiley-1 Edition (1980).
- [7]. M. Vepsäläinen, Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters, *Desalination*, 19, 26–38 (2012).
- [8]. I. Frenzal, *Waste Minimization In Chromium Plating Industry*, Publications (1997).
- [9]. M. Al-Shannaga, Z. Al-Qodah, K. Bani-Melhem, M.R.I. Qtaishat, M. Alkasrawi, Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: Kinetic study and process performance, *Chemical Engineering Journal*, 260, 749–756 (2015)
- [10]. M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 100, 163–178 (2003).
- [11]. M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes, *Journal of Environmental Management*, 90, 1663–1679 (2009).
- [12]. H.A. Qdais, H. Moussa, Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: a comparative study, *Desalination*, 164, 105–110 (2004).
- [13]. A. Kryvoruchko, L. Yurlova, B. Kornilovich, Purification of water containing heavy metals by chelating enhanced ultrafiltration, *Desalination*, 144, 243–248 (2002).
- [14]. F. Akbal, S. Camcı, Copper, Chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation, *Desalination*, 269, 214–222 (2011).
- [15]. H. Ozaki, K. Sharmab, W. Saktaywif, Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination*, 144, 287–294 (2002).
- [16]. M.A. Barakat, E. Schmidt, Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, *Desalination*, 256, 90–93 (2010).
- [17]. J.J. Qin, M.N. Wai, M.H. Oo, F.S. Wong, A feasibility study on the treatment and

- recycling of a wastewater from metal plating, *J. Membr. Sci.*, 208, 213–221 (2002).
- [18]. M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC) — science and applications, *Journal of Hazardous Materials*, B84, 29–41 (2001).
- [19]. W. Chou, Y. Huang, Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 46–53 (2009).
- [20]. B. Khaled, B. Wided, H. Béchir, E. Elimame, L. Mouna, T. Zied, Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry* (2015).