



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002550

(51)⁷ **C02F 9/00**

(13) **Y**

(21) 2-2018-00384

(22) 01/10/2018

(45) 25/01/2021 394

(43) 25/01/2019 370A

(73) **CÔNG TY CỔ PHẦN CÔNG NGHỆ HA LÔ (VN)**

Thửa đất số 1616, tờ bản đồ số 39, phường Khánh Bình, thị xã Tân Uyên, tỉnh Bình
Dương

(72) **Kỷ Minh Du (VN); Ngô Quốc Nguyên (VN).**

(74) **Công ty TNHH Dịch vụ Sở hữu trí tuệ GREENIP (GREENIP CO., LTD)**

(54) **PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI XI MẠ TỪ QUY TRÌNH MẠ KẼM AXIT SỬ
DỤNG AMONI CLORUA**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xử lý nước thải xi mạ từ quy trình mạ
kẽm axit sử dụng amoni clorua, đặc trưng ở chỗ bao gồm bước thu gom các nước thải của
quy trình mạ kẽm axit thành ba loại: nước thải chứa amoni, nước thải chứa crom, và nước
thải chứa dầu; và xử lý riêng từng nguồn nước thải nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp xử lý nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua. Giải pháp này có thể ứng dụng để xử lý nước thải chứa hàm lượng lớn amoni của các nhà máy xi mạ kẽm.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Hiện nay, ngành công nghiệp xi mạ có vai trò ứng dụng rộng rãi trong cuộc sống của con người như ứng dụng trong cơ khí, trang trí, tuy nhiên vấn đề nước thải của ngành công nghiệp xi mạ nói chung và nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua nói riêng chưa được giải quyết triệt để, dẫn đến ô nhiễm môi trường.

Hiện tại, có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý nước thải xi mạ, nhưng nói chung phương pháp hóa lý vẫn được áp dụng phổ biến nhất. Theo phương pháp này, nước thải được loại bỏ các tạp chất cơ học thông qua hệ thống loại bỏ các tạp chất cơ học, bể điều hòa, bể điều chỉnh độ pH để khử Cr^{6+} về Cr^{3+} , bể kết tủa tạo bông, bể lắng, bể lọc cát, và có thể là cả bể lọc than hoạt tính.

Theo tìm hiểu của các tác giả giải pháp hữu ích này, nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua chứa hàm lượng lớn amoni vẫn được xử lý theo phương pháp hóa lý như nêu trên. Vấn đề gặp phải khi áp dụng phương pháp này đó là nước thải từ công đoạn mạ kẽm axit chứa hàm lượng lớn amoni được thu gom cùng với các nước thải từ các công đoạn khác của quy trình xi mạ để xử lý đồng thời chúng. Việc thu gom chung này gây khó khăn cho việc tách amoniac sinh ra do các chất hoạt động bề mặt có trong công đoạn tẩy dầu cản trở sự thoát khí amoniac. Hơn nữa, do thể tích nước thải cần xử lý sau thu gom chung lớn, nên lượng hóa chất cần dùng để nâng độ pH của nước thải xi mạ kẽm axit từ khoảng 6-7 lên độ pH khoảng 9-10 và thể tích khí cần sục vào là rất lớn. Hơn thế nữa, phương pháp xử lý hiện tại cần nhiều diện tích xây dựng các bể chứa lớn và thời gian xử lý dài do phải xử lý đồng thời một khối lượng lớn các nước thải thu gom chung và thời gian lưu của nước ở các bể xử lý kéo dài.

Để loại bỏ amoni, có thể áp dụng phương pháp giải hấp bằng khí (air stripping), bao gồm các bước: nâng độ pH của nước thải chứa amoni đến một mức để chuyển hóa amoni thành amoniac hòa tan trong nước, và giải hấp amoniac thành dạng khí trong tháp đệm, trong đó nước thải chứa ammoniac được phun từ phía đỉnh tháp, còn không

khí được cấp vào từ phía đáy tháp. Tuy nhiên, theo tài liệu của EPA, “*Wastewater Technology Fact Sheet Ammonia Stripping*”, 9/2000, https://www3.epa.gov/npdes/pubs/cs_00_019.pdf, phương pháp này có các nhược điểm:

- Phương pháp này chỉ hoạt động tốt đối với nước thải có hàm lượng amoniac nằm trong khoảng từ 10 đến 100mg/l. Đối với nước thải có hàm lượng amoniac cao hơn 100mg/l, cần sử dụng các kỹ thuật khác kinh tế hơn, như giải hấp bằng hơi hoặc phương pháp xử lý sinh học.

- Phải dùng bơm để bơm nước thải từ bể chuyển hóa amoni vào đỉnh tháp giải hấp amoniac, dẫn đến tăng chi phí điện năng và chi phí bảo dưỡng cho bơm này.

- Độ pH nước thải cao có thể làm hỏng vật liệu đệm của tháp.

Ngoài ra, theo tài liệu của Lennevey Kinidi và các đồng tác giả, “*Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment*”, International Journal of Chemical Engineering, 2018, <https://doi.org/10.1155/2018/3181087>, phương pháp giải hấp bằng khí còn gặp phải các vấn đề:

- Vấn đề tắc nghẽn: vấn đề này do sự hình thành của cặn canxi cacbonat trên bề mặt của vật liệu đệm gây ra, dẫn đến làm giảm hiệu suất giải hấp. Lớp cặn tích tụ trên bề mặt vật liệu đệm có thể làm giảm hiệu suất của tháp từ 98% còn 80% sau sáu tháng hoạt động. Sự hình thành cặn canxi cacbonat trên vật liệu đệm là do sự hấp thụ cacbon dioxid từ dòng không khí được dùng để giải hấp amoniac. Hơn nữa, do canxi cacbonat thay đổi từ trạng thái mềm sang rắn, để tăng hiệu quả giải hấp, vật liệu đệm cần được làm sạch bằng phương pháp hóa học, dẫn đến tăng chi phí hoạt động và bảo dưỡng tháp giải hấp.

- Vấn đề phát thải khí amoniac gây ô nhiễm môi trường.

Chính vì thế, việc tìm ra phương pháp kinh tế và hiệu quả để xử lý triệt để hàm lượng lớn amoni và kim loại nặng có trong nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua là cần thiết.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp xử lý nước thải xi mạ chứa hàm lượng lớn amoni và kim loại nặng từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua mà có thể giải quyết được vấn đề nêu trên.

Phương pháp xử lý nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước:

(i) thu gom các nước thải của quy trình mạ kẽm axit thành ba loại:

- nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm axit,
- nước thải chứa crom từ công đoạn thụ động hóa được thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa trước khi mạ, tẩy trắng trước khi thụ động hóa nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa crom, và

- nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa dầu;

(ii) xử lý riêng nước thải chứa amoni:

- điều chỉnh độ pH của nước thải này đến 11,5 hoặc lớn hơn, tốt hơn là đến 12 hoặc lớn hơn bằng chất kiềm để chuyển hóa amoni trong nước thải thành amoniac hòa tan trong nước, và

- sục khí liên tục, nhưng luôn giữ ổn định độ pH của nước thải này trong khoảng giá trị nêu trên, từ phía dưới đáy của khối nước thải để giải hấp amoniac sinh ra thành dạng khí, trong đó các bọt khí được sục vào là các bọt khí mịn có đường kính từ 10 đến 50 μm ;

(iii) xử lý riêng nước thải chứa crom:

- điều chỉnh độ pH của nước thải này về khoảng từ 1,5 đến 3,0, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5 bằng axit H_2SO_4 , sau đó thêm chất khử được chọn từ nhóm bao gồm NaHSO_3 , FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ và SO_2 đến mức điện thế oxy hóa khử (Oxygen Reducton Potential, ORP) bằng khoảng 250mV để khử hoàn toàn Cr^{6+} thành Cr^{3+} ; và

(iv) xử lý riêng nước thải chứa dầu:

- khuấy trộn đều nước thải này bằng cách sục khí và điều chỉnh độ pH của nước thải xuống thấp hơn 2 bằng H_2SO_4 ; và

- tách dầu và các tạp chất hòa tan, lơ lửng bằng phương pháp tuyển nổi.

Theo một phương án, phương pháp theo giải pháp hữu ích còn bao gồm các bước:

(v) gom chung ba loại nước thải đã được xử lý ở các bước từ (ii) đến (iv) nêu trên để điều hòa lưu lượng và ổn định nồng độ nước thải;

(vi) điều chỉnh độ pH nước thải nằm trong khoảng từ 9,5 đến 9,8 để kết tủa các kim loại Zn, Cr, Fe có mặt trong nước thải;

(vii) keo tụ bằng cách khuấy nhanh kết hợp sử dụng chất keo tụ;

(viii) tạo bông bằng cách khuấy chậm kết hợp sử dụng chất tạo bông;

(ix) lắng dưới tác động của trọng lực;

(x) lọc cát để loại bỏ các tạp chất phân tán còn lại; và

(xi) lọc than hoạt tính.

Theo một phương án, ở bước (ii), việc sục khí được tiến hành với tốc độ sục từ 1600 đến 2200 m³ khí/m³ nước thải và thời gian sục từ 3 đến 10 giờ.

Theo một phương án, ở bước (vii), chất keo tụ được sử dụng là PAC (poly aluminium chloride) với lượng nằm trong khoảng từ 200 đến 400 ppm/lít nước thải.

Theo một phương án, ở bước (viii), chất tạo bông được sử dụng là polyme dạng anion với lượng nằm trong khoảng từ 150 đến 200 ppm/lít nước thải.

Theo một phương án, ở bước (ix), phần bùn sau khi lắng được thu gom và ép nước, phần nước tách ra từ quá trình ép sẽ được đưa trở lại hồ thu gom chung để xử lý lại.

Theo một phương án, phương pháp này còn bao gồm các bước:

(ii.1) cho khí amoniac thoát ra ở bước (ii) phản ứng với dung dịch axit clohydric, trong thiết bị tiếp xúc lỏng-khí, để tạo ra dung dịch amoni clorua có nồng độ thứ nhất, trong đó khí amoniac được cấp vào đáy thiết bị trong khi dung dịch axit clohydric được phun xuống từ trên đỉnh thiết bị;

(ii.2) bổ sung axit clohydric mới vào dung dịch amoni clorua vừa tạo thành để tạo ra dung dịch hỗn hợp có tính axit với độ pH nằm trong khoảng từ 1 đến 5;

(ii.3) tuần hoàn dung dịch hỗn hợp có tính axit này trở lại đỉnh của thiết bị tiếp xúc nêu trên để phản ứng với khí amoniac thoát ra ở bước (ii), thu được dung dịch amoni clorua có nồng độ thứ hai, trong đó nồng độ thứ hai cao hơn nồng độ thứ nhất; và

(ii.4) thực hiện lặp lại các bước (ii.2) và (ii.3) cho đến khi thu được dung dịch amoni clorua đạt nồng độ định trước mà thích hợp để tái sử dụng, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn ở, trong công đoạn mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua.

Theo một phương án, phương pháp này còn bao gồm bước (xii) kiểm tra chất lượng nước trước khi xả thải, trong đó nếu chất lượng nước sau khi lọc than hoạt tính

không đạt yêu cầu xả thải theo quy định thì nước này đưa trở lại bể thu gom chung để xử lý lại.

Hiệu quả đạt được bởi giải pháp hữu ích

Điểm mới của giải pháp hữu ích so với các phương pháp đã biết nêu trên đó là:

- Có sự phân loại các nguồn nước thải để xử lý riêng. Việc phân loại các nguồn nước thải đã giúp nâng cao hiệu quả xử lý chung, tiết kiệm chi phí trong khâu vận hành, sử dụng hóa chất, cũng như diện tích xây dựng các bể của hệ thống xử lý nước thải. Với phương pháp theo giải pháp hữu ích, nước thải chứa hàm lượng lớn amoni và nước thải chứa dầu được tách để xử lý riêng thay vì gom chung lại trong một hồ thu gom như ở các giải pháp đã biết. Việc thu gom nước thải chứa dầu sau đó loại bỏ dầu mỡ và các chất hoạt động bề mặt trong một công đoạn riêng giúp làm giảm nhu cầu oxy hóa học (Chemical Oxygen Demand, COD) của nước thải này nhưng đồng thời tránh cản trở sự bay hơi của khí amoniac sinh ra như khi xử lý chung. Việc tách nước thải chứa hàm lượng lớn amoni để xử lý riêng còn giúp giảm lượng hóa chất cần bổ sung để nâng độ pH đến mức cho phép chuyển hóa amoni thành amoniac hòa tan trong nước và giảm lượng khí cần sục vào để giải hấp amoniac sinh ra thành dạng khí, nên chi phí xử lý amoni giảm so với khi xử lý chung. Hơn nữa, việc thu gom nước thải chứa crom từ công đoạn thụ động hóa cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa trước khi mạ, tẩy trắng trước khi thụ động hóa, và việc thu gom nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ đã góp phần làm giảm lượng và theo đó là chi phí hóa chất cần thiết để giảm độ pH của nước thải. Hơn thế nữa, diện tích và chi phí xây dựng các bể xử lý riêng thấp hơn so với của bể để xử lý chung nhiều nguồn nước thải, điều này phù hợp với các công ty vừa và nhỏ vốn không có nhiều chi phí và diện tích để xây dựng nhà máy xử lý nước thải. Như vậy, việc tách các nguồn nước thải để xử lý riêng sau đó mới gom lại sẽ hiệu quả và tiết kiệm hơn rất nhiều so với khi gom chung để xử lý ngay từ đầu.

- Loại bỏ được đồng thời hàm lượng lớn amoni cũng như là tạp chất kim loại trong nước thải. Hàm lượng amoni-nitơ trong nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm axit giảm đáng kể từ 500 đến 1500 ppm xuống còn thấp hơn 50 ppm, và hàm lượng nitơ tổng giảm đáng kể từ 700 đến 1600 ppm xuống còn thấp hơn 65 ppm. Như vậy, các hiệu suất xử lý amoni-nitơ và nitơ tổng đều đạt kết quả cao, trên 90%. Kết quả này đạt được là nhờ giải pháp sục các bọt khí mịn cỡ micromet vào khối

nước thải từ phía dưới đáy bể xử lý. Giải pháp này không những giúp giải hấp amoniac sinh ra hiệu quả hơn mà còn tiết kiệm chi phí đầu tư, vận hành và bảo dưỡng so với phương pháp giải hấp sử dụng khí thô trong tháp đệm đã biết, cụ thể là không cần đến thiết bị giải hấp, do đó không còn có các vấn đề liên quan đến vận hành và bảo dưỡng thiết bị này.

- Việc xử lý khí amoniac sinh ra còn thu hồi được cả dung dịch amoni clorua thích hợp cho việc tái sử dụng trong công đoạn mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua, giúp giảm chi phí hóa chất của quy trình mạ.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ dạng sơ đồ minh họa phương pháp xử lý nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Sau đây, phương pháp theo giải pháp hữu ích sẽ được mô tả chi tiết. Phương pháp này bao gồm các bước sau.

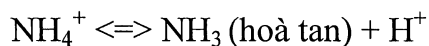
(i) Thu gom các nước thải của quy trình mạ kẽm axit thành ba loại: nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm axit, nước thải chứa crom từ công đoạn thụ động hóa được thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa trước khi mạ, tẩy trắng trước khi thụ động hóa nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa crom, và nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa dầu.

(ii) Xử lý riêng nước thải chứa amoni:

Nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm được bơm vào trong bể điều chỉnh độ pH thứ nhất. Nước thải thu gom từ công đoạn này có độ pH từ 6,5 đến 7,2, hàm lượng amoni-nitơ từ 500 đến 1500 ppm và hàm lượng nitơ tổng từ 700 đến 1600 ppm. Tại đây, tiến hành điều chỉnh độ pH của nước thải này đến 11,5 hoặc lớn hơn, tốt hơn là đến 12 hoặc lớn hơn bằng chất kiềm được chọn từ nhóm bao gồm NaOH, KOH hoặc chất kiềm thích hợp khác để chuyển hóa amoni trong nước thải thành amoniac hòa tan trong nước. Tiếp theo, tiến hành sục khí liên tục, nhưng luôn giữ ổn định độ pH của nước thải này trong khoảng giá trị nêu trên, từ phía dưới đáy của khối nước thải để giải hấp amoniac sinh ra thành dạng khí, trong đó các bọt khí được sục vào là các bọt khí mịn có đường kính từ 10 đến 50 μm . Cơ cấu sục khí được sử

dụng có thể là dạng ống, dạng đĩa hoặc dạng tương tự với các lỗ xả khí có đường kính từ 10 đến 50 μm . Cơ cấu sục khí được nối với máy nén khí.

Amoni ở trong nước tồn tại dưới dạng cân bằng:



Với độ pH của nước thải xi mạ kẽm axit trong khoảng 6,5 – 7,2, chỉ có một lượng rất nhỏ NH_3 được hình thành. Nếu tăng độ pH thì cân bằng dịch chuyển về phía tạo thành NH_3 . Khi tiến hành sục khí, NH_3 hòa tan được giải hấp khỏi pha lỏng và thoát ra ngoài dưới dạng khí. Độ pH càng cao và tốc độ sục khí càng lớn, thì sự chuyển hóa amoni thành amoniac càng nhiều. Theo giải pháp hữu ích, tốt hơn là độ pH của nước thải được điều chỉnh lớn hơn hoặc bằng 12, việc sục khí được tiến hành với tốc độ sục từ 1600 đến 2200 $\text{m}^3 \text{ khí}/\text{m}^3 \text{ nước thải}$ và thời gian sục từ 3 đến 10 giờ. Tốt nhất là, tiến hành sục khí với tốc độ khoảng 1800 $\text{m}^3 \text{ khí}/\text{m}^3 \text{ nước thải}$ và thời gian sục khoảng 6 giờ. Sau xử lý tại bước này, hàm lượng amoni-nitơ trong nước thấp hơn 50 ppm và hàm lượng nitơ tổng trong nước thấp hơn 65 ppm. Khí amoniac thoát ra được thu gom bởi quạt hút để xử lý tiếp.

Theo một phương án, khí amoniac thoát ra được xử lý bằng cách:

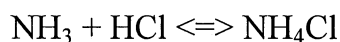
(ii.1) cho khí amoniac thoát ra ở bước (ii) phản ứng với dung dịch axit clohydric, trong thiết bị tiếp xúc lỏng-khí, để tạo ra dung dịch amoni clorua có nồng độ thứ nhất, trong đó khí amoniac được cấp vào đáy thiết bị trong khi dung dịch axit clohydric được phun xuống từ trên đỉnh thiết bị;

(ii.2) bổ sung axit clohydric mới vào dung dịch amoni clorua vừa tạo thành để tạo ra dung dịch hỗn hợp có tính axit với độ pH nằm trong khoảng từ 1 đến 5;

(ii.3) tuần hoàn dung dịch hỗn hợp có tính axit này trở lại đỉnh của thiết bị tiếp xúc nêu trên để phản ứng với khí amoniac thoát ra ở bước (ii), thu được dung dịch amoni clorua có nồng độ thứ hai, trong đó nồng độ thứ hai cao hơn nồng độ thứ nhất; và

(ii.4) thực hiện lặp lại các bước (ii.2) và (ii.3) cho đến khi thu được dung dịch amoni clorua đạt nồng độ định trước.

Trong các bước (ii.1) và (ii.2) nêu trên, khí amoniac phản ứng với dung dịch axit clohydric theo phương trình sau:



Tùy thuộc vào nồng độ của khí amoniac, lượng axit HCl sử dụng sẽ được tính toán phù hợp dựa vào phương trình tỷ lượng của phản ứng nêu trên và thực nghiệm.

Nhờ việc thực hiện lặp lại các bước (ii.2) và (ii.3), cuối cùng dung dịch amoni clorua đạt nồng độ định trước sẽ được thu gom để tái sử dụng, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn ở, trong công đoạn mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua. Quá trình này vừa tránh phát thải khí amoniac gây ô nhiễm môi trường, vừa tạo ra dung dịch amoni clorua có thể tái sử dụng, giúp giảm chi phí hóa chất cho quy trình mạ.

(iii) Xử lý riêng nước thải chứa crom:

Nước thải chứa crom, bao gồm Cr^{6+} và Cr^{3+} , từ công đoạn thụ động hóa được thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa bằng axit HCl trước khi mạ, tẩy trắng bằng axit HCl trước khi thụ động hóa được đưa vào hồ thu gom 1, tại đây nước thải được trộn đều bởi khí nén từ máy nén khí, sau đó được bơm lên bể hoàn nguyên. Tại bể hoàn nguyên, tiến hành điều chỉnh độ pH của nước thải này về khoảng từ 1,5 đến 3,0, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5 bằng axit H_2SO_4 , sau đó thêm chất khử được chọn từ nhóm bao gồm NaHSO_3 , FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ và SO_2 đến mức điện thế oxy hóa khử (ORP) bằng khoảng 250mV để khử hoàn toàn Cr^{6+} thành Cr^{3+} . Nhờ việc thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa trước khi mạ và tẩy trắng bằng trước khi thụ động hóa, độ pH của nước thải chứa crom được hạ xuống, nên lượng axit H_2SO_4 cần dùng để hạ độ pH nước thải được giảm bớt, tiết kiệm chi phí vận hành.

(iv) Xử lý riêng nước thải chứa dầu:

Nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom về hồ thu gom 2 cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ. Tại đây, nước thải được khuấy trộn đều bằng cách sục khí và được điều chỉnh độ pH xuống thấp hơn 2 bằng H_2SO_4 để tạo thuận lợi cho việc phân tách dầu và tạp chất hòa tan như các chất hoạt động bề mặt ra khỏi nước thải, sau đó nước thải này được bơm sang bể tách dầu bằng phương pháp tuyển nổi, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn ở, phương pháp tuyển nổi bằng khí hòa tan, để tách đồng thời dầu, tạp chất hòa tan như các chất hoạt động bề mặt, và cả tạp chất lơ lửng khác. Khi dầu nổi trên bề mặt nước, nó được vớt ra bằng các phương tiện vớt thủ công hoặc thiết bị vớt dầu chuyên dụng.

Theo một phương án, phương pháp theo giải pháp hữu ích còn bao gồm các bước:

(v) Gôm chung ba loại nước thải đã được xử lý ở các bước từ (ii) đến (iv) nêu trên vào hồ thu gom chung để điều hòa lưu lượng và ổn định nồng độ nước thải trước khi được bơm vào bể điều chỉnh độ pH thứ hai. Theo giải pháp hữu ích, lượng nước thải xi mạ chiếm khoảng 1/7 tổng lượng nước thải thu gom chung.

(vi) Điều chỉnh độ pH nước thải trong bể điều chỉnh độ pH thứ hai nằm trong khoảng từ 9,5 đến 9,8 để kết tủa các kim loại Zn, Cr, Fe. Các hóa chất có thể được dùng để điều chỉnh độ pH trong bước này gồm axit, ví dụ HCl, H₂SO₄, hoặc kiềm, ví dụ NaOH, KOH. Tuy nhiên, giải pháp hữu ích không chỉ giới hạn ở các ví dụ đó.

(vii) Keo tụ bằng cách khuấy nhanh kết hợp sử dụng chất keo tụ. Chất keo tụ theo giải pháp hữu ích được chọn từ nhóm bao gồm các phèn nhôm, poly nhôm clorua (Poly aluminium chloride, PAC), các phèn sắt, poly nhôm sắt clorua (Poly Aluminium Ferric Chloride, PAFC) hoặc kết hợp bất kỳ của chúng. Tại bể keo tụ, khi chất keo tụ được thêm vào, nó phá vỡ trạng thái bền của hệ keo trong nước, khiến cho các hạt keo có thể kết tụ với nhau. Lượng chất keo tụ cần sử dụng được tính toán tùy thuộc vào lượng cặn lơ lửng của nước thải. Theo một phương án được ưu tiên của giải pháp hữu ích, chất keo tụ PAC được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 200 đến 400 ppm/lít nước thải. Nếu dùng PAC với lượng ít hơn 200 ppm/lít nước thải thì hiệu quả xử lý xử lý kim loại không đạt cũng như các hạt cặn lơ lửng còn lại trong nước nhiều quá, gây ảnh hưởng tới độ màu. Nếu dùng PAC với lượng nhiều hơn 400 ppm/lít nước thải, thì vừa làm các bông cặn không lắng xuống dưới mà nổi trên bề mặt và vừa tốn hóa chất.

(viii) Tạo bông bằng cách khuấy chậm kết hợp sử dụng chất tạo bông trong bể tạo bông. Chất tạo bông theo giải pháp hữu ích là polyme dạng anion, ví dụ, nhưng không chỉ giới hạn ở, polyacrylamit dạng anion. Quá trình này xảy ra sau quá trình keo tụ, sau khi chất keo tụ phèn nhôm, PAC, phèn sắt, hoặc PAFC bị phân hủy tạo ion dương, các ion dương này sẽ hấp thụ bởi các polyme dạng anion có điện tích âm lên bề mặt của chúng và hình thành bông cặn. Tốt hơn là chất tạo bông polyme dạng anion được sử dụng với lượng nằm trong khoảng từ 150 đến 200 ppm/lít nước thải. Nếu dùng với lượng ít hơn 150 ppm/lít nước thải, thì các bông cặn không dính vào nhau, gây khó lắng. Nếu dùng với lượng nhiều hơn 200 ppm, thì vừa gây ảnh hưởng tới độ nhớt của nước và vừa gây tốn kém hóa chất.

(ix) Lắng dưới tác động của trọng lực trong bể lắng. Tại bể lắng, các bông cặn có kích thước lớn sẽ được lắng xuống dưới tác động của trọng lực và tạo thành bùn. Bùn

thải lấy ra được ép tách nước bằng máy ép bùn, phần nước tách ra được đưa trở lại hồ thu gom chung để xử lý lại, trong khi phần bùn thải sau khi ép được đưa công ty môi trường xử lý. Sau khi lắng, nước từ bể lắng có thể được cho chảy sang bể trung gian (không được thể hiện trên hình vẽ) để điều hòa và ổn định trước khi bơm sang bể lọc cát.

(x) Lọc cát. Mục đích của bước lọc cát là để loại bỏ các tạp chất phân tán (lơ lửng) có kích thước nhỏ ra khỏi nước mà bể lắng không thể loại bỏ được chúng. Khi nước chứa tạp chất đi qua lớp vật liệu lọc, tạp chất sẽ được giữ lại và nước tiếp tục chảy qua.

(xi) Lọc than hoạt tính. Than hoạt tính có tính năng hấp phụ cao, giúp loại bỏ triệt để dạng vết ion kim loại còn lại, các chất hữu cơ hòa tan, mùi và làm giảm COD trong nước trước khi xả thải.

Quy trình theo giải pháp hữu ích có thể còn bao gồm bước (xii) kiểm tra chất lượng nước trước khi xả thải, trong đó nước sau khi lọc than hoạt tính được đưa vào hồ giám sát, tại đây nước được kiểm tra theo tiêu chuẩn xả thải, ví dụ của nguồn tiếp nhận của khu công nghiệp. Nếu chất lượng nước sau khi lọc than hoạt tính không đạt yêu cầu xả thải theo quy định, thì nước này đưa trở lại bể thu gom chung để xử lý lại.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Sau đây, phương pháp theo giải pháp hữu ích được áp dụng để xử lý nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua.

(i) Thu gom các nước thải của quy trình mạ kẽm axit thành ba loại: nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm axit, nước thải chứa crom từ công đoạn thụ động hóa được thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa trước khi mạ, tẩy trắng trước khi thụ động hóa nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa crom, và nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa dầu.

(ii) Xử lý riêng nước thải chứa amoni:

Lấy 15m³ nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm bơm vào trong bể điều chỉnh độ pH thứ nhất. Tại thời điểm xử lý, nước thải trong bể này có độ pH bằng khoảng 7,2, hàm lượng amoni-nitơ bằng khoảng 1430 ppm. Tại đây, tiến hành điều chỉnh độ pH của nước thải này đến khoảng 12 bằng NaOH. Tiếp theo, tiến hành

sục khí liên tục, nhưng luôn giữ ổn định độ pH của nước thải này, từ phía dưới đáy của khối nước thải để giải hấp amoniac sinh ra thành dạng khí sử dụng cơ cấu sục khí dạng đĩa với các lỗ xả khí có đường kính 50 μm . Việc sục khí được tiến hành với tốc độ sục khoảng 1800 m^3 khí/ m^3 nước thải và thời gian sục 6 giờ. Sau xử lý tại bước này, đạt được hàm lượng amoni-nitơ khoảng 28-35 ppm và hàm lượng nitơ tổng khoảng gần 50 ppm.

Khí amoniac thoát ra được (ii.1) được cho phản ứng với dung dịch axit clohydric 20% để tạo ra dung dịch amoni clorua. Quá trình phản ứng được tiến hành trong thiết bị tiếp xúc lỏng-khí kín, tại đây khí amoniac được cấp vào đáy thiết bị trong khi dung dịch axit clohydric được phun từ trên đỉnh thiết bị xuống dưới dạng sương. (ii.2) Bổ sung axit clohydric mới vào dung dịch amoni clorua vừa tạo thành để tạo ra dung dịch hỗn hợp có tính axit với độ pH bằng khoảng 5. (ii.3) Tuần hoàn dung dịch hỗn hợp có tính axit này trở lại đỉnh của thiết bị tiếp xúc nêu trên để phản ứng với khí amoniac thoát ra ở bước (ii). (ii.4) Thực hiện lặp lại các bước (ii.2) và (ii.3) cho đến khi thu được dung dịch amoni clorua đạt nồng độ định trước khoảng 20% mà thích hợp để tái sử dụng trong công đoạn mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua.

(iii) Xử lý riêng nước thải chứa crom:

Nước thải chứa crom, từ công đoạn thụ động hóa được thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa bằng axit HCl trước khi mạ, tẩy trắng bằng axit HCl trước khi thụ động hóa, đưa vào hồ thu gom 1. Tại thời điểm xử lý, nước thải trong hồ này chứa hàm lượng Cr^{6+} là 52 mg/l và hàm lượng Cr^{3+} là 145mg/l. Nước thải được trộn đều bởi khí nén từ máy nén khí, sau đó lấy khoảng 45 m^3 nước thải chứa crom bơm lên bể hoàn nguyên. Tại bể hoàn nguyên, tiến hành điều chỉnh độ pH của nước thải này về khoảng 2,5 bằng axit H_2SO_4 20%, sau đó thêm dung dịch NaHSO_3 20% đến mức điện thế oxy hóa khử bằng khoảng 250mV để khử Cr^{6+} thành Cr^{3+} .

(iv) Xử lý riêng nước thải chứa dầu:

Nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ về hồ thu gom 2. Tại đây, nước thải này được khuấy trộn đều bằng cách sục khí và điều chỉnh pH xuống dưới 2 bằng H_2SO_4 20%, sau đó lấy khoảng 60 m^3 nước thải này bơm vào bể tách dầu sử dụng phương pháp tuyển nổi bằng khí hòa tan (DAF). Trong bể có bố trí hệ thống khếch tán khí hòa tan vào

nước giúp tách dầu mỡ và tạp chất hòa tan, lơ lửng khỏi nước thải ở dạng cặn nổi. Khi dầu nổi trên bề mặt nước, sử dụng tấm ván vớt dầu nổi.

(v) Gom chung ba loại nước thải đã được xử lý ở các bước từ (ii) đến (iv) nêu trên vào hồ thu gom chung trước khi được bơm qua thiết bị đo lưu lượng vào bể điều chỉnh độ pH thứ hai.

(vi) Điều chỉnh độ pH nước thải trong hồ thu gom chung đến khoảng 9,8 để kết tủa các kim loại Zn, Cr, Fe có mặt trong nước thải.

(vii) Keo tụ bằng cách khuấy nhanh kết hợp sử dụng chất keo tụ PAC với liều lượng 300 ppm/lít nước thải.

(viii) Tạo bông bằng cách khuấy chậm kết hợp sử dụng chất tạo bông polyacrylamit dạng anion với lượng 200 ppm/lít nước thải.

(ix) Lắng dưới tác động của trọng lực trong bể lắng. Bùn thải lấy ra được ép tách nước trong máy ép bùn, phần nước tách ra được đưa trở lại hồ thu gom chung để xử lý lại, trong khi phần bùn thải sau khi ép được đưa công ty môi trường xử lý. Sau khi lắng, nước từ bể lắng chảy sang bể trung gian (không được thể hiện trên hình vẽ) để điều hòa và ổn định trước khi bơm sang bể lọc cát.

(x) Lọc cát.

(xi) Lọc than hoạt tính.

(xii) Kiểm tra chất lượng nước trước khi xả thải. Kết quả kiểm tra được thể hiện trong Bảng sau:

Bảng 1: Thành phần nước sau khi được xử lý

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
1	pH	-	8,5
2	COD	mg/l	120
3	BOD5	mg/l	43
4	Tổng hàm lượng chất rắn lơ lửng	mg/l	45
5	Amoni-Nitơ	mg/l	8
6	Nitơ tổng	mg/l	35
7	Cu	mg/l	0,01
8	Zn	mg/l	0,82
9	Cr	mg/l	0,05
10	Fe	mg/l	0,12
11	Dầu	mg/l	1,35

Từ kết quả phân tích nêu trong Bảng, nước sau xử lý bởi phương pháp theo giải pháp hữu ích đáp ứng tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp xử lý nước thải xi mạ từ quy trình mạ kẽm axit sử dụng amoni clorua, bao gồm các bước:

(i) thu gom các nước thải của quy trình mạ kẽm axit thành ba loại:

- nước thải chứa amoni được thu gom từ công đoạn mạ kẽm axit,
- nước thải chứa crom từ công đoạn thụ động hóa được thu gom cùng với nước thải từ các công đoạn hoạt hóa trước khi mạ, tẩy trắng trước khi thụ động hóa nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa crom, và
- nước thải chứa dầu từ các công đoạn tẩy dầu và tẩy dầu điện giải được thu gom cùng với nước thải từ công đoạn tẩy gỉ nhằm làm hạ một phần độ pH của nước thải chứa dầu;

(ii) xử lý riêng nước thải chứa amoni:

- điều chỉnh độ pH của nước thải này đến 11,5 hoặc lớn hơn, tốt hơn là đến 12 hoặc lớn hơn bằng chất kiềm để chuyển hóa amoni trong nước thải thành amoniac hòa tan trong nước, và
- sục khí liên tục, nhưng luôn giữ ổn định độ pH của nước thải này trong khoảng giá trị nêu trên, từ phía dưới đáy của khối nước thải để giải hấp amoniac sinh ra thành dạng khí, trong đó các bọt khí được sục vào là các bọt khí mịn có đường kính từ 10 đến 50 μm ;

(iii) xử lý riêng nước thải chứa crom:

- điều chỉnh độ pH của nước thải này về khoảng từ 1,5 đến 3,0, tốt hơn là từ 1,5 đến 2,5 bằng axit H_2SO_4 , sau đó thêm chất khử được chọn từ nhóm bao gồm NaHSO_3 , FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ và SO_2 đến mức điện thế oxy hóa khử (Oxygen Reducton Potential, ORP) bằng khoảng 250mV để khử hoàn toàn Cr^{6+} thành Cr^{3+} ; và

(iv) xử lý riêng nước thải chứa dầu:

- khuấy trộn đều nước thải này bằng cách sục khí và điều chỉnh độ pH của nước thải xuống thấp hơn 2 bằng H_2SO_4 ; và
- tách dầu và các tạp chất hòa tan, lơ lửng bằng phương pháp tuyển nổi.

2. Phương pháp theo điểm 1, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

- (v) gom chung ba loại nước thải đã được xử lý ở các bước từ (ii) đến (iv) để điều hòa lưu lượng và ổn định nồng độ nước thải;

(vi) điều chỉnh độ pH nước thải nằm trong khoảng từ 9,5 đến 9,8 để kết tủa các kim loại Zn, Cr, Fe có mặt trong nước thải;

(vii) keo tụ bằng cách khuấy nhanh kết hợp sử dụng chất keo tụ;

(viii) tạo bông bằng cách khuấy chậm kết hợp sử dụng chất tạo bông;

(ix) lắng dưới tác động của trọng lực;

(x) lọc cát để loại bỏ các tạp chất phân tán còn lại; và

(xi) lọc than hoạt tính.

3. Phương pháp theo điểm 1 hoặc 2, trong đó ở bước (ii), việc sục khí được tiến hành với tốc độ sục từ 1600 đến 2200 m³ khí/m³ nước thải và thời gian sục từ 3 đến 10 giờ.

4. Phương pháp theo điểm 2 hoặc 3, trong đó ở bước (vii), chất keo tụ được sử dụng là poly nhôm clorua (Poly Aluminium Chloride, PAC) với lượng nằm trong khoảng từ 200 đến 400 ppm/lít nước thải.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 4, trong đó ở bước (viii), chất tạo bông được sử dụng là polyme dạng anion với lượng nằm trong khoảng từ 150 đến 200 ppm/lít nước thải.

6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 5, trong đó ở bước (ix), phần bùn sau khi lắng được thu gom và ép nước, phần nước tách ra từ quá trình ép sẽ được đưa trở lại hồ thu gom chung để xử lý lại.

7. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 6, trong đó phương pháp này còn bao gồm các bước:

(ii.1) cho khí amoniac thoát ra ở bước (ii) phản ứng với dung dịch axit clohydric, trong thiết bị tiếp xúc lỏng-khí, để tạo ra dung dịch amoni clorua có nồng độ thứ nhất, trong đó khí amoniac được cấp vào đáy thiết bị trong khi dung dịch axit clohydric được phun xuống từ trên đỉnh thiết bị;

(ii.2) bổ sung axit clohydric mới vào dung dịch amoni clorua vừa tạo thành để tạo ra dung dịch hỗn hợp có tính axit với độ pH nằm trong khoảng từ 1 đến 5;

(ii.3) tuần hoàn dung dịch hỗn hợp có tính axit này trở lại đỉnh của thiết bị tiếp xúc nêu trên để phản ứng với khí amoniac thoát ra ở bước (ii), thu được dung dịch amoni clorua có nồng độ thứ hai, trong đó nồng độ thứ hai cao hơn nồng độ thứ nhất; và

(ii.4) thực hiện lặp lại các bước (ii.2) và (ii.3) cho đến khi thu được dung dịch amoni clorua đạt nồng độ định trước.

8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 2 đến 7, trong đó phương pháp này còn bao gồm bước (xii) kiểm tra chất lượng nước trước khi xả thải, trong đó nếu chất lượng nước sau khi lọc than hoạt tính không đạt yêu cầu xả thải theo quy định thì nước này đưa trở lại bể thu gom chung để xử lý lại.

Hình 1

