

Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton

- Lê Xuân Vĩnh
- Lý Tiểu Phụng
- Tô Thị Hiền

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM.

(Bài nhận ngày 11 tháng 02 năm 2015, nhận đăng ngày 12 tháng 01 năm 2016)

TÓM TẮT

Nước thải dệt nhuộm là một trong những loại nước thải khó xử lý do chứa nhiều hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã áp dụng quá trình UV/Fenton để xử lý với các thông số tối ưu gồm: nồng độ H_2O_2 và Fe^{2+} đầu vào, pH, thời gian và tốc độ khuấy. Nước thải ban đầu được sục khí trong 24 giờ và lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ 20 μm sau đó mới tiến hành phản ứng. Kết quả cho thấy các thông số tối ưu lần lượt là nồng độ H_2O_2 660 mg/L, nồng

độ Fe^{2+} 20 mg/L, pH = 3, thời gian phản ứng 90 phút và tốc độ khuấy 100 vòng/phút đạt hiệu quả loại bỏ màu, COD tương ứng là 94,5 % và 75,5 %. Tỉ số BOD_5/COD được nâng từ 0,1 lên 0,45. Ngoài ra, ảnh hưởng của các anion Cl^- , SO_4^{2-} lên hiệu quả xử lý cũng được kiểm tra. Cả hai anion này đều cản trở quá trình khoáng hóa do có khả năng bắt giữ gốc tự do hydroxyl cũng như khả năng tạo phức bền với ion sắt.

Từ khóa: quá trình oxy hóa nâng cao, Fenton, quang Fenton, nước thải dệt nhuộm

MỞ ĐẦU

Ngành công nghiệp dệt và may tồn tại ở Việt Nam ít nhất một thế kỷ nhưng các hoạt động thủ công truyền thống như thêu và dệt lụa thì đã có lịch sử lâu đời [15]. Hiện nay, ngành này chiếm một vị trí quan trọng, đóng góp đáng kể cho ngân sách nhà nước và giải quyết việc làm cho một lượng lớn người lao động. Tuy nhiên, bên cạnh việc thúc đẩy kinh tế phát triển thì các ảnh hưởng đến môi trường từ ngành dệt nhuộm cũng là một vấn đề đáng được quan tâm, trong đó nước thải ngành dệt nhuộm là vấn đề nổi cộm nhất. Nhìn chung, nước thải ngành dệt nhuộm có COD, nhiệt độ cũng như độ màu cao. Ngoài ra, nước thải còn chứa một lượng lớn các hợp chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, kim loại, muối và các chất hợp chất hữu cơ bền (Persistent Organic Pollutants – POPs). Nước

thải dệt nhuộm nếu không được xử lý, thải vào môi trường có thể phá hủy đời sống của thủy sinh vật và ảnh hưởng đến khả năng tự làm sạch của nguồn tiếp nhận [1, 2, 13].

Hiện nay, có rất nhiều quá trình khác nhau được áp dụng để xử lý nước thải ngành dệt nhuộm như: keo tụ - tạo bông, xử lý hiếu khí,... Trong đó, đáng chú ý nhất là quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced oxidation processes – AOPs) do khả năng loại bỏ hiệu quả các chất hữu cơ bền mà không cần bất kỳ quá trình oxy hóa thông thường nào cũng có thể thực hiện được, đồng thời dễ quản lý, không phức tạp khi vận hành và lượng bùn thải sinh ra ít hơn nhiều so với quá trình xử lý sinh học hay các quá trình oxy khác. Do đó, quá trình oxy hóa nâng cao đã và đang thu hút sự quan tâm lớn trong ngành xử lý

nước từ những năm 1990. Trên thế giới cũng đã có những nghiên cứu về ứng dụng quá trình quang Fenton xử lý nước thải. Thí dụ như nghiên cứu của A.N. Módenes và cộng sự (2012) [10], đã tiến hành xử lý nước thải dệt nhuộm dựa trên quá trình quang Fenton sử dụng nguồn ánh sáng mặt trời và đèn UV. Kết quả cho thấy tại các điều kiện tối ưu pH 3, nồng độ H_2O_2 và Fe^{2+} tối ưu lần lượt là 6 g/L và 0,05 g/L cho hiệu quả loại bỏ COD và độ màu đạt giá trị cao nhất trong khoảng 88–98 % trong 90 phút phản ứng. Chi phí tính toán để xử lý cho 1 m³ nước thải là 6,85 \$ và 17,95 \$ đối với nguồn sáng là ánh sáng mặt trời và đèn UV. Ngoài ra, T.M. Elmersi và cộng sự (2010) [5] đã tiến hành xử lý thuốc nhuộm Mordant red 73, kết quả cho thấy hiệu quả xử lý màu của thuốc nhuộm đạt 99 % chỉ trong 15 phút phản ứng. Các nghiên cứu ứng dụng UV/Fenton tại Việt Nam phần nhiều để xử lý nước rỉ rác, thuốc trừ sâu,... nếu có xử lý nước thải dệt nhuộm thì cũng là quá trình Fenton hay Fenton dị thể,... Việc áp dụng UV/Fenton để xử lý nước thải dệt nhuộm còn khá ít và chưa phổ biến. Nghiên cứu của B.X. Vũng [3], “So sánh hoạt tính oxy hóa của các hệ oxy hóa nâng cao $Fe^{3+}/C_2O_4^{2-}/H_2O_2/VIS$, Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, UV/H_2O_2 trên thuốc nhuộm Indantren Red FBB (IRF)” cho thấy ở điều kiện thực nghiệm tối ưu, hiệu suất chuyển hóa và hiệu suất loại bỏ COD của hệ Fenton/UV là 100 % và 86,3 % sau 21 phút xử lý dung dịch IRF 50 ppm.

Về cơ bản, AOPs dựa trên việc tạo thành các gốc tự do hydroxyl trong nước, có hoạt tính cao và có khả năng oxy hóa không chọn lọc các hợp chất hữu cơ phân tán trong nước như thuốc nhuộm. Quá trình quan trọng để tạo ra gốc tự do hydroxyl là sử dụng tác nhân Fenton và là quá trình được áp dụng phổ biến hiện nay để xử lý nước thải dệt nhuộm ở nước ta. Tuy nhiên, quá trình Fenton vẫn còn nhiều điểm hạn chế do quá trình khử Fe^{3+} về Fe^{2+} chậm và trong thực tế phản ứng hầu như dừng lại khi lượng Fe^{2+} chuyển gần

như toàn bộ thành Fe^{3+} dẫn đến giảm hoạt tính xúc tác của Fe^{2+} , từ đó giảm hiệu quả khoáng hóa của quá trình. Để khắc phục hạn chế trên, đề tài tiến hành đưa vào hệ nguồn bức xạ UV tạo thành hệ mới là UV/Fenton. Bức xạ UV không chỉ làm tăng sự hình thành gốc tự do hydroxyl mà còn tái sinh chất xúc tác Fe^{2+} bằng cách khử Fe^{3+} . Do đó, phản ứng chung của hệ được gia tăng [8]. Mặt khác, hiệu quả của quá trình UV/Fenton phụ thuộc vào tỉ lệ $H_2O_2:COD$ và $Fe^{2+}:H_2O_2$. Tỉ lệ này không giống nhau khi xử lý trên các loại nước thải dệt nhuộm khác nhau nên cần xác định bằng thực nghiệm trước khi áp dụng vào thực tế. Do đó, đề tài “Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng quá trình UV/Fenton” được tiến hành nhằm mục đích xác định các thông số tối ưu của quá trình UV/Fenton để xử lý nước thải dệt nhuộm ở qui mô phòng thí nghiệm.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất, dụng cụ

Các hóa chất hydrogen peroxide 30 %, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, NaCl, Na_2SO_4 , NaOH, H_2SO_4 , HNO_3 xuất xứ từ Trung Quốc, riêng K_2PtCl_6 xuất xứ của Merck, Đức. Đèn UV 15 W của Đài Loan và các dụng cụ thủy tinh cần thiết cho các thí nghiệm là sản phẩm của IsoLab (Đức).

Phương pháp thực hiện

Nước thải dệt nhuộm được lấy từ bể chứa của một cơ sở sản xuất thuộc Khu phố 4, Phường Đông Hưng Thuận, Quận 12, Thành phố Hồ Chí Minh. Sử dụng can nhựa 30 L để chứa mẫu và vận chuyển về phòng thí nghiệm. Nước thải ban đầu được sục khí liên tục trong vòng 24 giờ sau đó cho lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ lọc là 20 μm . Nước sau lọc dùng để tiến hành phản ứng UV/Fenton. Thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ phòng, khuấy trộn bằng máy khuấy Jarrest (Model JLT4, VELP, Ý) có thể điều chỉnh được tốc độ và thời gian khuấy và tiến hành song song bốn bình phản ứng thể tích 0,5 L. Nguồn bức xạ

UV từ đèn UV 15 W, xuất xứ Đài Loan được đặt phía trên, cách các bình phản ứng khoảng 10 cm. Thí nghiệm được tiến hành như sau: cho 300 mL mẫu nước thải sau sục khí vào các bình phản ứng, pH ban đầu được điều chỉnh từ 1 đến 8. Sau đó, các bình phản ứng được đặt vào máy khuấy, thêm lần lượt H₂O₂ (nồng độ trong khoảng 110 mg/L đến 1100 mg/L), Fe²⁺ (7 đến 40 mg/L), bật đèn UV và cài đặt tốc độ khuấy trong khoảng 50 đến 300 vòng/phút. Thời gian phản ứng được tính từ lúc H₂O₂ được thêm vào hệ. Sau 90 phút, dừng phản ứng bằng cách nâng pH của hệ lên 7 – 8 bằng NaOH 5 N để kết tủa Fe²⁺. Mẫu nước sau chỉnh pH được lọc và dịch sau lọc được đo màu, phần còn lại để lắng, gạn lấy lớp nước trong phân tích COD. Ngoài ra, ảnh hưởng của các anion vô cơ như Cl⁻ (nồng độ từ 14 đến 26 mg/L), SO₄²⁻ (nồng độ từ 137 đến 166 mg/L) cũng được khảo sát.

Phương pháp phân tích

pH của nước thải được đo bằng máy pH Lab 850 (Schott). Quá trình khoáng hóa nước thải

được kiểm soát bằng nhu cầu oxy hóa học (COD) và được đo bằng phương pháp bichromate [12], trong khi độ màu của nước thải được đo trên máy Jasco V-650 Nhật Bản bằng phương pháp đo độ màu được quy định trong Standard Method for The Examination of Water and Wastewater [11]. Thông số Cl⁻ được phân tích bằng phương pháp chuẩn độ kết tủa, trong khi SO₄²⁻ được xác định bằng phương pháp đo độ đục. Ảnh hưởng của từng thông số đến hiệu suất của phương pháp được đánh giá bằng cách thay đổi các giá trị trong một khoảng xác định của từng thông số cụ thể.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát thời gian sục khí

Tiến hành sục khí nước thải đầu vào trong các khoảng thời gian khác nhau để theo dõi sự biến thiên của giá trị COD. Sự thay đổi thành phần tính chất nước thải được đề cập đến trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần nước thải dệt nhuộm

Thông số	Đơn vị	Giá trị			QCVN 3:2008/BTNMT Cột B
		Ban đầu	Sau sục khí	Sau lọc	
pH	-	7 – 8			5,5 – 9
Độ màu	Pt – Co	357			150
COD	mg/L	370	283,2	254,4	150
TSS	mg/L	0,5	0,4	0,1	100
BOD	mg/L	152	40	23	50
Cl ⁻	mg/L	14,2			2
SO ₄ ²⁻	mg/L	134,0			-
Độ đục	NTU	83,41	29,1	7,6	-

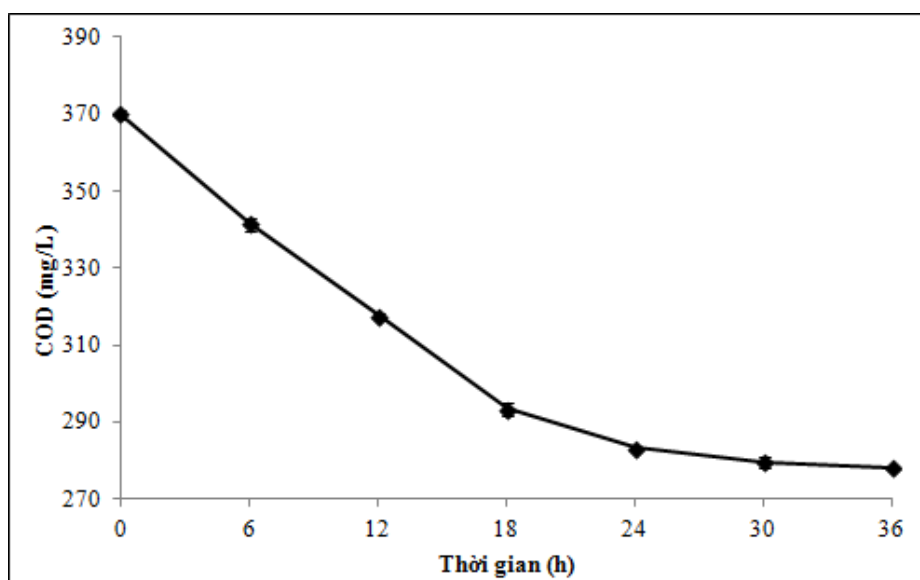
Nước thải dệt nhuộm ban đầu có pH trong khoảng trung tính, giá trị COD, BOD cao. Quá trình sục khí đã oxy hóa một phần các chất hữu cơ dễ phân hủy làm giá trị COD giảm xuống 1,3 lần và BOD giảm 3,8 lần so với ban đầu. Nước thải sau khi lọc cũng làm giảm một phần COD nhưng giảm không nhiều. Tỉ số BOD₅/COD của

nước thải sau lọc khá thấp (0,1) cho thấy nước thải sau quá trình sục khí và lọc không có tính phân hủy sinh học và chỉ chứa các chất hữu cơ bền sinh học.

Ngoài ra, Hình 1 cũng cho thấy sự biến thiên của COD theo thời gian sục khí. Hình 1 cho thấy

giá trị COD giảm dần từ 370 mg/L xuống còn 278,2 mg/L khi tăng thời gian sục khí từ 0 lên 36 h. Trong khoảng thời gian từ 0 đến 24 h đầu, giá trị COD giảm mạnh còn 283,2 mg/L, tuy nhiên khi tiếp tục tăng thời gian sục khí thì COD giảm không đáng kể, cụ thể là từ 283,2 mg/L xuống 278,2 mg/L. Nước thải sau khi sục khí có giá trị BOD khá thấp, chỉ còn 40 mg/L, giảm 3,8 lần so

với ban đầu, tỉ số BOD₅/COD giảm chỉ còn 0,14. Quá trình sục khí nhằm oxy hóa một phần các hợp chất có khả năng phân hủy sinh học để khi sục khí kết thúc thì trong nước thải chỉ chứa các hợp chất bền, khó phân hủy sinh học tạo điều kiện thuận lợi cho AOPs phía sau. Vậy thời gian sục khí tốt nhất là 24 giờ.



Hình 1. Đồ thị biểu diễn sự biến thiên COD theo thời gian

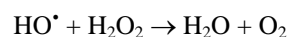
Ảnh hưởng của H₂O₂

Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ lên hiệu quả loại bỏ màu và COD được khảo sát bằng cách thay đổi lượng H₂O₂ trong khoảng từ 110 mg/L đến 1100 mg/L và giữ cố định lượng Fe²⁺ là 20 mg/L, tại pH 3 và thời gian phản ứng là 90 phút. (Hình 2)

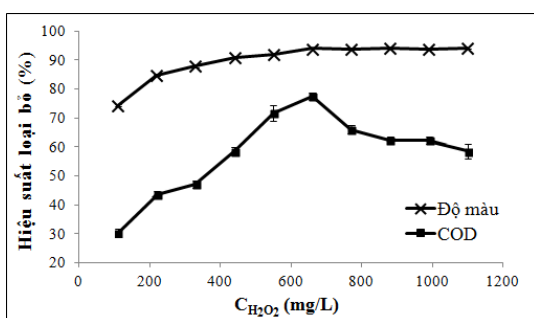
Đồ thị cho thấy, khi tăng lượng H₂O₂ từ 110 mg/L lên 660 mg/L, hiệu quả loại bỏ màu và COD tăng từ 74,3 % lên 93,9 % và 30,2 % lên 77,4 %. Tăng nồng độ H₂O₂ đồng nghĩa với việc gia tăng số lượng gốc tự do HO[•] trong hệ phản ứng. Các gốc tự do sẽ tham gia phản ứng với thuốc nhuộm, tấn công vào các phân tử thuốc nhuộm chưa bão hòa cũng như các nhóm

chromophore đồng thời khoáng hóa các hợp chất hữu cơ hiện diện trong nước thải dẫn đến hiệu quả loại bỏ COD và màu tăng.

Tuy nhiên, khi tăng lượng H₂O₂ từ 660 đến 1100 mg/L thì hiệu quả loại bỏ tăng không đáng kể đối với độ màu và giảm đối với COD. Điều này có thể giải thích là do lượng H₂O₂ dư sẽ tham gia phản ứng với gốc HO[•] tạo thành nước và oxygen nên làm giảm lượng gốc tự do này. Đồng thời, một phần các gốc tự do HO[•] có xu hướng kết hợp lại với nhau cũng dẫn đến giảm số lượng gốc tự do trong hệ theo phương trình sau:



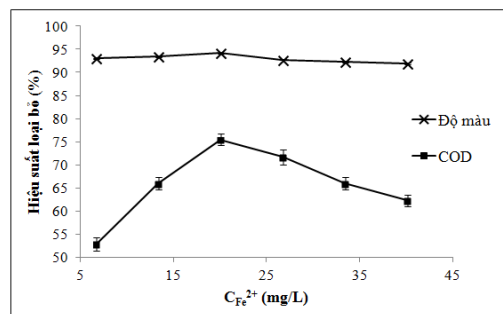
Mặt khác, khi nồng độ H_2O_2 tăng đến 1100 mg/L thì hiệu quả loại bỏ màu đạt 94,1 %, trong khi hiệu quả loại bỏ COD giảm xuống chỉ còn 58,5 %. Điều đó cho thấy hiệu quả loại bỏ màu và COD không đồng bộ với nhau. Màu của nước thải dệt nhuộm được tạo ra từ các hợp chất hữu cơ có chứa nhóm chromophore như là các phân tử thuốc nhuộm mang màu hoặc các gốc tự do phân cực gắn trên các hydrocarbon thơm hoặc các hợp chất dị vòng. Một khi nhóm chromophore trong các phân tử hữu cơ bị phân hủy thì màu sẽ bị loại bỏ. Trong khi đó, giá trị COD là một thông số biểu thị cho lượng hợp chất hữu cơ có trong nước thải và COD chỉ được loại bỏ chỉ khi các hợp chất hữu cơ này bị khoáng hóa [16]. Như vậy, việc tăng lượng H_2O_2 quá cao chỉ đủ để cắt đứt liên kết các phân tử màu chứ chưa đủ để khoáng hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ.



Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L, pH 3, thời gian phản ứng 90 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút).

Ảnh hưởng của Fe

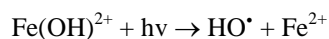
Nồng độ Fe^{2+} là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới hiệu quả xử lý của quá trình UV/Fenton. Hình 3 biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} lên hiệu quả loại bỏ màu và COD của nước thải dệt nhuộm.



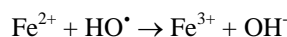
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ Fe lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[H_2O_2] = 660$ mg/L, pH 3, thời gian phản ứng 90 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút).

Đồ thị ở Hình 3 cho thấy, hiệu quả loại bỏ màu gia tăng khi tăng lượng Fe^{2+} từ 7 đến 20 mg/L và đạt cực đại tại 20 mg/L với hiệu quả loại bỏ đạt 94,2 %. Xu hướng tương tự cũng quan sát được đối với giá trị COD khi hiệu quả loại bỏ tăng từ 52,8 % lên 75,5 %.

Fe^{2+} là chất xúc tác cho quá trình phân hủy H_2O_2 nhằm tạo ra các gốc HO^{\bullet} . Khi lượng Fe^{2+} tăng, khả năng xúc tác của Fe^{2+} tăng, lượng gốc tự do được tạo ra nhiều hơn, thúc đẩy nhanh quá trình khoáng hóa các chất hữu cơ. Quá trình xúc tác phân hủy H_2O_2 cũng tạo ra một lượng Fe^{3+} trong hệ phản ứng. Fe^{3+} tham gia phản ứng với ion hydroxyl hình thành $Fe(OH)^{2+}$. Dạng này hấp thụ mạnh bức xạ UV, tạo ra thêm một lượng gốc tự do theo phương trình [9]:



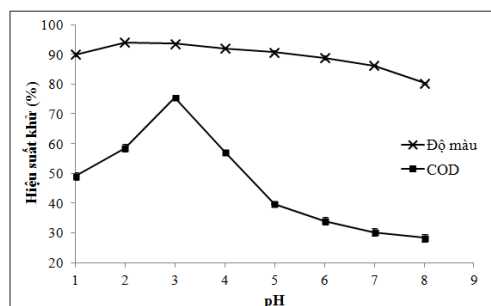
Tuy nhiên, khi nồng độ Fe^{2+} lớn hơn 20 mg/L thì hiệu quả loại bỏ màu và COD đều giảm. Cụ thể là giảm còn 91,9 % cho độ màu và 62,3 % cho COD khi lượng Fe^{2+} tăng đến 40 mg/L. Hiệu quả xử lý màu giảm nhưng không nhiều trong khi COD lại giảm đáng kể. Khi nồng độ Fe^{2+} vượt qua mức tối ưu sẽ là yếu tố cản trở hiệu quả loại bỏ màu và COD do lúc này Fe^{2+} trở thành tác nhân bắt tóm HO^{\bullet} theo phản ứng:



Vậy, lượng Fe tối ưu là 20 mg/L.

Ảnh hưởng của pH

Dưới điều kiện tối ưu ($[H_2O_2] = 660 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$), pH của hệ được thay đổi nhằm khảo sát ảnh hưởng của pH lên hiệu quả loại bỏ màu và COD của quá trình UV/Fenton. Kết quả khảo sát được thể hiện ở Hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[H_2O_2] = 660 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 20 \text{ mg/L}$, thời gian phản ứng 90 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút).

Hình 4 cho thấy, khi tăng pH từ 1 lên 3, hiệu quả loại bỏ tăng từ 90 % lên 93,7 % cho độ màu và 49,1 % lên 75,5 % cho giá trị COD. Hiệu quả loại bỏ màu giảm không nhiều khi tăng từ pH 2 lên pH 3 (từ 94,1 % xuống 93,7 %), tuy nhiên hiệu quả loại bỏ COD lại tăng nhanh từ 58,6 % lên 75,5 %. Do đó, chọn giá trị pH tối ưu là 3 sẽ phù hợp ở cả hai khía cạnh khử màu và loại bỏ COD. Khi pH lớn hơn 3, hiệu quả xử lý giảm. Hiệu quả xử lý màu giảm không nhiều (80,4 %), tuy nhiên COD lại giảm đột ngột (28,3 %) khi pH tăng lên 8.

Quá trình UV/Fenton phụ thuộc nhiều vào giá trị pH do pH đóng vai trò quan trọng trong cơ chế hình thành gốc HO^\bullet của phản ứng Fenton. Ở pH lớn hơn 3, sự hình thành gốc HO^\bullet diễn ra chậm dần do Fe^{2+} bị mất hoạt tính xúc tác khi tạo thành $Fe(OH)_3$ kết tủa, làm giảm lượng HO^\bullet sinh ra. Cùng xu hướng đó, khi pH nhỏ hơn 3, các phản ứng trong hệ cũng diễn ra chậm do hình thành phức dạng $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, mà phức này phản ứng với H_2O_2 chậm hơn so với phức $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ ($[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ là dạng phức sắt tồn tại ở pH 3, nên lượng gốc tự do sinh

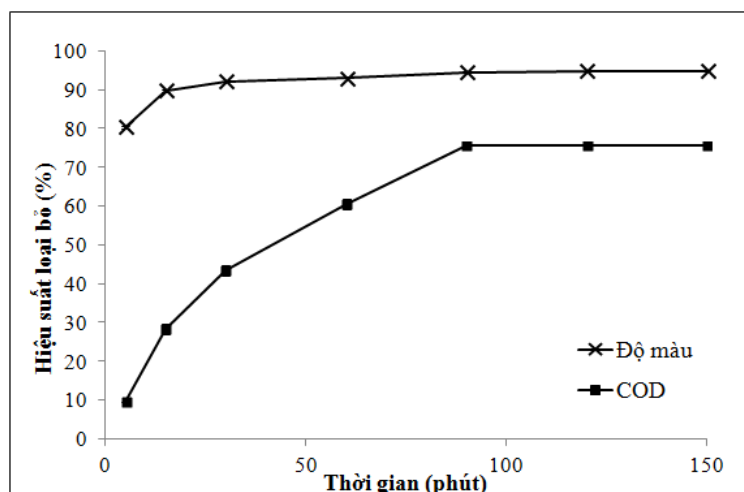
ra giảm [6]. Ngoài ra, trong điều kiện nồng độ H^+ cao, peroxide ($-O-O-$) sẽ hình thành ion oxonium $[H_3O_2]^+$. Ion này giúp peroxide ổn định hơn trong hệ và làm giảm hoạt tính của H_2O_2 với ion Fe^{2+} . Vậy, giá trị pH đầu vào trong khoảng nhỏ trên dưới 3 là tối ưu nhất nhằm tạo ra lượng HO^\bullet cực đại để oxy hóa các hợp chất hữu cơ.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng cũng là một yếu tố cần quan tâm khi áp dụng quá trình UV/Fenton. Nếu thời gian phản ứng quá ngắn, các chất hữu cơ trong nước thải sẽ không phản ứng hoàn toàn với tác nhân Fenton, còn nếu thời gian phản ứng quá dài sẽ làm tăng chi phí đầu tư trong khi hiệu quả không được cải thiện đáng kể.

Hình 5 cho thấy khi kéo dài thời gian xử lý, hiệu suất loại bỏ màu và COD tăng dần. Trong 5 phút đầu, hiệu quả loại bỏ màu khá cao (80,3 %) còn COD thì khá thấp (9,4 %). Sau 90 phút phản ứng, hiệu quả xử lý đạt cực đại với 94,6 % cho độ màu và 75,5 % cho COD. Khi tăng thời gian phản ứng hơn nữa thì hiệu quả loại bỏ màu tăng nhưng không nhiều (94,8 %) trong khi COD lại không đổi (75,5 %).

Trong thời gian đầu, nồng độ chất màu, chất ô nhiễm và tác nhân Fenton vẫn còn đủ lớn để xảy ra những va chạm hiệu quả. Các liên kết trong phân tử thuốc nhuộm dễ dàng bị cắt đứt bởi phản ứng Fenton để hình thành các acid chứa hoặc không chứa nhóm hydroxyl. Ngoài ra, quá trình oxy hóa trực tiếp hay gián tiếp cũng có thể chuyển đổi các hợp chất hữu cơ thành các dạng đơn giản hơn như NH_4^+ , NO_2^- hay NO_3^- ,... [10]. Theo thời gian, nồng độ chất ô nhiễm cũng như các gốc tự do HO^\bullet giảm dần, xác suất va chạm có hiệu quả thấp dẫn đến hiệu quả xử lý gần như không thay đổi. Mặt khác, theo thời gian phản ứng H_2O_2 sẽ bị phân hủy dần thành H_2O và O_2 cũng làm giảm hiệu quả của quá trình. Điều đó cho thấy, thời gian phản ứng 90 phút là thích hợp cho phản ứng UV/Fenton trong trường hợp này.

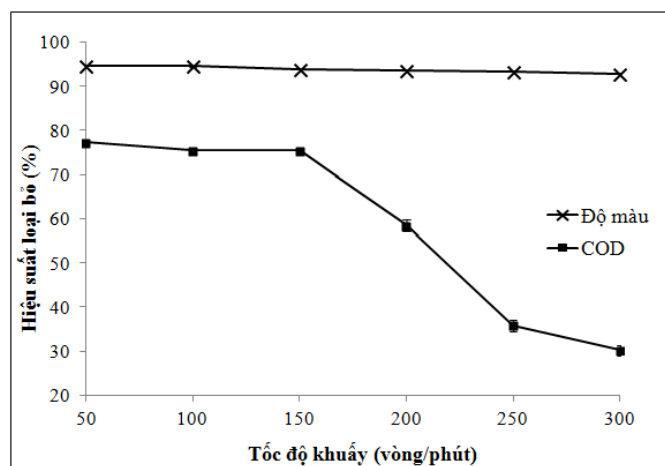


Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[H_2O_2] = 660$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L, pH 3, tốc độ khuấy 100 vòng/phút).

Tốc độ khuấy tối ưu

Khi tăng tốc độ khuấy từ 50 vòng/phút lên 300 vòng/phút, hiệu quả xử lý màu và COD có xu hướng giảm dần từ 94,5 % xuống 92,8 % và 77,4 % xuống 30,2 %. Đối với độ màu, hiệu quả loại bỏ giảm không nhiều nhưng COD lại bị ảnh hưởng khi tăng tốc độ khuấy. Khi tốc độ khuấy nhỏ hơn 150 vòng/phút, hiệu quả loại bỏ COD giảm nhẹ từ 77,4 % xuống 75,5 % nhưng khi tăng tốc độ khuấy lên 300 vòng/phút, hiệu quả loại bỏ

COD giảm mạnh xuống chỉ còn 30,2 % (Hình 6). Quá trình khuấy trộn sẽ tăng cường sự chuyển động của các ion, các chất, tăng tần suất va chạm có hiệu quả của tác nhân oxy hóa với chất ô nhiễm trong hệ phản ứng dẫn đến tăng hiệu suất của quá trình. Khi cường độ khuấy trộn quá lớn, sự phân hủy H_2O_2 sẽ diễn ra nhanh hơn, nồng độ các gốc hoạt tính giảm mạnh dẫn đến hiệu quả xử lý giảm. Vậy tốc độ khuấy tối ưu cho quá trình UV/Fenton là 100 vòng/phút.



Hình 6. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[H_2O_2] = 660$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L, pH 3, thời gian phản ứng 90 phút).

Ảnh hưởng của các anion vô cơ

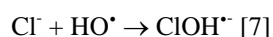
Các phản ứng Fenton rất nhạy cảm với các anion vô cơ hiện diện trong nước thải như Cl^- hay SO_4^{2-} . Thông thường, các anion này có sẵn trong nước thải ở một nồng độ nào đó hoặc cũng có thể là từ các anion kết hợp với H^+ và ion sắt.

Ion Cl^-

Dưới sự hiện diện của ion Cl^- , hiệu quả loại bỏ màu và COD thay đổi đáng kể được thể hiện qua Hình 7.

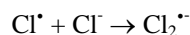
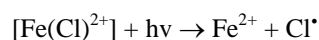
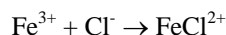
Khi nồng độ Cl^- là 15 mg/L, hiệu quả loại bỏ màu giảm nhẹ so với nồng độ nền (14,2 mg/L). Hiệu quả loại bỏ màu giảm từ 94,6 % xuống 94,1 % trong khi hiệu quả loại bỏ COD lại giảm đột ngột từ 75,5 % xuống còn 66 %. Tiếp tục tăng nồng độ ion Cl^- , trong khoảng nồng độ dưới 19 mg/L, hiệu quả loại bỏ màu và COD giảm không nhiều, từ 94,1 % xuống 93,6 % và từ 66 % xuống 60,4 %. Khi nồng độ Cl^- lớn hơn 19 mg/L, hiệu quả loại bỏ giảm nhanh và ở 26 mg/L thì hiệu quả loại bỏ giảm xuống chỉ còn 80,4 % cho độ màu và 24,5 % cho COD. Như vậy, càng tăng lượng ion Cl^- , càng làm giảm hiệu quả xử lý của quá trình UV/Fenton.

Anion Cl^- được xem như là một tác nhân bắt tóm gốc tự do HO^\bullet mạnh. Anion Cl^- phản ứng với HO^\bullet để tạo thành dạng ClOH^\bullet có hoạt tính oxy hóa thấp hơn so với HO^\bullet theo phương trình:



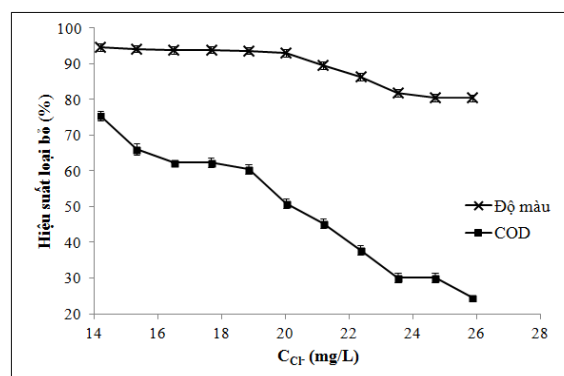
Khi Cl^- phản ứng với HO^\bullet sẽ làm giảm xác suất va chạm có hiệu quả của HO^\bullet với các chất ô nhiễm do đó làm giảm tốc độ khoáng hóa. Ngoài việc cạnh tranh bắt giữ gốc tự do, các anion Cl^-

còn tham gia phản ứng tạo thành phức $[\text{Fe}(\text{Cl})^{2+}]$ và $[\text{Fe}(\text{Cl}_2)^+]$ kém hoạt động mặc dù ở pH 3 thì dạng $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ vẫn là dạng chiếm ưu thế.



Phức FeCl^{2+} sẽ cạnh tranh với phức $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ trong việc hấp thụ bức xạ UV dẫn đến giảm tốc độ sinh gốc tự do HO^\bullet . Sự hiện diện của các gốc tự do vô cơ như Cl^\bullet , ClOH^\bullet có xu hướng kìm hãm tốc độ phân hủy các chất, cản trở sự hình thành gốc tự do hydroxyl [4].

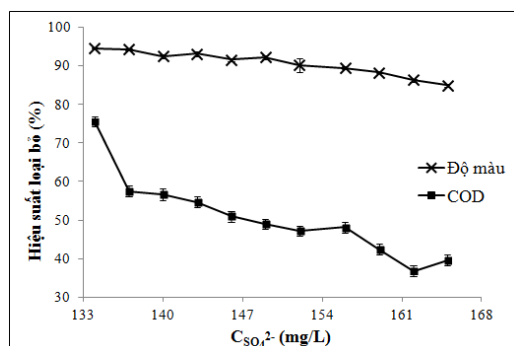
Vậy khi có mặt anion Cl^- dù ở nồng độ nào cũng ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ màu và COD. Để đảm bảo nước thải sau xử lý vẫn đạt QCVN 13:2008/BTNMT thì nồng độ Cl^- trong nước thải phải bằng hoặc thấp hơn 21 mg/L, khi đó hiệu quả loại bỏ màu và COD đạt 89,5 % và 45,3 %.



Hình 7. Ảnh hưởng của ion Cl^- lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 660$ mg/L, $[\text{Fe}^{2+}] = 20$ mg/L, pH 3, thời gian phản ứng 90 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút).

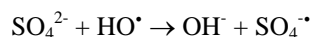
Ion SO_4^{2-}

Tương tự như ion Cl^- , sự có mặt của ion SO_4^{2-} cũng ảnh hưởng lên hiệu quả khoáng hóa chất hữu cơ được thể hiện ở Hình 8.

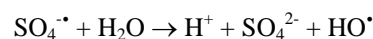


Hình 8. Ảnh hưởng của ion SO_4^{2-} lên hiệu quả loại bỏ màu và COD (điều kiện thí nghiệm: $[H_2O_2] = 660$ mg/L, $[Fe^{2+}] = 20$ mg/L, pH 3, thời gian phản ứng 90 phút, tốc độ khuấy 100 vòng/phút).

Khi nồng độ SO_4^{2-} là 137 mg/L, hiệu quả khử màu giảm không đáng kể nhưng hiệu quả loại bỏ COD giảm 1,3 lần so với khi trong nước thải tồn tại nồng độ SO_4^{2-} ban đầu là 134 mg/L. Nhìn chung, hiệu quả loại bỏ màu và COD đều giảm khi nồng độ SO_4^{2-} tăng từ 137 mg/L lên 162 mg/L. Hiệu quả khử màu giảm từ 94,2 % xuống 86,3 %, hiệu quả loại bỏ COD giảm từ 57,6 % xuống 36,8 %. Tuy nhiên, khi nồng độ SO_4^{2-} là 165 mg/L, hiệu quả loại bỏ COD có sự tăng nhẹ, từ 36,8 % lên 39,6 %. Anion SO_4^{2-} có thể hình thành phức với cả ion Fe^{2+} và Fe^{3+} ở các dạng: $FeSO_4$, $Fe(OH)^{2+}$ và $FeSO_4^+$. Quá trình này làm giảm nồng độ Fe^{2+} và Fe^{3+} trong hệ khi mà nồng độ các ion này đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra các gốc tự do có hoạt tính cao. Ngoài ra, SO_4^{2-} còn tham gia bắt tóm gốc tự do HO^* tạo ra các gốc tự do khác có hoạt tính oxy hóa thấp hơn [14].



Một lượng dư SO_4^{2-} cũng có thể làm tăng nhẹ hiệu quả khoáng hóa chất hữu cơ do sự tương tác với các phân tử nước tạo HO^* [4]:



Vậy khi có mặt anion SO_4^{2-} , hiệu quả loại bỏ màu và COD đều bị ảnh hưởng tuy nhiên hiệu quả loại bỏ COD bị ảnh hưởng nhiều hơn. Để đảm bảo nước thải sau xử lý vẫn đạt QCVN 13:2008/BTNMT thì nồng độ SO_4^{2-} trong nước thải phải bằng hoặc thấp hơn 159 mg/L, khi đó hiệu quả loại bỏ màu và COD đạt 88,3 % và 42,4 %.

Sự hiện diện của anion Cl^- , SO_4^{2-} đều dẫn đến sự cạnh tranh gốc tự do HO^* với các hợp chất hữu cơ. Các anion vô cơ này tham gia phản ứng với gốc tự do hydroxyl để tạo thành các gốc tự do vô cơ khác có hoạt tính oxy hóa thấp hơn. Ngoài ra, anion Cl^- và SO_4^{2-} còn tạo phức với Fe^{2+} và Fe^{3+} . Các phản ứng này ảnh hưởng lên dạng tồn tại của sắt trong hệ phản ứng và làm giảm hoạt tính của sắt với H_2O_2 . Hiệu quả loại bỏ màu và COD của quá trình UV/Fenton đều giảm khi có sự hiện diện của hai anion trên, trong đó anion Cl^- có ảnh hưởng mạnh và nhiều hơn cả.

Modirshahla và cộng sự (2007) đã nghiên cứu hiệu quả xử lý thuốc nhuộm Acid Yellow 23 bằng quá trình Fenton và quang Fenton. Kết quả cho thấy là quá trình quang Fenton cho hiệu quả xử lý màu cao hơn hẳn so với quá trình Fenton, loại bỏ được 90 % độ màu sau 10 phút phản ứng và 94,3 % COD sau 60 phút phản ứng. Điều này tương đồng với kết quả trong nghiên cứu này ngoại trừ hiệu quả xử lý COD của nghiên cứu này đạt thấp hơn trong khi thời gian phản ứng lại dài hơn. Ngoài ra, nghiên cứu của Modirshahla cũng cho rằng ion Cl^- chỉ ảnh hưởng ít đến hiệu quả của quá trình quang Fenton. Điều này có thể là do đèn UV được sử dụng trong nghiên cứu của Modirshahla có công suất 30 W, cao hơn gấp đôi so với nghiên cứu này (15 W) [8].

Tương tự, nghiên cứu của Elmorsi và cộng sự (2010) cũng đánh giá hiệu quả loại bỏ Mordant red 73 bằng phương pháp H_2O_2/UV và quang Fenton. Kết quả cũng tương đồng so với nghiên cứu này, loại bỏ được 99 % độ màu sau

15 phút phản ứng và khoáng hóa được 85 % COD sau 3 giờ phản ứng [5].

Kết quả thu được của nghiên cứu cho thấy hiệu suất xử lý của quá trình UV/Fenton đối với mẫu nước thải được nghiên cứu khá cao. Sau xử lý, độ màu nước thải giảm đáng kể, quan sát bằng mắt thường có thể thấy nước thải rất trong, hầu như chất hữu cơ mang màu đều được loại bỏ khỏi nước thải. Giá trị COD giảm đáng kể so với ban đầu. Có thể nói rằng, điều kiện thí nghiệm đã tối ưu trong nghiên cứu này có thể áp dụng đối với loại nước thải này.

KẾT LUẬN

Thời gian sục khí oxy tốt nhất để chuyển các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học thành các hợp

chất bền hơn là 24 giờ. Quá trình UV/Fenton cho hiệu quả khử màu và loại bỏ COD cao nhất khi nồng độ H_2O_2 là 660 mg/L, nồng độ Fe^{2+} là 20 mg/L, tại pH 3 trong thời gian phản ứng 90 phút và tốc độ khuấy không đổi 100 vòng/phút. Sự có mặt của hai anion Cl^- , SO_4^{2-} đều làm giảm hiệu quả xử lý của quá trình, một phần là do khả năng bắt gốc tự do HO^\bullet để tạo thành các gốc tự do mới kém hoạt động hơn; mặt khác chúng tham gia tạo phức với ion Fe^{2+} và Fe^{3+} làm giảm hoạt tính xúc tác của ion sắt. Nồng độ Cl^- và SO_4^{2-} tối đa cho phép để đảm bảo nước xả thải vẫn đạt QCVN 13:2008/BTNMT là 21 mg/L và 159 mg/L.

Textile wastewater treatment by UV/Fenton process

- Le Xuan Vinh
- Ly Tieu Phung
- To Thi Hien

University of Science, VNU-HCM

ABSTRACT

The textile wastewater is one of the most complex wastewaters because it contains many persistent organic compounds. In this study, factors effect on UV/Fenton process were investigated including: concentration of H_2O_2 , Fe^{2+} , initial pH, time reaction and the stirring speed. Raw wastewater was aerated for 24 h and filtered by 20 μm filter paper before conducting reactions. The optimum conditions of the UV/Fenton process were attained at 660 mg H_2O_2 /L and 20 mg Fe^{2+} /L,

pH 3, 90 min irradiation time and 100 rpm stirring speed. Decolorisation and COD removal efficiencies were achieved 94.2 % and 75.5 %, respectively. The ratio of BOD_5 /COD was increased from 0.1 to 0.45. In addition, the effects of anions Cl^- , SO_4^{2-} on the efficient treatment were investigated. Both anions could inhibit the mineralization process due to scavenging of hydroxyl radical as well as forming strong complexes with iron ions.

Keywords: advanced oxidation processes, Fenton, photo-Fenton, textile wastewater.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. S.J. Allen, K.Y.H. Khader, M. Bino, Electrooxidation of dyestuffs in waste

waters, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62, 111-117 (1995).

- [2]. R. Aplin, T.D. Waite, Comparison of three advance oxidation processes for degradation of textile dyes, *Water Science & Technology*, 42, 345-354 (2000).
- [3]. B.X. Vững, P.T.T. Hoài, So sánh hoạt tính oxy hóa của các hệ oxy hóa nâng cao $Fe^{3+}/C_2O_4^{2-}/H_2O_2/VIS$, Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, UV/H_2O_2 trên thuốc nhuộm Indantren Red FBB (IRF), *Tạp chí Khoa học & Công nghệ Đại học Đà Nẵng*, 5, 54, 95-101 (2012).
- [4]. L.G. Devi, C. Munikrishnappa, B. Nagaraj, Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 374-375, 125-131 (2013).
- [5]. M.T. Elmorsi, M.Y. Riyad, H.Z. Mohamed, Decolourization of Mordant red 73 azo dye in water using H_2O_2/UV and photo-Fenton treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 352-358 (2010).
- [6]. I. Gulkaya, A.G. Surucu, B.F. Dilek, Important of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 136, 763-769 (2006).
- [7]. M.C. Lu, Y.F. Chang, I.M. Chen, Y.Y. Huang, Effect of chloride ions on the oxidation of aniline by Fenton's reagent, *Journal of Environmental Management*, 75, 177-182 (2005).
- [8]. N. Modirshahla, M.A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments*, 73, 305-310 (2007).
- [9]. P. Montserrat, F. Torrades, X. Domenech, J. Peral, Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents, *Water Research*, 36, 2703-2710 (2002).
- [10]. A.N. Módenes, F.R. Espinoza-Quinones, D.R. Manenti, F.H. Borba, S.M. Palácio, A. Colombo, Performance evaluation of a photo-Fenton process applied to pollutant removal from textile effluents in a batch system, *Journal of Environmental Management*, 104, 1-8 (2012).
- [11]. Part 2120, Standard method for the examination of water & wastewater, 21st ed, *American Public Health Association* (2005).
- [12]. Part 5220, Standard method for the examination of water & wastewater, 21st ed, *American Public Health Association* (2005).
- [13]. A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater, Ferrioxalate - mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water, *Water Research*, 31, 787-798 (1997).
- [14]. E.M. Siedlecka, A. Wieckowska, P. Stepnowski, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 497-502 (2007).
- [15]. Tài liệu hướng dẫn sản xuất sạch hơn ngành dệt nhuộm, Trung tâm Sản xuất sạch Việt Nam, Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Đại học Bách khoa Hà Nội, tr. 4 (2008).
- [16]. H. Wu, S. Wang, Impacts of operating parameters on oxidation – reduction potential and pretreatment efficacy in the pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fenton process, *Journal of Hazardous Materials*, 243, 86-94 (2012).