

XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KEO TỤ KẾT HỢP VỚI OXI HÓA NÂNG CAO FENTON

Đến tòa soạn: 10-8-2017

Nguyễn Trung Dũng, Đoàn Thị Thêm, Đồng Thị Oanh, Nguyễn Thị Phụng
Khoa Hóa Lý Kỹ thuật- Học viện Kỹ thuật Quân sự

SUMMARY

THE TREATMENT OF TEXTILE WASTEWATER BY COMBINING COAGULATION METHOD WITH ADVANCED OXIDATION FENTON

This article presents results of color removal, COD of textile wastewater by combining coagulation method with advanced oxidation Fenton. The experimental results showed that, among the three coagulants, PAC has the most advantages in the pre-treatment stage. COD removal efficiency was 62%, color removal of 93% achieved at pH=7, concentration of PAC was 500 mg/l, concentration of A101 coagulant aid was 10 mg/l. The optimal conditions for treatment of post-coagulation wastewater by Fenton process: pH=3, $Fe^{2+}/H_2O_2=1:10$, concentration of Fe^{2+} was 20mg/l, concentration of H_2O_2 was 200mg/l, the reaction time of 2 hours. Parameters of wastewater after treatment by combining the two methods reached QCVN13-MT2015/BTNMT (column B).

Keywords: Coagulation, Fenton process, decolorization, textile wastewater.

1. MỞ ĐẦU

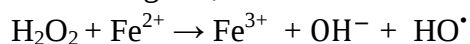
Nước thải dệt nhuộm có độ ô nhiễm rất lớn, chứa nhiều hợp chất hữu cơ mang màu, có cấu trúc bền, khó phân hủy sinh học và có độc tính cao đối với người và động, thực vật. Đặc trưng của loại nước thải này có các chỉ số COD và độ màu tương đối cao[1-3]. Vì vậy, nước thải dệt nhuộm cần phải được xử lý triệt để trước khi thải ra, tránh gây ô nhiễm môi trường.

Hiện nay, để xử lý nước thải dệt nhuộm, người ta sử dụng riêng rẽ hoặc kết hợp các phương pháp khác nhau như: phương pháp hóa lý, oxy hóa nâng cao và phương pháp sinh học [4-5]. Trong đó nổi bật hơn cả là việc xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp với oxy hóa nâng cao. Keo tụ là phương pháp xử lý hiệu quả, vận hành đơn giản, quá trình keo tụ làm giảm các chất lơ

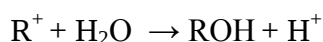
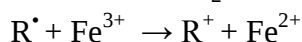
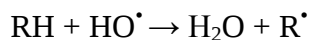
lửng và chất hữu cơ trong nước thải bằng quá trình kết dính tạo bông keo và lắng xuống. Quá trình này làm giảm một phần các chất hữu cơ khó phân huỷ trong nước thải dệt nhuộm [6-7]. Trong số các chất keo tụ, PAC (Poly Aluminium Chloride) là loại phèn nhôm thế hệ mới tồn tại ở dạng cao phân tử (polyme). Khi sử dụng PAC quá trình hoà tan sẽ tạo các monome (Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ phân tử và $\text{Al}(\text{OH})_4^-$), polime: $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$; $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ và $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$ rắn. Trong đó $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ gọi tắt là Al_{13} là tác nhân gây keo tụ chính và tốt nhất. PAC có nhiều ưu điểm trong xử lý nước thải như hiệu quả lắng trong cao, thời gian keo tụ nhanh, ít làm biến động độ pH của nước, không cần hoặc dùng rất ít chất trợ keo tụ, không cần các thiết bị và thao tác phức tạp, không bị đục khi dùng thiếu hoặc thừa phèn [5,8].

Các quá trình oxy hóa nâng cao (Advanced Oxidation Processes-AOPs) là những quá trình phân huỷ oxy hóa dựa vào gốc tự do hoạt động hydroxyl $\text{HO}^\bullet$ được tạo ra trong quá trình xử lý (in situ), là gốc oxy hóa rất mạnh (thế oxy hóa cao hơn 2,80 V), hầu như không chọn lọc khi phản ứng với các chất ô nhiễm hữu cơ khác nhau để thành CO_2 , H_2O , ion vô cơ hoặc các hợp chất dễ phân huỷ sinh học [9-10]. Trong số các hệ oxy hóa nâng cao, hệ tác nhân Fenton là tương đối phổ biến và được ứng dụng để xử lý các loại nước thải công nghiệp

khác nhau. Cơ sở của nó được dựa trên phản ứng Fenton giữa ion Fe^{2+} và hydroperoit H_2O_2 trong môi trường axit sinh ra gốc tự do $\text{HO}^\bullet$:



Sau đó, gốc tự do $\text{HO}^\bullet$ phản ứng với các chất hữu cơ trong nước thải là:



Các chất màu hữu cơ sẽ bị phá vỡ, được tách ra khỏi dòng nước thải. Phương pháp Fenton có ưu điểm là không cần năng lượng kích thích tác nhân phản ứng, gốc hydroxyl được thành tạo với chi phí không quá cao, các hóa chất liên quan đều thông dụng, dễ sử dụng và ít độc hại [11-14].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tiền xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ (các chất keo tụ PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3.18\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3.18\text{H}_2\text{O}$) và sau keo tụ bằng hệ tác nhân Fenton (Fe^{2+} và H_2O_2). Từ đó, đánh giá hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm theo QCVN13–MT2015 /BTNMT(cột B).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải dệt nhuộm được lấy tại làng nghề Vạn Phúc, Hà Đông, Hà Nội. Kết quả phân tích một số thông số ô nhiễm được trình bày ở bảng 1. Nước thải dệt nhuộm đầu vào trước xử lý có COD và độ màu cao. Các thông số độ màu, COD, BOD_5 và SS đều vượt tiêu chuẩn cho phép theo QCVN13–MT2015 /BTNMT (cột B).

Bảng 1: Các thông số đầu vào của nước thải dệt nhuộm trước xử lý

TT	Thông số	Kết quả	QCVN13-MT2015/ BTNMT (Cột B)
1	pH	6,7 – 7,5	5,5 – 9
2	Độ màu (Pt-Co)	4712	150
3	COD (mg/l)	1002	150
4	BOD ₅ (mg/l)	292	50
5	TSS (mg/l)	377	100

2.2. Lấy mẫu và phân tích các thông số

Lấy mẫu nước thải dệt nhuộm theo TCVN 5999:1995 và bảo quản mẫu theo TCVN 4556:1988. pH nước thải được xác định theo TCVN 6492:2011. Phương pháp phân tích COD theo TCVN 6491:1999. Phương pháp phân tích độ màu theo TCVN 6185: 2008. Phương pháp phân tích BOD₅ theo TCVN 6001-1:2008. Chất rắn lơ lửng (TSS) được xác định theo TCVN 6625:2000. Hiệu quả xử lý COD và độ màu được tính theo công

$$\text{thức: } H(\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_s}\right) \times 100$$

Ở đây : C_t là giá trị COD (mg/l) và độ màu (Pt-Co) trước xử lý

C_s : là giá trị COD (mg/l) và độ màu (Pt-Co) sau xử lý

2.3. Thiết bị và hóa chất

Bộ phá mẫu COD Velp (Ý), BOD Top Velp (Ý), máy đo pH Inolab (Đức), máy trắc quang 752 (Trung Quốc), tủ sấy Ecocell (Đức), cân phân tích sartorius độ chính xác 10^{-4} g (Đức), máy khuấy từ AREC (Ý).

PAC (Poly Aluminium Chloride) công nghiệp, các hóa chất còn lại đều thuộc loại tinh khiết phân tích (Trung Quốc): phèn nhôm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, trợ keo tụ A101 (Acrylic natri acrylat copolime), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_2O_2 , H_2SO_4 và NaOH dùng để pha chế dung dịch điều chỉnh pH.

2.4. Phương pháp thực nghiệm

Lấy 200 ml dung dịch nước thải dệt nhuộm chưa qua xử lý có các thông số pH, COD và độ màu được mô tả ở bảng 1, điều chỉnh pH từ 3 đến 9 bằng dung dịch H_2SO_4 1M và NaOH 1M. Thêm lượng chính xác dung dịch PAC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Khuấy ở tốc độ 300 vòng/phút trong thời gian 3 phút. Sau đó, thêm vào hỗn hợp lượng chính xác chất trợ keo tụ anion A101, khuấy chậm với tốc độ 45 vòng/ phút trong thời gian 10 phút. Nước thải được lọc, lấy dịch lọc xác định hiệu quả xử lý độ màu, phần còn lại để lắng, gạn lấy lớp nước trong phân tích COD.

Lấy 200 ml mẫu nước thải sau keo tụ, điều chỉnh pH từ 2 đến 6 bằng dung dịch H_2SO_4 1M và NaOH 1M, thêm lần lượt Fe^{2+} (nồng độ từ 5 mg/l đến 40 mg/l), H_2O_2 (50 mg/l đến 400 mg/l). Khuấy trong 2 giờ với tốc độ 300 vòng/phút. Sau 2 giờ, dừng phản ứng, nâng pH của hệ lên 7÷8 bằng NaOH 5 N để kết tủa Fe^{3+} . Mẫu nước sau khi chỉnh pH được lọc, lấy dịch lọc xác định hiệu quả xử lý độ màu, phần còn lại để lắng, gạn lấy lớp nước trong phân tích COD.

2.5. Phân tích thống kê

Kết quả thực nghiệm được xử lý bằng

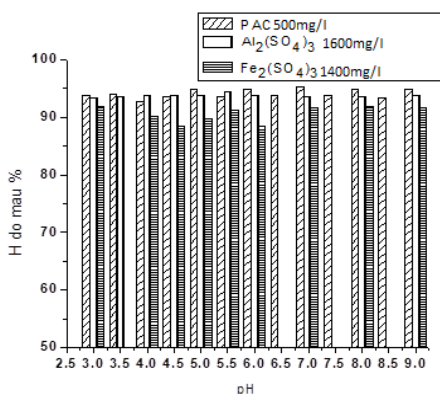
phần mềm Origin Pro 8.0.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

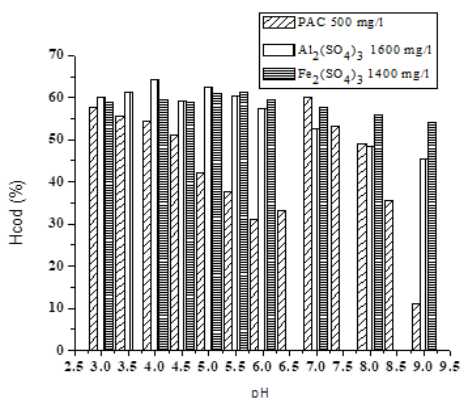
3.1. Tối ưu các điều kiện tiền xử lý bằng phương pháp keo tụ

3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả keo tụ

Điều kiện tiền hành: COD=1002 mg/l, độ màu=4712(Pt-Co), nồng độ PAC=500mg/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ =1600 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ =1400 mg/l, trợ keo tụ anion A101=10mg/l. pH của nước thải được khảo sát từ 3 đến 9. Kết quả ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý độ màu và COD bằng phương pháp keo tụ được trình bày trên hình 1 và 2 tương ứng.



Hình 1: Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý độ màu của các chất keo tụ



Hình 2: Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD của các chất keo tụ
Từ kết quả hình 1 cho thấy hiệu quả

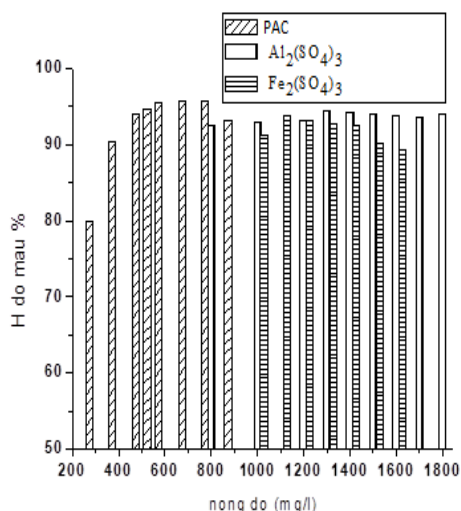
xử lý độ màu của ba chất keo tụ là rất cao (từ 88,36 ÷ 95,31%) và gần như tương đương, trong đó PAC đạt hiệu quả xử lý cao nhất và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ cho hiệu quả thấp nhất ở tất cả các giá trị pH.

Từ kết quả hình 2 cho thấy với chất keo tụ PAC thì hiệu quả xử lý COD giảm dần khi tăng pH từ 3 đến 6, đạt hiệu quả xử lý tốt nhất tại pH = 7 (trùng với pH ban đầu của nước thải và không cần điều chỉnh pH trước khi xử lý) khi COD giảm còn 400,8 mg/l với hiệu quả đạt 60%. Nếu tiếp tục tăng pH từ 7,5 đến 9,5, lúc này PAC sẽ tạo thành kết tủa rất nhanh và lắng xuống dẫn đến hiệu quả xử lý giảm. Đối với chất keo tụ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ thì hiệu quả xử lý tăng dần từ 3 đến 4, đạt hiệu quả xử lý tốt nhất tại pH=4, COD giảm còn 356,31mg/l hiệu quả xử lý đạt 64,44%, sau đó khi tăng pH thì hiệu quả xử lý giảm dần. Khi sử dụng chất keo tụ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ thì hiệu quả xử lý tăng không đáng kể khi pH tăng dần từ 3 ÷ 5,5 (từ 58,88 ÷ 61,22%), hiệu quả xử lý đạt cao nhất tại pH = 5,5, COD giảm còn 388,58 mg/l đạt hiệu quả xử lý 61,22%, sau đó khi tăng pH thì hiệu quả xử lý giảm dần. Như vậy, pH=4; 5,5 và 7 là tối ưu đối với $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ và PAC tương ứng.

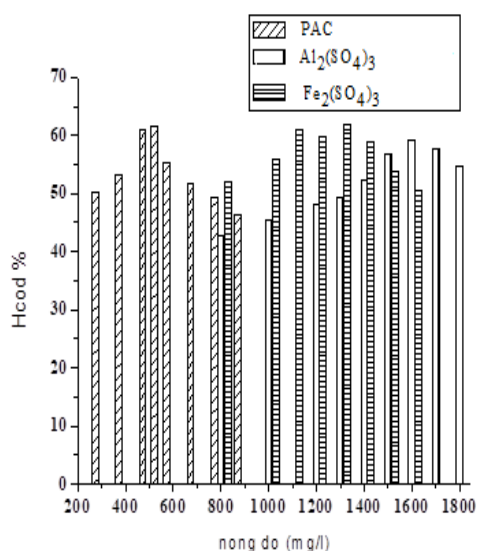
3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ

Điều kiện tiền hành: COD=1002 mg/l, độ màu=4712(Pt-Co), pH=4; 5,5 và 7 đối với $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ và PAC tương ứng, nồng độ PAC từ

300 đến 900mg/l, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ từ 800 đến 1800 mg/l, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ từ 1000 đến 1600 mg/l, trợ keo tụ anion A101=10mg/l. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ đến hiệu quả xử lý độ màu và COD được trình bày trên hình 3 và 4 tương ứng.



Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ các chất keo tụ đến hiệu quả xử lý độ màu



Hình 4: Ảnh hưởng của nồng độ các chất keo tụ đến hiệu quả xử lý COD

Từ kết quả hình 3 và 4 nhận thấy hiệu quả xử lý độ màu (đều đạt >90 %) và COD ($59,78 \div 62,67\%$) của cả ba chất keo tụ tương đương nhau ở các nồng độ tối ưu. Đối với PAC, đạt hiệu quả xử lý tốt nhất tại nồng độ 500mg/l khi COD giảm còn 389 mg/l với hiệu quả đạt 61,18%. Khi nồng độ PAC lớn hơn 500mg/l hiệu quả xử lý COD giảm do làm tái ổn định hệ keo khi nồng độ chất keo tụ lớn. Đối với $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ đạt hiệu quả xử lý tốt nhất tại nồng độ 1600mg/l khi COD giảm còn 403 mg/l với hiệu quả đạt 59,78%. Đối với $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ đạt hiệu quả xử lý tốt nhất tại nồng độ 1400mg/l khi COD giảm còn 374 mg/l với hiệu quả đạt 62,67%.

Như vậy, mặc dù hiệu quả xử lý của ba chất keo tụ là tương đương tại các nồng độ tối ưu, nhưng so với $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, khi sử dụng PAC trong xử lý nước thải dệt nhuộm có nhiều ưu điểm như không cần điều chỉnh pH trước xử lý, lượng PAC sử dụng ít hơn (làm giảm ô nhiễm thứ cấp do sự có mặt của lượng lớn chất keo tụ), thời gian keo tụ nhanh. Kết quả này cũng tương tự như công bố của các tác giả Radin M.S.R.M[6]. Do đó, chúng tôi chọn PAC cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của chất trợ keo tụ

Điều kiện tiến hành: COD=1002 mg/l, độ màu=4712(Pt-Co), pH=7,

nồng độ PAC=500mg/l. Nồng độ chất trợ keo tụ A101 thay đổi từ 0÷25mg/l. Kết quả xác định hiệu quả xử lý COD và độ màu được thể hiện bảng 2.

TT	pH	COD (mg/l)	H _{COD} (%)	Độ màu (Pt-Co)	H _{độ màu} (%)
1	2	254	33,16	177	42,72
2	2,5	212	44,21	147	52,43
3	3	190	50,00	116	62,46
4	3,5	228	40,00	147	52,43
5	4	260	31,58	169	45,31
6	5	294	22,63	163	47,25
7	6	324	14,74	178	42,39

Từ bảng 2 cho thấy khi tăng nồng độ chất trợ keo tụ A101 từ 0 đến 10 mg/l thì hiệu quả xử lý COD tăng rõ rệt từ 40,92% đến 64,37 %, độ màu tăng từ 77,50% đến 91,62%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ chất trợ keo tụ từ 10 mg/l đến 25 mg/l thì hiệu quả xử lý COD giảm chậm (COD 62,28 ÷ 55,29%), độ màu gần không giảm(90,77 ÷ 88,12%). Hiệu quả xử lý đạt cao nhất tại nồng độ trợ keo tụ A101 là 10 mg/l, khi đó COD giảm còn 357mg/l với hiệu quả xử lý đạt 64,37%, độ màu giảm còn 395 (Pt-Co), hiệu quả xử lý đạt 91,62%.

Bảng 2: Ảnh hưởng nồng độ trợ keo tụ anion A101

TT	Nồng độ trợ keo tụ A101(mg/l)	COD (mg/l)	H _{COD} (%)	Độ màu (Pt-Co)	H _{độ màu} (%)
1	0	592	40,92	1060	77,50
2	2	581	42,02	935	80,15
3	5	523	47,80	435	90,77
4	10	357	64,37	395	91,62
5	12,5	378	62,28	435	90,77
6	15	411	58,98	435	90,77
7	20	426	57,49	435	90,77
8	25	448	55,29	560	88,12

Nguyên nhân A101 là chất trợ keo anion, các hạt keo giữa PAC và thuốc nhuộm trong môi trường pH trung tính mang điện tích dương, do đó khi có chất trợ keo tụ thì quá trình đông tụ hạt keo tốt hơn dẫn đến khi tăng nồng độ chất trợ keo tụ thì hiệu quả xử lý COD và độ màu tăng lên. Tuy nhiên, khi nồng độ trợ keo tụ quá cao thì làm tăng độ nhớt của dung dịch, các polime sẽ bao bọc các hạt keo lại

làm tái ổn định hệ keo dẫn đến hiệu quả xử lý COD bị giảm.

3.2. Tối ưu các điều kiện xử lý nước thải sau keo tụ bằng tác nhân Fenton

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Điều kiện tiến hành: COD=380 mg/l, độ màu=309(Pt-Co), Fe²⁺=20 mg/l, H₂O₂= 200mg/l, thời gian phản ứng 120 phút. pH của nước thải được khảo sát từ 2 đến 6. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3: Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD và độ màu bằng phương pháp Fenton

Nồng độ Fe^{2+} (mg/l)	Nồng độ H_2O_2 (mg/l)	COD (mg/l)	H_{COD} (%)	Độ màu (Pt-Co)	$H_{độ\ màu}$ (%)
5	50	275	27,63	302	2,27
10	100	231	39,21	181	41,42
15	150	202	46,84	136	55,98
20	200	141	62,89	47	84,79
25	250	137	63,94	66	78,64
30	300	150	60,53	112	63,75
35	350	215	43,42	97	68,61
40	400	257	32,37	87	71,85

Từ bảng 3 cho thấy khi tăng pH từ 2 ÷ 3 thì hiệu quả xử lý COD và độ màu tăng dần và đạt hiệu quả xử lý tốt nhất tại pH = 3 với COD giảm còn 190mg/l đạt hiệu quả xử lý 50,00%, độ màu giảm còn 116(Pt-Co) đạt hiệu quả xử lý 62,46%. Khi tiếp tục tăng pH từ 3 đến 6 thì hiệu quả xử lý COD và độ màu giảm.

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, giảm quá trình oxi hóa các chất hữu cơ hòa tan trong nước thải, dẫn đến giá trị COD giảm. Cùng xu hướng đó, khi pH nhỏ hơn 3, phản ứng trong hệ Fenton cũng diễn ra chậm do hình thành phức dạng $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, phức này phản ứng với

H_2O_2 chậm hơn so với phức $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ (tồn tại ở pH = 3), đồng thời làm tăng tốc độ phản ứng tiêu thụ $HO^\bullet$ bởi H_2O_2 nên lượng gốc tự do $HO^\bullet$ sinh ra giảm [12,14]. Hiệu quả xử lý đạt cao nhất tại pH=3 (COD đạt 50,00%, độ màu đạt 62,46%), do đó chọn pH = 3 là pH tối ưu đối với quá trình Fenton. Kết quả này cũng tương tự như công bố của các tác giả Ipek Gulkaya [14]

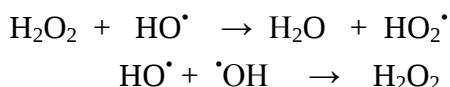
3.2.2. Ảnh hưởng tỷ lệ Fe^{2+}/H_2O_2

Điều kiện tiến hành: COD=380 mg/l, độ màu=309(Pt-Co), pH=3, Fe^{2+} =20 mg/l. Thời gian phản ứng Fenton 120 phút. Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe^{2+}/H_2O_2 lên hiệu quả loại bỏ màu và COD được khảo sát theo tỷ lệ 1:1 đến 1:30. Kết quả được thể hiện ở bảng 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe^{2+}/H_2O_2 đến hiệu quả xử lý COD và độ màu

TT	Tỷ lệ Fe^{2+}/H_2O_2 (mg/l)	COD (mg/l)	H_{COD} (%)	Độ màu (Pt-Co)	$H_{độ\ màu}$ (%)
1	1:1	337	11,32	177	42,72
2	1:5	290	23,68	149	51,78
3	1:10	185	51,32	82	73,46
4	1:15	254	33,16	135	56,31
5	1:20	301	20,79	168	45,63
6	1:30	327	13,95	194	37,21

Từ kết quả bảng 4 cho thấy, hiệu quả xử lý COD và độ màu đạt cao nhất tại tỷ lệ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ là 1:10, với COD giảm còn 185 mg/l tương ứng với hiệu quả xử lý là 51,32%, độ màu giảm còn 82(Pt-Co) đạt hiệu quả 73,46%. Điều này có thể giải thích khi tăng nồng độ H_2O_2 từ 20mg/l đến 200 mg/l, hiệu quả xử lý COD tăng từ 11,32% lên 51,32% và độ màu tăng từ 42,72% lên 73,46% do tạo nhiều gốc $\text{HO}^\bullet$ hơn. Tuy nhiên, nếu tăng nồng độ H_2O_2 từ 200mg/l đến 600 mg/l thì hiệu quả xử lý COD và độ màu giảm. Khi đó lượng H_2O_2 dư nhiều sẽ có phản ứng giữa H_2O_2 với gốc $\text{HO}^\bullet$ vừa mới sinh, đồng thời một phần các gốc tự do $\text{HO}^\bullet$ có xu hướng kết hợp lại với nhau tạo thành H_2O_2 cũng dẫn đến giảm số lượng gốc tự do $\text{HO}^\bullet$ trong hệ dẫn đến hiệu quả xử lý COD và độ màu giảm. Hiệu quả xử lý COD và độ màu đạt lớn nhất khi tỷ lệ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ là 1:10.



3.2.3. Ảnh hưởng nồng độ của Fe^{2+} và H_2O_2

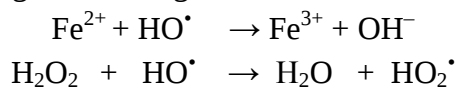
Điều kiện tiến hành: COD=380 mg/l, độ màu=309(Pt-Co), pH=3, tỷ lệ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ là 1:10. Thời gian phản ứng Fenton 120 phút. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} và H_2O_2 lên hiệu quả loại bỏ màu và COD được thể hiện ở bảng 5.

Bảng 5: Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} và H_2O_2 đến hiệu quả xử lý COD và độ màu

Nồng độ Fe^{2+} (mg/l)	Nồng độ H_2O_2 (mg/l)	COD (mg/l)	H_{COD} (%)	Độ màu (Pt-Co)	$\text{H}_{\text{độ màu}}$ (%)
5	50	275	27,63	302	2,27
10	100	231	39,21	181	41,42
15	150	202	46,84	136	55,98
20	200	141	62,89	47	84,79
25	250	137	63,94	66	78,64
30	300	150	60,53	112	63,75
35	350	215	43,42	97	68,61
40	400	257	32,37	87	71,85

Khi tăng nồng độ Fe^{2+} từ 5 mg/l đến 20 mg/l (H_2O_2 là 50 ÷ 200 mg/l) hiệu quả xử lý tăng rõ rệt (COD 27,63% ÷ 62,89%, độ màu 2,27% ÷ 84,79%). Khi tiếp tục tăng nồng độ Fe^{2+} từ 25 mg/l đến 40 mg/l (H_2O_2 là 250mg/l÷400 mg/l) thì hiệu quả xử lý COD giảm dần từ 63,94% đến 32,27%, trong khi hiệu quả xử lý độ màu thay đổi không nhiều.

Điều này được giải thích khi tăng nồng độ Fe^{2+} và H_2O_2 , sẽ tạo ra nhiều gốc tự do $\text{HO}^\bullet$, thúc đẩy nhanh quá trình phá vỡ các chất hữu cơ. Tuy nhiên, khi nồng độ Fe^{2+} và H_2O_2 lớn sẽ xảy ra quá trình phản ứng giữa Fe^{2+} và H_2O_2 với gốc $\text{HO}^\bullet$, làm giảm hiệu quả xử lý COD và độ màu. Hơn nữa, khi nồng độ Fe^{2+} lớn sẽ làm phát sinh lượng sắt hydroxit kết tủa quá nhiều, làm tăng chi phí xử lý bùn. Do đó, nồng độ tối ưu của Fe^{2+} và H_2O_2 đối với quá trình Fenton tương ứng là 20 mg/l và 200 mg/l.



3.2.4. Ảnh hưởng thời gian phản ứng

Điều kiện tiến hành: COD=380 mg/l, độ màu=309(Pt-Co), pH=3, Fe^{2+} =20 mg/l, H_2O_2 =200 mg/l. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng Fenton đến hiệu quả loại bỏ độ màu và COD được khảo sát trong khoảng 15 phút÷180 phút. Kết quả được thể hiện trong bảng 6.

Bảng 6: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng Fenton đến hiệu quả xử lý độ màu và COD

TT	Thời gian (phút)	COD (mg/l)	H _{COD} (%)	Độ màu (Pt-Co)	H _{độ màu} (%)
1	15	249	34,47	302	2,27
2	30	244	35,79	264	14,56
3	45	234	38,42	227	26,53
4	60	186	51,05	157	49,19
5	90	160	57,89	112	63,75
6	120	138	63,68	97	68,61
7	180	136	64,21	87	71,85

Từ kết quả bảng 6 cho thấy khi tăng thời gian phản ứng từ 15 ÷ 120 phút hiệu quả xử lý tăng dần (COD 34,47 ÷ 63,68%, độ màu tăng từ 2,26 ÷ 68,61%). Nhưng khi tăng từ 120÷180 phút thì hiệu quả xử lý gần như không tăng thêm (COD 63,68 ÷ 64,21%).

Khi thời gian phản ứng quá ngắn, các

Bảng 7: Các thông số nước thải sau xử lý bằng phương pháp keo tụ PAC và tác nhân Fenton

TT	Thông số	Đầu vào	Kết quả tiền xử lý bằng keo tụ PAC	Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ bằng tác nhân Fenton	QCVN13-MT2015/ BTNMT (cột B)
1	pH	6,7 ÷ 7,5	5,6	7,5	5,5 ÷ 9
2	TSS (mg/l)	377	207	89	100
3	COD (mg/l)	1002	380	143	150
4	BOD ₅ (mg/l)	292	62	27	50
5	Độ màu (Pt – Co)	4712	309	49	150

chất hữu cơ

trong nước thải sẽ không phản ứng hoàn toàn với tác nhân Fenton, nếu thời gian phản ứng quá dài sẽ làm tăng chi phí đầu tư trong khi hiệu quả xử lý không được cải thiện đáng kể. 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. Do đó thời gian phản ứng Fenton là 120 phút là tối ưu.

3.3. Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp với tác nhân Fenton

Nước thải dệt nhuộm sau khi xử lý bằng keo tụ với PAC tất cả các thông số của nước thải đều giảm (bảng 7), mặc dù chưa đạt được tiêu chuẩn cho phép theo QCVN13-MT2015/ BTNMT (cột B), nhưng giai đoạn tiền xử lý này đã loại bỏ đáng kể một phần đáng kể chất rắn lơ lửng, COD và đặc biệt là độ màu (93%) của nước thải tạo điều kiện thuận lợi cho giai đoạn xử lý tiếp theo bằng oxy hóa nâng cao Fenton. Sau quá trình xử lý bằng tác nhân Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) cho thấy các thông số nước thải sau xử lý đều đạt tiêu chuẩn cho phép theo QCVN13-MT2015/ BTNMT (cột B).

4. KẾT LUẬN

Nước thải dệt nhuộm là đối tượng khó xử lý. Kết hợp phương pháp keo tụ với oxi hóa nâng cao Fenton có thể xử lý triệt để nước thải dệt nhuộm. Trong số các chất keo tụ đã khảo sát, PAC có nhiều ưu điểm trong tiền xử lý, hiệu quả xử lý COD đạt 62%, độ màu đạt 93%. Các điều kiện tối ưu xử lý nước thải sau keo tụ bằng phương pháp oxi hóa nâng cao Fenton: pH=3, tỷ lệ phản ứng $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$, nồng độ $\text{Fe}^{2+}=20\text{mg/l}$, nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2=200\text{mg/l}$, thời gian phản ứng là 2 giờ. Các thông số của nước thải sau khi xử lý bằng phương pháp keo tụ kết hợp với oxi hóa nâng cao Fenton đều đạt QCVN13-MT2015/BTNMT (cột B).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Dao Minh Trung, Le Hung Anh, Nguyen Thi Khanh Tuyen, Nguyen Vo Chau Ngan, Effectiveness on color and COD of textile wastewater removing by biological material obtained from Cassia fistula seed. *J. Viet. Env.* 8(2),121-128(2016).

2. Bisschops. H , Spanjers.H , Literature review on textile wastewater characterisation, *Journal Environmental Technology*, 24(11) (2003).

3. Akshaya Kumar Verma, Rajesh Roshan Dash, Puspendu Bhunia, A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of*

Environmental Management, 93, 154-168 (2012).

4. Holkar CR, Jadhav AJ, Pinjari DV, Mahamuni NM, Pandit AB, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, 182(1), 351-366 (2016).

5. Edris Bazrafshan,, Mohammad Reza Alipour, Amir Hossein Mahvi. Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes, *Desalination and Water Treatment* 57(20), 1–13(2016).

6. Radin Maya Saphira Radin Mohamed, Norasyikin Mt.Nanyan, NurFaeza Abdul Rahman, Nadira Mariam A Ibrahim Kutty, Amir Hashim Mohd. Kassim . Colour Removal of Reactive Dye from Textile Industrial Wastewater using Different Types of Coagulants .*Asian Journal of Applied Sciences* 02(05), 650-657 (2014).

7. Pablo Cañizares , Fabiola Martínez , Carlos Jiménez , Justo Lobato , and Manuel A. Rodrigo, Comparison of the Aluminum Speciation in Chemical and Electrochemical Dosing Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45 (26), 8749–8756(2006).

8. O.T. Can, M. Kobya, E. Demirbas, M. Bayramoglu, Treatment of the Textile Wastewater by Combined Electrocoagulation, *Chemosphere*, 62, 181–187(2006).