

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP
OXY HÓA XÚC TÁC PHỨC [Mn(Lm)HCO₃]**
RESEARCHING ON TEXTILE WASTE WATER TREATMENT RESULTS UNDER
THE OXYDATION OF CATALYZING COMPLEX [Mn(Lm)HCO₃]

KS. NGÔ THỊ VÂN ANH¹, TS. NGUYỄN PHẠM HỒNG LIÊN²

1- Trường Đại học Hàng hải, 2 - Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Tóm tắt

Bài báo trình bày nghiên cứu kết quả xử lý COD và độ màu của nước thải dệt nhuộm bằng việc sử dụng chất oxy hóa H₂O₂ dưới tác dụng xúc tác của phức [Mn(Lm)HCO₃]. Để tìm các điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý, chúng tôi đã khảo sát hiệu quả xử lý COD và độ màu của nước thải dệt nhuộm phụ thuộc vào các yếu tố: Nồng độ H₂O₂, nồng độ phức, pH và thời gian phản ứng.

Abstract

This article presents the reserching on textile waste water COD and colour treatment results by using H₂O₂ under reaction of the oxydation of catalyzing complex [Mn(Lm)HCO₃]. To find the best conditions in the treating process, we studied the effect of waste water COD treatment and the colour of waste water depends on the following factors: concentration of H₂O₂, concentration of catalyzing complex, pH and reaction time.

1. Mở đầu

Để góp phần vào công tác bảo vệ môi trường cũng như đảm bảo an toàn cho môi sinh, giúp các nhà máy dệt nhuộm có phương pháp xử lý nước thải hiệu quả nhất trước khi thải ra môi trường. Trong bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm theo phương pháp oxy hóa nâng cao bằng H₂O₂ dưới tác dụng xúc tác của phức [Mn(Lm)HCO₃].

2. Thực nghiệm

2.1. Nguyên liệu đầu vào

Mẫu nước thải được lấy tại bể thu gom trước hệ thống xử lý của một xí nghiệp nhuộm tại Hải Phòng có giá trị COD trong khoảng 1500 mg/l đến 2000 mg/l và độ màu khoảng 5000 Pt-Co. Nước thải được xử lý sơ bộ bằng keo tụ nhằm loại bớt một phần COD, độ màu và được xử lý tiếp bằng phức [Mn(Lm)HCO₃]. Tuy nhiên muốn tăng hiệu quả xử lý bằng phức [Mn(Lm)HCO₃] đồng thời chúng ta phải giảm COD và độ màu xuống bằng cách nước thải sau xử lý keo tụ được xử lý tiếp bằng bể Aeroten. Nước thải sau bể Aeroten được xử lý tiếp bằng phức [Mn(Lm)HCO₃].

Bảng 2.1. Ký hiệu và thông số của mẫu nước thải thí nghiệm

Tên mẫu nước thải	Đặc điểm	COD mg/l	Độ màu Pt-Co	Khảo sát ảnh hưởng			
				[H ₂ O ₂]	[Mn(Lm)HCO ₃]	pH	Thời gian phản ứng
M1	Đã xử lý keo tụ	963	2280	A1	B1	C1	D1
M2	Đã xử lý keo tụ và pha loãng	480	1649	A2	B2	C2	
M3	Đã xử lý keo tụ và Aeroten	530	1864	A3	B3	C3	D3

2.2. Thí nghiệm

Các mẫu thí nghiệm được đem phân tích COD và độ màu. Đánh giá hiệu quả xử lý qua chỉ số COD và độ màu.

3. Kết quả và thảo luận

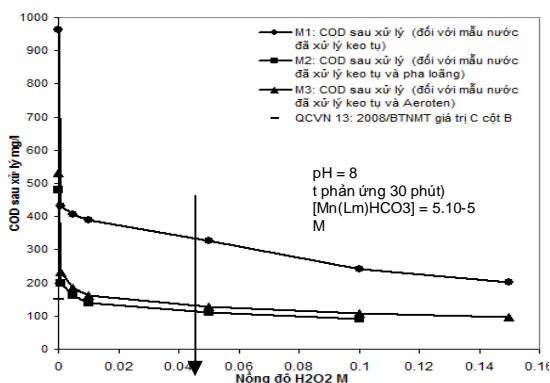
Kết quả xử lý nước thải bằng H₂O₂ xúc tác phức [Mn(Lm)HCO₃].

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 (thí nghiệm A1, A2, A3)

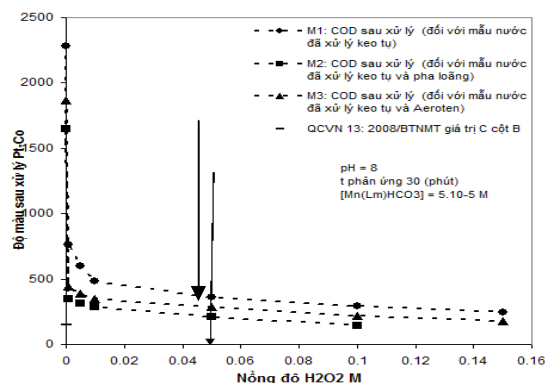
Thí nghiệm A1: Được tiến hành với sự thay đổi $[H_2O_2]$ từ $0,001M \div 0,15M$. Trong khi cố định các điều kiện khác $pH = 8$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 5.10^{-5} M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.

Thí nghiệm A2: Với sự thay đổi $[H_2O_2]$ từ $0,001M \div 0,1M$. Trong khi cố định các điều kiện $pH = 8$; $[Mn(Lm)HCO_3] = 5.10^{-5}M$; $t_{phản ứng} = 30$ phút.

Thí nghiệm A3: Thí nghiệm được tiến hành với sự thay đổi $[H_2O_2]$ từ $0,001M \div 0,15M$. Trong khi cố định các điều kiện $pH = 8$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 5.10^{-5} M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.



Hình 3.1. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến COD sau xử lý.



Hình 3.2. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến độ màu sau xử lý

COD giảm mạnh từ 963 mg/l xuống 389 mg/l và độ màu giảm mạnh từ 2280 xuống 484 Pt-Co khi nồng độ H_2O_2 tăng từ $0,001 \div 0,01 M$ của nước thải sau xử lý, và giảm nhẹ hơn khi tăng nồng độ H_2O_2 từ 0,01 đến 0,15 M. Theo nguyên tắc khi tăng nồng độ H_2O_2 thì tốc độ phản ứng tăng. Khi nồng độ H_2O_2 tăng từ 0,05 đến 0,15 M thì hiệu suất xử lý COD tăng từ 66 % đến 78 %, độ màu tăng từ 84 % đến 89 %. Khi $[H_2O_2] = 0,15 M$ thì COD và độ màu chưa đạt QCVN 13:2008/BTNMT giá trị C cột B.

Đối với COD = 480 mg/l; độ màu = 1649 Pt-Co ban đầu: Để xử lý COD đạt QCVN 13:2008/BTNMT giá trị C cột B cần phải có $[H_2O_2] = 0,01 M$ thì COD sau xử lý là 140 mg/l. Để xử lý độ màu đạt QCVN 13:2008/BTNMT giá trị C cột B cần có $[H_2O_2] = 0,1 M$, độ màu sau xử lý là 145 Pt-Co. Như vậy nồng độ H_2O_2 được lựa chọn là 0,05 M tại nồng độ này COD sau xử lý 112 mg/l đạt hiệu suất 76 % và độ màu sau xử lý là 212 Pt-Co đạt 87 %.

COD giảm mạnh từ 530 mg/l xuống 162 mg/l, độ màu giảm từ 1864 Pt-Co xuống 346 Pt-Co khi tăng nồng độ H_2O_2 từ 0,001 đến 0,01 M và giảm nhẹ khi tăng nồng độ H_2O_2 từ 0,01 đến 0,15 M. Để COD đạt QCVN 13:2008/BTNMT giá trị C cột B tại nồng độ $[H_2O_2] = 0,05M$, COD sau xử lý là 129 mg/l đạt hiệu suất 75 %.

Như vậy nồng độ $[H_2O_2] = 0,05 M$ chọn để khảo sát tiếp. Hiệu suất xử lý COD và độ màu tăng điều này được lý giải như sau: Khi phân tử H_2O_2 kết hợp với phức xúc tác để tạo thành phức làm quá trình giải phóng gốc OH⁻ tăng lên [3].

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ phức $[Mn(Lm)HCO_3]$ (thí nghiệm B1, B2, B3)

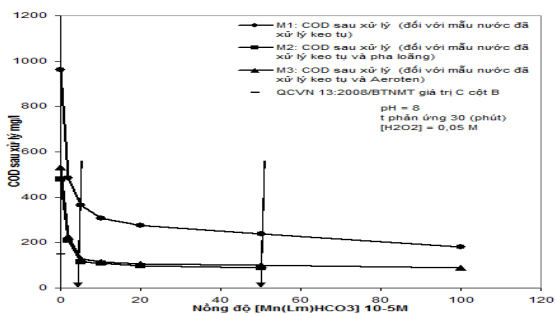
Thí nghiệm B1: Thí nghiệm được tiến hành với sự thay đổi $[Mn(Lm)HCO_3]$ từ $2.10^{-5} M \div 500.10^{-5} M$. Trong khi cố định các điều kiện khác $pH = 8$, $[H_2O_2] = 0,05 M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.

Thí nghiệm B2: Với sự thay đổi $[Mn(Lm)HCO_3]$ từ $2.10^{-5} M \div 50.10^{-5} M$. Trong khi cố định các điều kiện khác $pH = 8$; $[H_2O_2] = 0,05 M$; $t_{phản ứng} = 30$ phút.

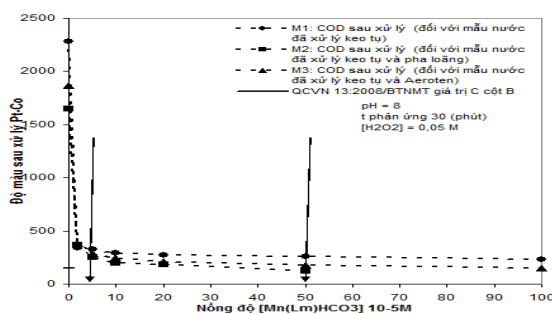
Thí nghiệm B3: Với sự thay đổi $[Mn(Lm)HCO_3]$ từ $2.10^{-5} M \div 100.10^{-5} M$. Trong khi cố định các điều kiện khác $pH = 8$, $[H_2O_2] = 0,05 M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.

Phức xúc tác $[Mn(Lm)(HCO_3)]$ là phức xúc tác đồng thể nên theo tính chất của phức xúc tác đồng thể khi nồng độ phức xúc tác càng tăng thì tốc độ phản ứng tăng nên hiệu suất xử lý COD và độ màu tăng.

Đối với mẫu M1 thấy hiệu suất xử lý COD và độ màu tăng rất nhanh khi tăng nồng độ phức từ $2.10^{-5}M$ đến $50.10^{-5}M$ và tăng chậm khi tăng từ $50.10^{-5}M$ đến $500.10^{-5}M$. Khi tăng nồng độ phức tới $500.10^{-5}M$ thì COD và độ màu sau xử lý vẫn chưa đạt QCVN 13:2008/BTNMT giá trị C cột B. Như vậy, để xử lý COD và độ màu đạt hiệu quả cao cả về mặt xử lý và kinh tế ta lựa chọn nồng độ phức là $50.10^{-5}M$ để khảo sát ảnh hưởng của pH. Tại nồng độ phức là $50.10^{-5}M$ thì COD sau xử lý 238 mg/l đạt hiệu suất 75 % và độ màu sau xử lý 260 Pt-Co đạt hiệu suất 88%.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ phức $[Mn(Lm)HCO_3]$ đến COD sau xử lý.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ phức $[Mn(Lm)HCO_3]$ đến độ màu sau xử lý.

Với COD = 480 mg/l, độ màu = 1649 Pt-Co ban đầu thì tại nồng độ phức là $5.10^{-5} M$ COD_{ra} = 114 mg/l nhỏ hơn giá trị của QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B. Để độ màu nước thải đạt QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B khi nồng độ phức là $50.10^{-5} M$. Do vậy ta lựa chọn nồng độ phức là $5.10^{-5} M$ cho thí nghiệm C2.

Tại nồng độ phức là $5.10^{-5} M$ thấy rằng COD giảm mạnh từ 530 mg/l xuống 129 mg/l, độ màu giảm từ 1864 Pt-Co xuống còn 288 Pt-Co. Tiếp tục tăng nồng độ phức từ $5.10^{-5} M$ đến $100.10^{-5} M$ thì COD và độ màu giảm nhẹ. Tuy nhiên không thể tăng nồng độ phức lên quá cao vì sau quá trình xử nồng độ Mn^{2+} cao và đồng thời tiêu tốn nhiều hóa chất. Nồng độ phức là $5.10^{-5} M$ thì COD_{ra}=129 mg/l nhỏ hơn giá trị C cột B của QCVN 13:2008/BTNMT. Độ màu nước thải không đạt quy chuẩn QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B. Để độ màu nước thải đạt QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B khi nồng độ phức là $100.10^{-5} M$. Do vậy nồng độ phức là $5.10^{-5} M$ được lựa chọn cho thí nghiệm tiếp C3.

3.3. Ảnh hưởng của pH phản ứng (thí nghiệm C1, C2, C3)

Thí nghiệm C1: Thí nghiệm được tiến hành với sự thay đổi pH từ 2 đến 10. Trong khi cố định các điều kiện khác $[H_2O_2] = 0,05 M$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 50.10^{-5}M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.

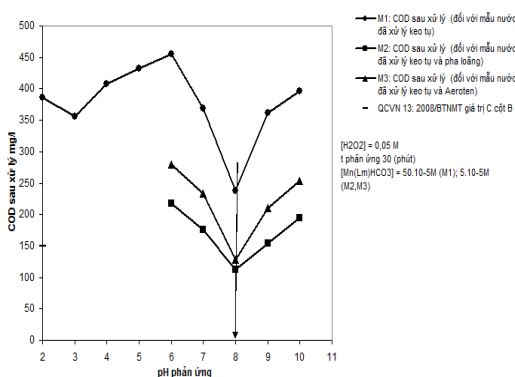
Thí nghiệm C2: Tiến hành với sự thay đổi pH từ 6 đến 10. Trong khi cố định các điều kiện khác $[H_2O_2] = 0,05 M$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 5.10^{-5} M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.

Thí nghiệm C3: Tiến hành với sự thay đổi pH từ 6 đến 10. Trong khi cố định các điều kiện khác $[H_2O_2] = 0,05 M$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 50.10^{-5}M$, $t_{phản ứng} = 30$ phút.

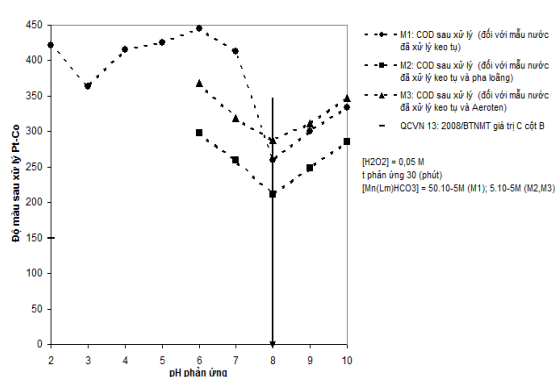
Nhận thấy pH ảnh hưởng đến quá trình xử lý chất hữu cơ và độ màu. Tại pH = 8 COD giảm từ 963 mg/l xuống còn 238 mg/l đạt hiệu suất 75 % và độ màu giảm từ 2280 Pt-Co xuống còn 260 Pt-Co đạt hiệu suất 88%. Tại pH = 8 gốc tự do OH[•] sinh ra nhiều tạo điều kiện tốt cho phản ứng oxy hóa chất hữu cơ khó phân hủy có trong nước thải.

Đối với mẫu M2: Tại pH = 8 hiệu quả xử lý COD và độ màu đạt cao nhất, COD giảm từ 480 mg/l xuống còn 112 mg/l đạt hiệu suất 76 %, độ màu giảm từ 1649 Pt-Co xuống còn 212 Pt-Co đạt hiệu suất 87 %.

Đối với mẫu M3: Tại pH = 8 hiệu quả xử lý COD và độ màu đạt cao nhất, COD giảm từ 530 mg/l xuống còn 128 mg/l đạt hiệu suất 75 %, độ màu giảm từ 1864 Pt-Co xuống còn 288 Pt-Co đạt hiệu suất 84 %.



Hình 3.5. Ảnh hưởng của pH phản ứng đến COD sau xử lý.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của pH phản ứng đến độ màu sau xử lý.

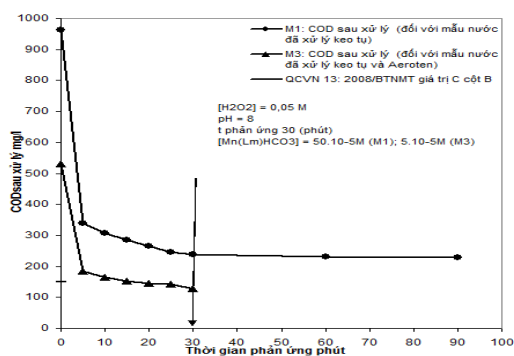
3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng (thí nghiệm D1, D3)

Thí nghiệm D1: Điều kiện thí nghiệm tiến hành với sự thay đổi của thời gian phản ứng từ 5 ÷ 90 phút. Trong khi cố định các điều kiện $[H_2O_2] = 0,05\text{ M}$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 50 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $pH = 8$.

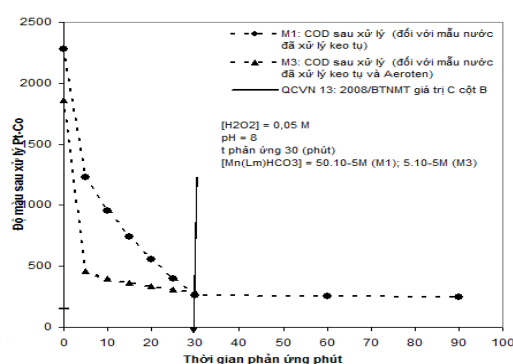
Thí nghiệm D3: Điều kiện thí nghiệm tiến hành với $[H_2O_2] = 0,05\text{ M}$ được lựa chọn ở thí nghiệm A3, $[Mn(Lm)HCO_3] = 5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $pH = 8$, với thay đổi của thời gian phản ứng từ 5 ÷ 30 phút.

Sơ với các chất oxy hóa khác, gốc tự do OH^* là chất oxy hóa rất mạnh ($\varphi_{OH^*/OH^-}^0 = +2,80\text{ V}$), hằng số tốc độ của gốc OH^* với cơ chế rất lớn (k_{OH^*} khoảng $108 \div 109\text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{s}$). Với $COD = 963\text{ mg/l}$, độ màu = 2280 Pt-Co ban đầu được xử lý sau 30 phút phản ứng đạt hiệu suất 75 % xử lý COD và 88 % xử lý độ màu. Sau khi đã khảo sát các thông số quan trọng như: nồng độ H_2O_2 , nồng độ phức, pH phản ứng và thời gian phản ứng thấy rằng ở các nồng độ cao và khá tối ưu ở các giá trị pH, $[H_2O_2]$, nồng độ phức, thời gian phản ứng thì COD sau xử lý 238 mg/l và độ màu đạt 260 Pt-Co. Tuy nhiên COD và độ màu sau xử lý vẫn chưa đạt QCVN 13:2008/BTNMT giá trị C cột B ($COD = 150\text{ mg/l}$, độ màu = 150 Pt-Co).

Tại thời điểm 20 phút phản ứng COD giảm từ 530 mg/l xuống còn 145 mg/l thỏa mãn giá trị COD của QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B, độ màu giảm từ 1864 Pt-Co xuống còn 338 Pt-Co không thỏa mãn QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B về độ màu.



Hình 3.7. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến COD sau xử lý.



Hình 3.8. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ màu sau xử lý.

4. Kết luận

Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ có $COD_{\text{vào}} = 963\text{ mg/l}$; độ màu = 2280 Pt-Co bằng oxy hóa H_2O_2 xúc tác phức $[Mn(Lm)HCO_3]$ đã cho thấy COD giảm xuống còn 182 mg/l ($\eta_{COD} = 81\%$) và độ màu giảm xuống còn 231 Pt-Co ($\eta_{\text{độ màu}} = 89\%$). Các điều kiện để xử lý là: $pH = 8$, $[Mn(Lm)HCO_3] = 10^{-3}\text{ M}$, $[H_2O_2] = 0,05\text{ M}$, $t_{\text{phản ứng}} = 30\text{ phút}$.

Kết quả xử lý nước thải dệt nhuộm có nồng độ COD = 480 mg/l; độ màu = 1649 Pt-Co bằng oxy hóa H_2O_2 xúc tác phức $[Mn(Lm)HCO_3]$ cho thấy để xử lý COD đạt QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B (COD \leq 150 mg/l) cần các điều kiện để xử lý là pH = 8, $[H_2O_2] = 0,05$ M, $[Mn(Lm)HCO_3] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $t_{\text{phản ứng}} = 30$ phút. Để xử lý cả COD và độ màu đạt QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B (độ màu \leq 150 Pt-Co) thì cần các điều kiện tương tự về pH, thời gian phản ứng, nồng độ H_2O_2 nhưng $[Mn(Lm)HCO_3] = 50 \cdot 10^{-5}$ M. Tại điều kiện này COD sau xử lý 90 mg/l ($\eta_{\text{COD}} = 81\%$) và độ màu sau xử lý 120 Pt-Co ($\eta_{\text{độ màu}} = 92\%$).

Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ và Aeroten có COD = 530 mg/l; độ màu = 1864 Pt-Co bằng oxy hóa H_2O_2 xúc tác phức $[Mn(Lm)HCO_3]$ cho thấy để xử lý COD đạt QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B (COD \leq 150 mg/l) cần các điều kiện để xử lý là pH = 8, $[H_2O_2] = 0,05$ M, $[Mn(Lm)HCO_3] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $t_{\text{phản ứng}} = 30$ phút. Để xử lý cả COD và độ màu đạt QCVN 13: 2008/BTNMT giá trị C cột B (độ màu \leq 150 Pt-Co) thì cần các điều kiện tương tự về pH, thời gian phản ứng, nồng độ H_2O_2 nhưng $[Mn(Lm)HCO_3] = 10^{-5}$ M. Tại điều kiện này COD sau xử lý 90 mg/l ($\eta_{\text{COD}} = 83\%$) và độ màu sau xử lý 147 Pt-Co ($\eta_{\text{độ màu}} = 92\%$).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vũ Thị Kim Loan, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên, "Tính chất xúc tác của phức $Mn(II)$ với các ligan Lumomagnezon (Lm) và HCO_3^- trong hệ $H_2O - Mn^{2+} - Lm - HCO_3^-$ ", Tạp chí Hoá học, T.43 (2005), Tr.215-218.
- [2] Vũ Thị Kim Loan, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên, "Nghiên cứu động học quá trình xúc tác oxy hoá Lumomagnezon(Lm) trong hệ: $H_2O - Mn^{2+} - Lm - HCO_3^- - H_2O_2$ ", Tạp chí Hoá học, T.44 (2006), Tr.40-43.
- [3] Vũ Thị Kim Loan, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên, "Cơ chế nguyên tắc của quá trình xúc tác oxy hoá Lumomagnezon (Lm) trong hệ: $H_2O - Mn^{2+} - Lm - HCO_3^- - H_2O_2$ ", Tạp chí Hoá học, T.44 (2006), Tr.200-203.

Người phản biện: ThS. Trần Hữu Long