SUMMARY

REMOVAL OF ARSENIC FROM GROUNDWATER BY COMBINATION OF OXIDATION AND COPRECIPITATION

Removal of arsenic from aqueous solutions and groundwater by coprecipitation with ferric, and combination of oxidation using hydrogen peroxide and coprecipitation was investigated. Both forms of arsenate and arsenite could be reduced by coprecipitation with ferric, however it was more significantly effective for the arsenate form. The ratio of ferric to arsenic required for reducing arsenate to bellow 0.01 mg/l was in the range of 20 – 50, depending on initial arsenate concentration in the solution, while that ratio for arsenite was much higher. Oxidation of arsenite to arsenate by hydrogen peroxide remarkably enhanced arsenic removal by coprecipitation. With hydrogen peroxide content of 1.0 mg/l and ferrous content of 1.0 mg/l, it was able to eliminate almost arsenite from a rather high arsenite concentration solution of 0.5 mg/l, with removal efficiency of more than 99%. For the case of a groundwater sample having arsenic concentration of 0.21 mg/l, oxidation – coprecipitation treatment with 1.0 mg/l hydrogen peroxide and 2.0 mg/l ferrous was able to reduce arsenic concentration to below 0.01 mg/l with removal of 97%.

KHỬ MÀU NƯỚC THẢI NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KEO TỤ

Nguyễn Thế Đồng, Phạm Thị Thanh Hà, Phan Đỗ Hùng
Viện Công nghệ môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu xử lý màu và COD nước thải nhuộm bằng keo tụ sử dụng chất keo tụ nhôm sunphat và sắt (II) sunphat. Nước thải nghiên cứu là mẫu nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên màu xanh lá cây của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai (M1) và nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm phân tán màu xanh của Công ty Dệt nhuộm Nam Định (M2). Hiệu quả xử lý màu và COD, và các điều kiện keo tụ thích hợp (pH, liều lượng chất keo tụ) đã được xác định. Kết quả thực nghiệm cho thấy, môi trường keo tụ thích hợp đối với muối nhôm là môi trường trung tính, pH = 7,0 - 7,5; đối với muối sắt (II) là môi trường kiềm, pH = 9 – 10. Hiệu quả khử màu cũng như COD của muối sắt (II) cao hơn muối nhôm đối với cả hai loại nước thải nhuộm nghiên cứu. Tuy nhiên, không có mối quan hệ tương ứng giữa hiệu suất xử lý màu và COD: trong cả hai trường hợp keo tụ bằng muối nhôm và muối sắt (II), hiệu suất khử màu đối với mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm phân tán của Công ty Dệt nhuộm Nam Định cao hơn đối với mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai, nhưng hiệu suất xử lý COD có xu hướng ngược lại. Ở điều kiện keo tụ tối ưu, hiệu suất khử màu và COD của muối sắt (II) đối với mẫu nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai tương ứng là 80% và 67%; đối với mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm phân tán của Công ty Dệt nhuộm Nam Định tương ứng là 94% và 33%.

I. MỞ ĐẦU

Theo báo cáo thống kê của Tổng Công ty Dệt may Việt Nam [3,15], hàng năm, ngành dệt nhuộm thải vào môi trường ít nhất cũng trên 30 triệu mét khối nước thải với tải lượng hữu cơ tính theo COD ước tính lên tới 12.000 - 18.000 tấn/năm và lượng thuốc nhuộm không gắn màu thải vào môi trường ước tính có thể lên tới 700 - 1.000 tấn/năm. Cũng theo Tổng Công ty dệt may Việt Nam, đến năm 2010 lượng hoá chất và thuốc nhuộm sử dụng của ngành dự báo sẽ tăng khoảng 2 - 3 lần so với năm 2000. Như vậy, lượng nước thải và tải lượng ô nhiễm của ngành dệt nhuộm sẽ còn tăng lên nhanh chóng trong thời gian tới. Thế nhưng, thực tế hiện nay mới chỉ có khoảng 10% lượng nước thải của ngành này được xử lý trước khi thải vào môi trường.

Một trong những nguồn gây ô nhiễm chính của các cơ sở dệt nhuộm là nước thải từ công đoạn nhuộm. Do độ "trận tích" (hiệu suất gắn thuốc nhuộm vào vải) của thuốc nhuộm thường thấp (60 – 90%), một lượng lớn thuốc nhuộm không trận tích (10- 40% lượng sử dụng) được thải vào môi trường. Vì vậy, nước thải nhuộm có độ ô nhiễm và độ màu rất cao, chứa nhiều hợp chất hữu cơ mang màu, có cấu trúc bền, khó phân huỷ sinh học và có độc tính cao đối với người và động, thực vật [4,5,9,12]. Các nguồn nước thải này nếu không được xử lý sẽ gây ô nhiễm môi trường trầm trọng, phá huỷ hệ sinh thái và khả năng tự làm sạch của nguồn tiếp nhận. Một số loại thuốc nhuộm với cấu trúc mạch vòng chứa các nhóm azo, còn có thể là tác nhân gây ung thư cho người và động vật.

Xử lý màu là một yêu cầu quan trọng nhưng khá phức tạp và tốn kém trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Đã có nhiều phương pháp xử lý hoá lý và hoá học như keo tụ, hấp phụ bằng than hoạt tính, xử lý điện hoá (keo tụ điện hoá, oxy hoá điện hoá), các phương pháp oxy hoá tiên tiến sử dụng ozone, hay tác nhân Fenton…đã được nghiên cứu và đề xuất [1,2,5,7-10,14-17]. Trong đó, keo tụ là một phương pháp đơn giản, giá thành xử lý

thấp nhưng hiệu quả xử lý tương đối cao trong một số trường hợp. Đây có thể là một trong những phương pháp phù hợp với điều kiện Việt Nam trong xử lý màu một số loại nước thải dệt nhuộm.

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá khả năng xử lý màu của hai loại chất keo tụ là muối nhôm sunphat và sắt (II) sunphat đối với hai loại nước thải dệt nhuộm khác nhau chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên màu xanh lá cây (Công ty Dệt nhuộm Minh Khai) và thuốc nhuộm phân tán màu xanh (Công ty Dệt nhuộm Nam Định). Điều kiện keo tụ tối ưu (pH, lượng chất keo tụ) đã được khảo sát. Ngoài ra, hiệu quả loại bỏ COD của hai loại chất keo tụ đối với các mẫu nước thải nhuộm cũng được khảo sát và so sánh.

II. THỰC NGHIỆM

Nước thải

Hai mẫu nước thải nhuộm khác nhau của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai và Công ty Dệt nhuộm Nam Đinh được lấy làm đối tượng nghiên cứu:

Mẫu 1 (M1): Nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên màu xanh của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai

Mẫu 2 (M2): Nước thải nhuộm với các thành phần thuốc nhuộm bao gồm Disperse Blue EXSF, Synten PGRL, Disperse Blue 2BLN của Công ty Dệt nhuộm Nam Định.

Chất keo tụ

Chất keo tụ sử dụng trong nghiên cứu là muối nhôm $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ và muối sắt (II) $FeSO_4.7HO_2$, loại tinh khiết (Trung Quốc).

Phương pháp phân tích

COD được xách định bằng phương pháp chuẩn độ dicromat kali theo TCVN, sử dụng thiết bị phản ứng Thermoreactor TR 320 (Merck, Đức).

Độ màu được đánh giá thông qua độ hập thụ quang ở bước sóng có cường độ màu đạt giá trị cao nhất (M1: λ_{max} = 470 nm; M2: λ_{max} = 520 nm). Độ hấp thụ quang được đo trên máy UV-vis Spectrophotometer UV - 2450 (Shimadzu, Nhật Bản)

Thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành trên thiết bị Jartest JLT6 (VELP, Ý) như sau: cho 500 ml mẫu nước thải vào cốc thuỷ tinh, bổ sung chất keo tụ và chỉnh pH của mẫu nước đến giá trị định trước, khuấy mạnh (150 vòng/phút) trong vòng 3 phút, sau đó khuấy nhẹ (50 vòng/phút) trong vòng 10 phút. Để lắng tự nhiên 60 phút rồi lấy mẫu nước đã lắng ở nửa phần thể tích phía trên, xác định các chỉ số COD và độ hấp thụ quang.

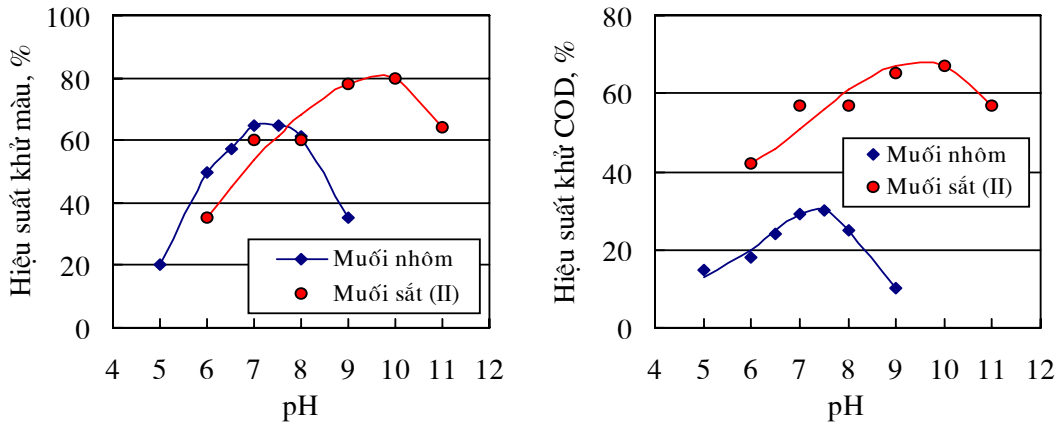
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử màu và COD

Thí nghiệm keo tụ với muối nhôm được tiến hành với lượng $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ 1,0 g/l, pH trong khoảng 5 - 9. Keo tụ với muối sắt được thực hiện với hàm lượng $FeSO_4.7HO_2$ 0,7 g/l, pH trong khoảng 6 - 11. Mẫu nước thải nghiên cứu là mẫu nước thải nhuộm M1.

Kết quả thực nghiệm chỉ ra ở Hình 1 cho thấy, pH ảnh hưởng rất rõ rệt đến hiệu suất loại màu và khử COD của quá trình keo tụ.

Đối với muối nhôm, ở pH thấp hơn 6,5 hoặc cao hơn 8,0 hiệu quả khử màu và COD đều thấp. Khoảng pH hiệu quả cho quá trình keo tụ bằng muối nhôm là 6,5 - 8,0, tối ưu nhất là trong khoảng 7,0 - 7,5. Điều này có thể lý giải là do: ở môi trường axit không xảy ra sự hình thành kết tủa $Al(OH)_3$, còn ở môi trường kiềm xảy ra quá trình tạo thành aluminat $Al(OH)_4^-$ tan, vì vậy hiệu quả keo tụ của muối nhôm ở môi trường axit hay môi trường kiềm đều thấp.



Hình 1: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử màu và COD

Đối với muối sắt (II), khi tăng pH từ 6 đến 10, khả năng khử màu và COD của muối sắt tăng rõ rệt. Hiệu suất khử màu và COD của muối sắt (II) đạt cực đại trong khoảng pH = 9 - 10. Kết quả này phù hợp với lý thuyết và các nghiên cứu tương tự [4,18].

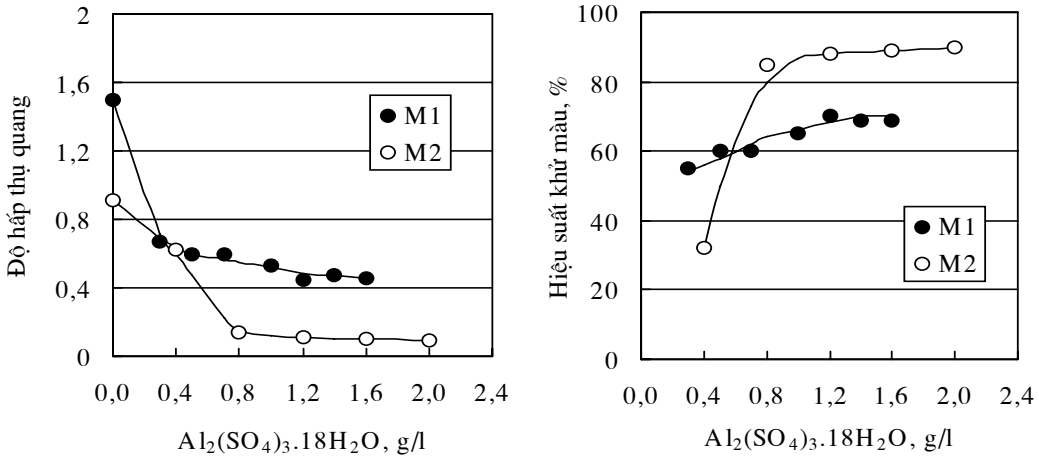
Các kết quả trên cho thấy, môi trường hiệu quả của muối nhôm là môi trường trung tính (pH = 7.0 - 7.5), trong khi đó của muối sắt (II) là môi trường kiềm (pH = 9 - 10).

Nước thải nhuộm thường có pH rất cao, khoảng 12 - 14, vì vậy trong thực tế, keo tụ bằng muối sắt (II) với môi trường keo tụ là môi trường kiềm sẽ thuận lợi hơn, cũng như có thể giảm được lượng axit cần thiết để điều chỉnh pH nếu so với trường hợp keo tụ bằng muối nhôm.

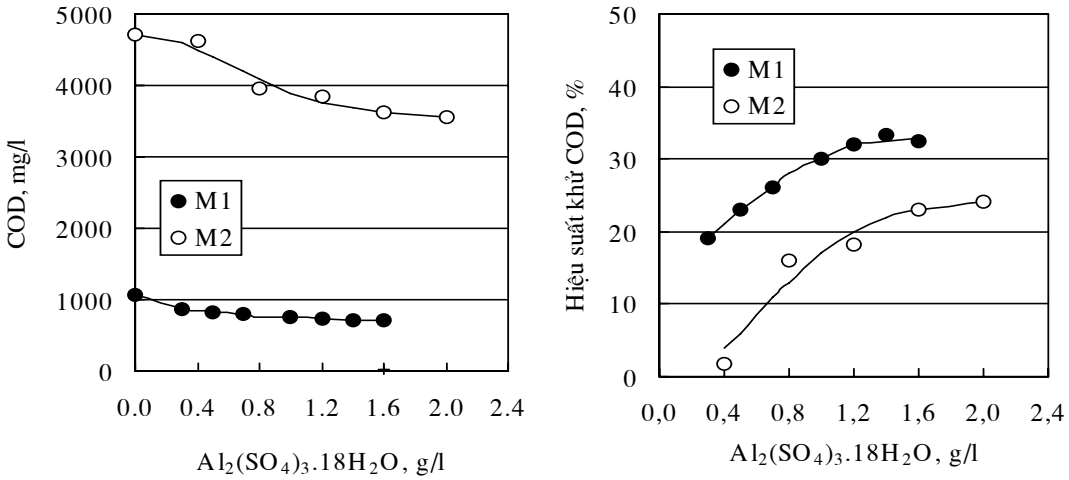
2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất keo tụ đến hiệu quả khử màu và COD

Trường hợp muối nhôm

Ảnh hưởng của hàm lượng muối nhôm đến hiệu quả keo tụ đối với nước thải nhuộm M1, M2 được trình bày ở các Hình 2, 3. Kết quả nhận được cho thấy, khi tăng lượng muối nhôm, khả năng khử màu và COD tăng, sau đó có xu hướng không thay đổi (trên 1,2 g/l đối với cả hai mẫu M1 và M2). Với các mẫu nước thải nhuộm khác nhau, hiệu suất khử màu và COD rất khác nhau. Hiệu suất khử màu và COD không có mối quan hệ tương ứng: Mẫu M2 có hiệu suất khử màu cao hơn mẫu M1, nhưng lại có hiệu suất loại COD kém hơn. Hiệu suất khử màu tối đa đối với các mẫu M1 và M2 tương ứng khoảng 70% và 90%. Hiệu suất loại bỏ COD đối với cả 2 loại nước thải nhuộm đều thấp hơn nhiều so với hiệu suất khử màu của chúng.



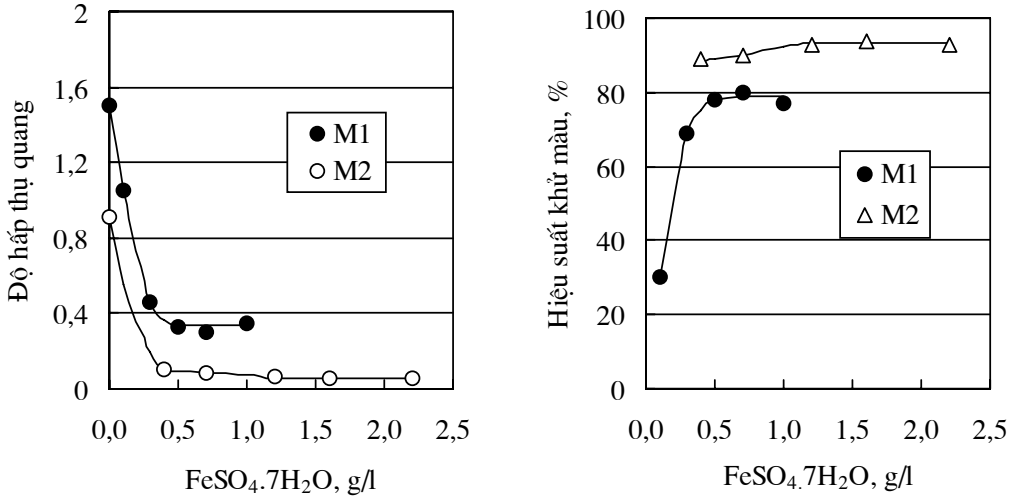
Hình 2: Ảnh hưởng của hàm lượng muối nhôm đến hiệu quả xử lý màu



Hình 3: Ảnh hưởng của hàm lượng muối nhôm đến hiệu quả xử lý COD

Trường hợp muối sắt (II)

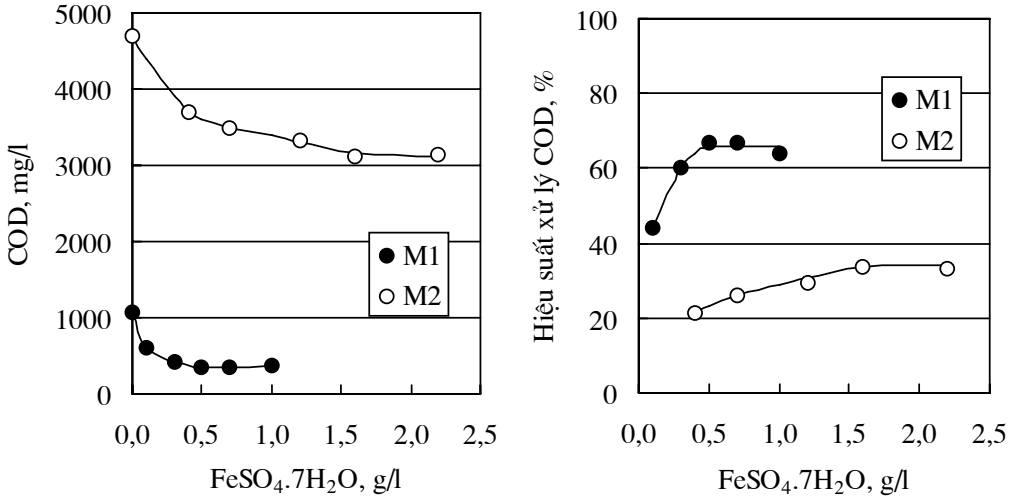
Kết quả thực nghiệm được trình bày ở các Hình 4, 5. Hàm lượng muối sắt (II) có ảnh hưởng khá rõ rệt đến hiệu suất khử màu và COD. Tương tự như muối nhôm, hiệu suất khử màu và COD cũng không có mối quan hệ tương ứng, hiệu suất khử màu đối với mẫu M2 cao hơn mẫu M1, nhưng hiệu suất khử COD thì ngược lại. Hiệu suất khử màu tối đa đối với các mẫu M1 và M2 tương ứng khoảng 80% và 94%; hiệu suất loại bỏ COD tối đa tương ứng là khoảng 67% và 33%. Hàm lượng muối sắt (II) cần thiết để đạt được hiệu suất loại màu và COD tối đa đối với mẫu M1 là 0,5 g/l và đối với mẫu M2 là 1,2 g/l. Lượng muối sắt (II) tối ưu nhận được trong nghiên cứu này thấp hơn đáng kể so với một số kết quả nghiên cứu đã công bố (khoảng 2 g/l) [4].



Hình 4: Ảnh hưởng của hàm lượng muối sắt (II) đến hiệu quả xử lý màu

So sánh hai loại chất keo tụ đã nghiên cứu cho thấy, muối sắt (II) cho hiệu suất khử màu cũng như COD cao hơn muối nhôm đối với cả hai mẫu nước thải. Đối với cả hai loại chất keo tụ đã nghiên cứu, hiệu suất khử màu đều cao hơn hiệu suất xử lý COD.

Nghiên cứu xử lý nước thải in nhuộm nhà máy Dệt 8 - 3 [11] cho kết quả ngược lại, muối nhôm cho hiệu suất loại bỏ COD có phần cao hơn muối sắt. Điều này cho thấy, chất keo tụ hiệu quả đối với loại nước thải nhuộm này có thể không hiệu quả đối với loại nước thải nhuộm khác.



Hình 5: Ảnh hưởng của hàm lượng muối sắt (II) đến hiệu quả xử lý COD

IV. KẾT LUẬN

1) Môi trường keo tụ thích hợp đối với muối nhôm là môi trường trung tính, pH = 7,0 - 7,5; đối với muối sắt (II) là môi trường kiềm, pH = 9 – 10.
2) Hiệu quả khử màu cũng như COD của muối sắt (II) cao hơn muối nhôm đối với cả hai loại nước thải nhuộm nghiên cứu. Hiệu suất khử màu và COD của muối sắt (II) đối với mẫu nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai tương ứng là 80% và 67%; đối với mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm phân tán của Công ty Dệt nhuộm Nam Định tương ứng là 94% và 33%.
3) Không có mối quan hệ tương ứng giữa hiệu quả xử lý màu và COD: trong cả hai trường hợp keo tụ bằng muối nhôm và muối sắt (II), hiệu quả khử màu đối với mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm phân tán của Công ty Dệt nhuộm Nam Định cao hơn đối với mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm hoàn nguyên của Công ty Dệt nhuộm Minh Khai, nhưng hiệu quả xử lý COD có xu hướng ngược lại.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1.Allen S. J., K. Y. H. Khader, M. Bino, "Electrooxidation of Dyestuffs in Waste Waters", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **Vol. 62**,1995.
2.Aplin, R. and T.D. Waite, "Comparison of Three Advancde Oxidation Processes for Degradation of Textile Dyes", *Wat. Sci. Technol.*, **Vol. 42 No 5-6**, 2000, pp. 345 - 354.
3.Đặng Trấn Phòng, "Tình trạng ô nhiễm nước thải và xử lý nước thải trong ngành dệt nhuộm nước ta", Dệt may Việt Nam, 1999.
4.Huỳnh Trung Hải, Phạm Minh, "Nghiên cứu xử lý nước thải công đoạn nhuộm của công nghiệp dệt", Kỷ yếu Hội thảo Quốc gia Hoá học và Công nghệ Hoá học với chương trình nước sạch và Vệ sinh Môi trường", 1998.
5.Kadri S. E., O. Dabbit, H. Kakhia, "Treatment of Wastewater Containing Dyes Used in the Syrian Textile Industry", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 2002.
6.Lê Văn Cát, *Cơ sở hoá học và kỹ thuật xử lý nước*, Nxb Thanh Niên, Hà Nội, (1999).
7.Liao C. H., M. C. Lu, Y. H. Yang and I. C. Lu, "UV-Catalyzed Hydrogen Peroxide Treatment of Textile Wastewater", *J. Environ. Eng. Sci*. **Vol. 17, No. 1**, 2000, pp 9-17.
8.Lin, S.H. and Cho C. Lo, "Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater", *Wat. Res.*, **Vol. 31, No. 8**, 1997, pp. 2050-2056.

9.Lin, S. H. and C. F. Peng, " Treatment of Textile Wastewater by Fenton's Reagent", *J. Environ. Sci. Health.*, 1995.
10. Lin, S. H. and Lin C. M, " Treatment of Textile Waste Effluents by Ozonation and Chemical Coagulation", *Waste Resorts*, **Vol. 27**,1993.
11. Nguyễn Bá Trinh, "Xử lý nước thải in nhuộm bằng phương pháp kết hợp keo tụ - sinh học ", *Kỷ yếu Hội thảo Quốc gia Hoá học và Công nghệ Hoá học với chương trình nước sạch và Vệ sinh Môi trường*, 1998.
12. Nguyễn Thế Đồng, " Nghiên cứu công nghệ thích hợp xử lý nước thải dệt nhuộm", *Báo cáo đề tài cấp Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 2003
13. Oliveos E, O. Legrini, M. Hohl, T. Muller, A. M. Braun, "Industrial Waste Water Treatment: Large Scale Development of a Light-enhanced Fenton Reaction", *Chem. Eng. Proc.*, **No. 36**, 1997, pp. 395-405.
14. Olthof M., and Eclenfelder W.W. Jr., "Coagulation of Textile Wastewater", Textile, *Chemist Colorist*, **No. 8**, 1976, pp 18 – 22.
15. 15.Phạm Thị Thanh, "Nghiên cứu đề xuất công nghệ xử lý nước thải nhuộm Công ty dệt Minh Khai", Luận văn thạc sỹ khoa học, Viện Hoá học - Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia,2002.
16. Phan Do Hung, Nguyen The Dong, Pham Than Ha, "Treatment of Dyeing Wastewater by Fenton Oxidation", Science Research Report of Institute of Chemistry, Vietnamese Academy of Science and Technology, 2003
17. Safarzadeh-Amiri A., J. R. Bolton and S. R. Cater, "Ferrioxalate - Mediated Photodergadation of Organic Pollutants in Contaminated Water", *Wat. Res*. **Vol. 31**, **No. 4**, 1997, pp. 787-798.
18. Stumm W. and Morggan J. J. "Chemical Aspects of Coagulation", *J. American Wks Ass*,1962, pp 971-992,

SUMMARY

DECOLORATION OF DYEING WASTEWATER BY COAGULATION

NGUYEN THE ĐONG, PHAM THI THANH HA, PHAN ĐO HUNG

Institute of Environmental Technology, Vietnamse Academy of Science and Technology

This paper presents the results on removal of color as well as COD from dyeing wastewater by coagulation using aluminum sulphate and ferrous sulphate as coagulants. Wastewater samples used in the study were Vat Green containing dyeing wastewater from Minh Khai Textile Company (M1) and Disperse Blue containing dyeing wastewater from Nam Dinh Textile Company (M2). The color and COD removal efficiencies and the optimum operating conditions, including pH and concentrations of coagulants were experimentally determined. As a result, the optimum pH for coagulation with aluminum sulphate was in the range of 7.0 – 7.5; and that with ferrous sulphate was in the range of 9 – 10. Ferrous sulphate showed higher color and COD removal efficiencies than aluminum sulphate. Clear relation between color and COD removal efficiencies, however, was not observed: in comparison with the case of M1 sample, higher color removal efficiency, but lower COD removal efficiency for the M2 sample were obtained for the both coagulants. At the optimum conditions, the maximum color removal efficiencies for M1 and M2 samples in the case using ferrous coagulant were around 80% and 94%, and those for COD were approximately 67% and 33%, respectively.