

Xử lý độ màu và COD của nước thải dệt nhuộm bằng vật liệu bùn thải từ nhà máy cấp nước và peroxydisunfat

Removal of colour and COD from textile wastewater using water supply plant-derived sewage sludge and peroxydisulfate

Lê Quang Sang^{a,b}, Nguyễn Nhật Huy^{a,b}, Trần Nguyễn Hải^{c,d*}
Le Quang Sang^{a,b}, Nguyen Nhat Huy^{a,b}, Tran Nguyen Hai^{c,d*}

^aKhoa Môi trường và Tài nguyên, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam
^aFaculty of Environment and Natural Resources, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT),
Ho Chi Minh city, Vietnam

^bĐại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

^bVietnam National University Ho Chi Minh city, Ho Chi Minh City, Vietnam

^cTrung tâm Vật liệu Môi trường và Năng lượng, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam

^cCenter for Energy and Environmental Materials, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University,
Ho Chi Minh city, Vietnam

^dKhoa Môi trường và Công nghệ hóa, Trường Đại học Duy Tân, TP. Đà Nẵng, Việt Nam

^dFaculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, Da Nang city, Vietnam

(Ngày nhận bài: 02/3/2023, ngày phản biện xong: 11/3/2023, ngày chấp nhận đăng: 21/5/2023)

Tóm tắt

Một số kim loại chuyển tiếp (như Fe và Mn, thường tồn tại trong bùn thải) có thể được tận dụng như vật liệu tiềm năng (chất hấp phụ hoặc chất xúc tác) để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thông qua các quá trình oxy hóa nâng cao. Trong nghiên cứu này, bùn thải khô từ nhà máy cấp nước được cacbon hóa ở các nhiệt độ khác nhau (200, 300, 400, 500, 600, 700°C) và sau đó được sử dụng để loại bỏ màu và COD khỏi nước thải dệt nhuộm. Peroxydisunfat (PDS) là nguồn tạo ra các gốc sunfat tự do ($SO_4^{\cdot-}$) trong quá trình oxy hóa. Kết quả thử nghiệm ban đầu chỉ ra rằng bùn thải được cacbon hóa ở 300°C (300-Bun) có hiệu quả loại bỏ cao nhất đối với màu và COD. Ảnh hưởng của các điều kiện đầu vào đến quá trình loại bỏ màu và COD được nghiên cứu ở các giá trị pH khác nhau (1,0–4,0), nồng độ PDS (0–1,11 mM), giá trị màu ban đầu (2–221 Pt-Co), nồng độ COD ban đầu (33,3–230,9 mg/L) và tỷ lệ rắn/lỏng (hoặc hàm lượng 300-Bun được sử dụng: 0–4,0 g/L). Một nghiên cứu khác được thực hiện để so sánh hiệu quả loại bỏ màu và COD bằng phương pháp hấp phụ (sử dụng 300-Bun), oxy hóa (sử dụng PDS) và xúc tác dị thể (kết hợp 300-Bun và PDS). Kết quả chỉ ra rằng cơ chế hấp phụ đóng vai trò chủ đạo trong việc loại bỏ màu và COD. PDS hoạt động như một chất oxy hóa hiệu quả trong việc khử độ màu và giảm nồng độ COD trong nước thải dệt nhuộm. Vai trò của chất hoạt hóa PDS trong hệ xúc tác dị thể được quan sát rõ hơn trong nghiên cứu loại bỏ COD so với nghiên cứu loại bỏ màu trong nước. Mặc dù bùn thải có thể loại bỏ màu và COD trong nước thải dệt nhuộm nhưng hiệu quả không cao như

* Tác giả liên hệ: Trần Nguyễn Hải; Trung tâm Vật liệu Môi trường và Năng lượng, Viện Nghiên cứu Khoa học Cơ bản và Ứng dụng, Trường Đại học Duy Tân, TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam; Khoa Môi trường và Công nghệ hóa, Trường Đại học Duy Tân, TP. Đà Nẵng, Việt Nam;

Email: trannguyenhai@duytan.edu.vn hoặc trannguyenhai2512@gmail.com

mong đợi. Do đó, cần phải có một số biến tính hoặc xử lý khác đối với bùn thải trong tương lai để tăng hiệu quả xử lý COD.

Từ khóa: oxy hóa nâng cao; độ màu; nhu cầu oxy hóa học; nước thải dệt nhuộm; bùn thải.

Abstract

Some transition metals (i.e., Fe and Mn often exist in sewage sludge) can act as potential materials (adsorbent or catalyst) for removing organic contaminants from water through advanced oxidation processes. In this study, dried sewage sludge derived from water supply plant was carbonized at different temperatures (200, 300, 400, 500, 600, 700°C) and then applied for removing colour and COD from textile wastewater. Peroxydisulfate (PDS) is used to generate free sulfate radicals ($SO_4^{\bullet-}$) in the oxidation system. A primary test result indicated that sewage sludge carbonized at 300°C (300-Bun) exhibited the highest removal efficiency for colour and COD. The effects of operational conditions on the removal process of colour and COD were investigated at different pH values (1.0–4.0), PDS concentrations (0–1,11 mM), initial colour values (2–221 Pt–Co) and COD concentrations (33.3–230.9 mg/L), and solid/liquid ratios (300-Bun dose: 0–4.0 g/L). Another study was conducted to compare the removal efficiency of colour and COD by adsorption (using 300-Bun), oxidation (using PDS), and heterogeneous catalysis (combining 300-Bun and PDS). Results indicated that the adsorption mechanism played a dominant role in removing colour and COD. PDS acts as an effective oxidant for degrading colour and decreasing COD in textile wastewater. The role of PDS activator in the heterogeneous catalysis system was more clearly observed in studying COD removal than in colour one. Although the sewage sludge can remove colour and COD from textile wastewater, its efficiency was not high as expected. Therefore, it is necessary to have some further modifications or other treatments of the sewage sludge in the future to increase the removal efficiency of COD.

Keywords: advanced oxidation process; colour; chemical oxygen demand; textile wastewater; sewage sludge

1. Giới thiệu

Sự gia tăng số lượng nguồn nước ô nhiễm từ các hoạt động công nghiệp đang là mối quan tâm chung của nhiều quốc gia. Liên Hợp Quốc nhận định ngành công nghiệp thời trang và dệt may là ngành gây ô nhiễm xếp hàng thứ hai (chiếm 8% tổng lượng khí thải CO_2 và 20% tổng lượng nước thải toàn cầu) trong các ngành công nghiệp hiện nay [1]. Các vấn đề môi trường liên quan đến ngành dệt may bao gồm: tiêu thụ hóa chất được sử dụng trong quá trình trồng sợi tự nhiên, khí thải trong quá trình sản xuất sợi tổng hợp và hóa chất độc hại thải ra trong nước thải. Đây cũng là ngành công nghiệp cần tiêu thụ lượng nước lớn (khoảng 93 tỷ m^3 nước/năm) và góp phần tạo ra khoảng 20% lượng nước thải công nghiệp [2]. Đặc điểm và thành phần cơ bản của nước thải dệt nhuộm được tổng hợp bởi Yaseen và Scholz [3] như sau: pH từ 5,5–11,8, độ màu 50–2.500 Pt–Co, nhu cầu oxy hóa học (chemical oxygen demand; COD) là 150–30.000 mg/L, BOD là 80–6.000 mg/L và tổng chất rắn hòa tan (TDS) là 1.500–12.000 mg/L.

Các công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm bao gồm hấp phụ, sinh học, màng lọc, trao đổi ion, keo tụ, keo tụ điện hóa, oxy hóa nâng cao (advanced oxidation processes; AOPs) [2], [3]. Trong công nghệ AOPs, các chất hoạt hóa (như H_2O_2 hoặc $S_2O_8^{2-}$) thường được sử dụng hỗ trợ chất xúc tác (dựa vào kim loại chuyển tiếp như Fe, Ti, Mn,...) trong việc tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. AOPs dựa vào phản ứng oxi hóa khử liên quan đến peroxydisulfate (PDS; $S_2O_8^{2-}$) và peroxymonosulfate (PMS; HSO_5^-) [4], [5], [6] đã được nghiên cứu bởi nhiều tác giả bởi vì đây là hai chất oxy hóa mạnh nhất. Thế oxi hóa–khử tiêu chuẩn của PDS là 2,01 V ($S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HSO_4^-$) cao hơn so với PMS là 1,04 V ($HSO_5^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HSO_4^- + H_2O$) [7].

PMS và PDS có thể được kích hoạt bằng chất xúc tác (dựa vào kim loại chuyển tiếp) để tạo thành gốc tự do sunfat ($SO_4^{\bullet-}$) là chất oxy hóa mạnh và có khả năng phân hủy hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước [8]. $SO_4^{\bullet-}$ dễ xảy ra phản ứng chuyển điện tử e^- hơn $\bullet OH$ [7].

Nguyên nhân là giá trị thế điện cực chuẩn (E°) của $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{\bullet-}$ (2,40 V) thấp hơn $\text{HO}^-/\text{HO}^\bullet$ ($E^\circ = 2,73$ V) [8], [9]. Theo kết quả nghiên cứu của Liang và Su [9], sự hiện diện của các gốc tự do (nguồn gốc từ PDS) tại các giá trị pH là: $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (pH = 2,0–7,0), cả $\text{SO}_4^{\bullet-}$ và OH^\bullet (pH = 7,0–9,0) và OH^\bullet (pH = 9,0–12). Do đó các AOP dựa trên gốc $\text{SO}_4^{\bullet-}$ có nhiều ưu điểm hơn so với các phương pháp dựa trên gốc OH^\bullet (thường được tạo ra dựa vào H_2O_2), ví dụ: khả năng oxy hóa cao hơn, độ chọn lọc và hiệu quả xử lý cao hơn và hiệu quả xử lý ở khoảng pH rộng hơn [10], [9]. Thêm vào đó, giá thành PDS (khoảng 0,74 USD/kg) là thấp hơn so với H_2O_2 (~1,5 USD/kg) và PMS (~2,2 USD/kg) [7]. Do đó, PDS được sử dụng như chất hoạt hóa trong nghiên cứu này.

Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng bùn thải từ nhà máy xử lý nước có thể được tận dụng để làm vật liệu hấp phụ [11] hoặc xúc tác [12]. Nguyên nhân bởi vì sự hiện diện của các kim loại chuyển tiếp (chủ yếu là Fe và Mn) trong bùn thải. Hoa và cộng sự [11] báo cáo rằng hàm lượng Fe (416.470 mg/kg) trong bùn thải nhà máy xử lý nước cấp Hạ Đình chiếm phần quan trọng hơn so với các kim loại khác như: Al (35.730 mg/kg) > K (689 mg/kg) > Mg (636 mg/kg) > Mn (250 mg/kg). Do đó, bùn thải có thể được sử dụng như chất hấp phụ để xử lý As trong nước [11]. Trang và cộng sự [13] báo cáo thành phần hóa học từ bùn thải của nhà máy xử lý nước ngầm ở Tân Phú (TP. Hồ Chí Minh) là SiO_2 (54,4%), Al_2O_3 (22,3%), Fe_2O_3 (10,3%) và các thành phần khác (12,8%). Bùn thải chứa hàm lượng Fe cao, do đó nó có thể sử dụng như chất xúc tác. Gamaralalage và cộng sự [12] cũng dựa vào đặc tính này (dựa vào nguồn Fe) của bùn thải để xử lý nước thải cao su crep (kép) bằng phản ứng Fenton.

Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này là bước đầu đánh giá tiềm năng của bùn thải từ một nhà

máy xử lý nước cấp trong việc xử lý độ màu và COD trong nước thải dệt nhuộm thông qua: phương pháp hấp phụ (sử dụng vật liệu bùn thải), hệ thống oxy hóa (sử dụng PDS) và quá trình xúc tác dị thể (kết hợp bùn thải và PDS). PDS từ muối (kali persulfat; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) được sử dụng như chất hoạt hóa làm tăng hiệu suất xử lý hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm thông qua gốc tự do $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu thí nghiệm

Bùn thải từ nhà máy xử lý nước cấp Mỹ Xuân, Hiệp Phước, Vũng Tàu (sau khi loại bỏ tạp chất) được sấy khô ở nhiệt độ 105°C trong 6 giờ để loại bỏ hơi nước. Bùn sau khi sấy khô được rây mịn và sàng ở kích thước <0,15 mm. Mẫu bùn khô (kích thước: <0,15 mm) được nung ở nhiệt độ 200, 300, 400, 500, 600, và 700°C trong 60 phút. Vật liệu sau khi nung được làm nguội và lưu trữ trong tủ hút để tránh tiếp xúc với không khí.

Nước thải lấy từ hồ thu gom của một cụm công nghiệp dệt may tại TP. Hồ Chí Minh. Mẫu nước thải được lọc sơ bộ bằng lưới kích thước <0,15 mm và được trữ lạnh ở -4°C để giảm thất thoát COD.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các thí nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý độ màu và COD trong nước thải được thực hiện theo dạng tĩnh. Thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu quả xử lý độ màu và COD được thực hiện để tìm điều kiện tối ưu (nhiệt độ nung tối ưu) trong điều chế vật liệu.

Các yếu tố môi trường (bao gồm pH, nồng độ chất hoạt hóa PDS, nồng độ COD, độ màu và hàm lượng bùn được sử dụng) có ảnh hưởng đến quá trình xử lý độ màu và COD được nghiên cứu. Điều kiện thí nghiệm hấp phụ, oxy hóa hoặc xúc tác được thể hiện chi tiết bên dưới mỗi hình (Hình 1–6).

2.3. Phương pháp phân tích và đánh giá số liệu

Độ màu (Pt-Co; Platinum-Cobalt) trong nước được phân tích theo phương pháp quang phổ sắc ký (TCVN 6185:2009) bằng máy quang phổ tử ngoại khả kiến HACH DR6000 ở bước sóng $\lambda_{\max} = 455$ nm. Nhu cầu oxy hóa học (COD; mg/L) được phân tích theo các phương pháp tiêu chuẩn phân tích nước và nước thải (SMEWW 5220B:2017).

Hiệu suất xử lý (%H) độ màu hoặc COD theo thời gian được tính toán dựa vào công thức 1. Các nghiên cứu trước đây chỉ ra rằng hằng số tốc độ phản ứng (k_1 ; 1/phút) của các phản ứng trong AOP thường được xác định theo động học bậc nhất (công thức 2) [5], [14], [4], [15], [6]. Do đó hằng số tốc độ phản ứng trong nghiên cứu này được tính toán dựa vào động học bậc 1.

$$\%H = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\% \quad (1)$$

$$\ln(C_t/C_o) = -k_1 t \quad (2)$$

Trong đó: C_o và C_t là nồng độ COD (hoặc độ màu) ban đầu và tại thời điểm t .

Theo QCVN 13:2015/BTNMT (Cột A), độ màu và nồng độ COD trong nước thải công nghiệp dệt nhuộm được yêu cầu đối với các cơ sở đang hoạt động là 75 Pt-Co và 100 mg/L. Kết quả phân tích nồng độ COD (1.310 ± 49 mg/L;

$n = 3$) và độ màu (1.616 ± 67 Pt-Co; $n = 3$) của nước thải thô cho thấy đều vượt ngưỡng đầu ra (theo QCVN 13:2015/BTNMT). Số liệu được báo cáo ở giá trị trung bình \pm sai số chuẩn.

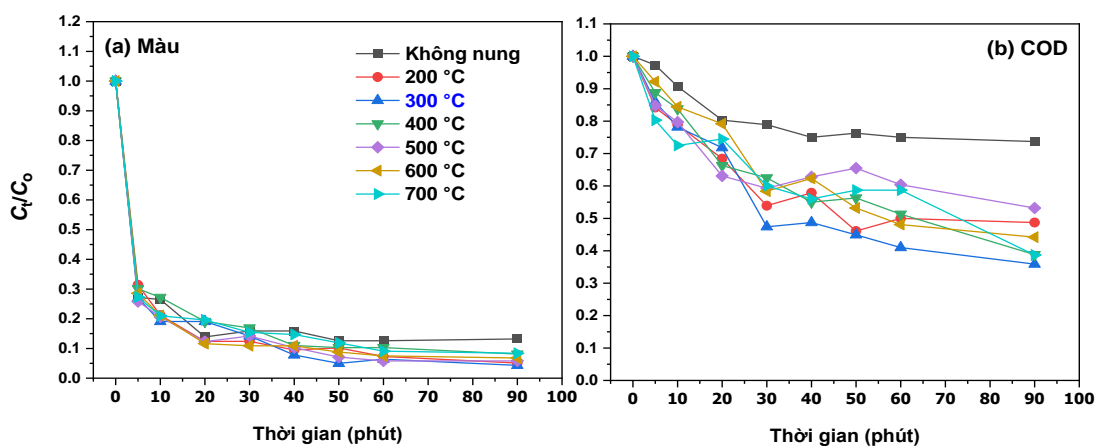
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng nhiệt độ nung của vật liệu bùn đến hiệu quả xử lý độ màu và COD

Nhiệt độ nung thường ảnh hưởng đến cấu trúc, hình thái và đặc tính vật liệu. Hiệu quả xử lý màu và COD thường bị ảnh hưởng bởi đặc tính vật liệu. Kết quả ảnh hưởng nhiệt độ nung ($200-700^\circ\text{C}$) đến hiệu suất xử lý màu (Pt-Co) và COD được thể hiện ở Hình 1a và 1b.

Mặc dù bùn thải không nung có thể xử lý hiệu quả màu ($H\% = 87,4\%$), tuy nhiên lại không hiệu quả đối với COD ($H\% = 26,3\%$). Một số thành phần hữu cơ có sẵn trong bùn có thể bị phóng thích trở lại trong quá trình xử lý, do đó cần có sự gia nhiệt để loại bỏ các chất này trong bùn thải [14].

Nhìn chung, hiệu quả xử lý độ màu ($91,6\%-95,7\%$; Hình 1a) bởi bùn thải nung (từ 200°C đến 700°C) có sự khác biệt không đáng kể so với hiệu quả xử lý COD ($46,8\%-74,6\%$; Hình 1b). Mẫu bùn thải được nung ở nhiệt độ 300°C (ký hiệu: 300-Bun) đạt hiệu quả tối ưu cho xử lý màu và COD nước thải. Do đó, mẫu 300-Bun được sử dụng làm vật liệu cho các thí nghiệm tiếp theo.



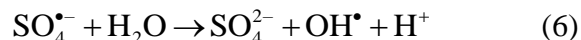
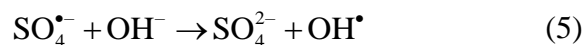
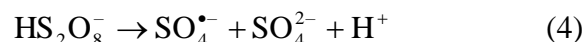
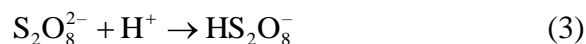
Hình 1. Hiệu suất xử lý (a) độ màu (Pt-Co) và (b) COD (mg/L) bởi bùn thải nung và không nung ($m/V = 0,5$ g/L, $[PDS] = 0,55$ mM, $\text{pH} = 3,0$, $\text{COD} = 123,2 \pm 3,41$ mg/L và màu (Pt-Co) = $144,3 \pm 7,09$)

3.2. Ảnh hưởng pH đến hiệu quả xử lý độ màu và COD

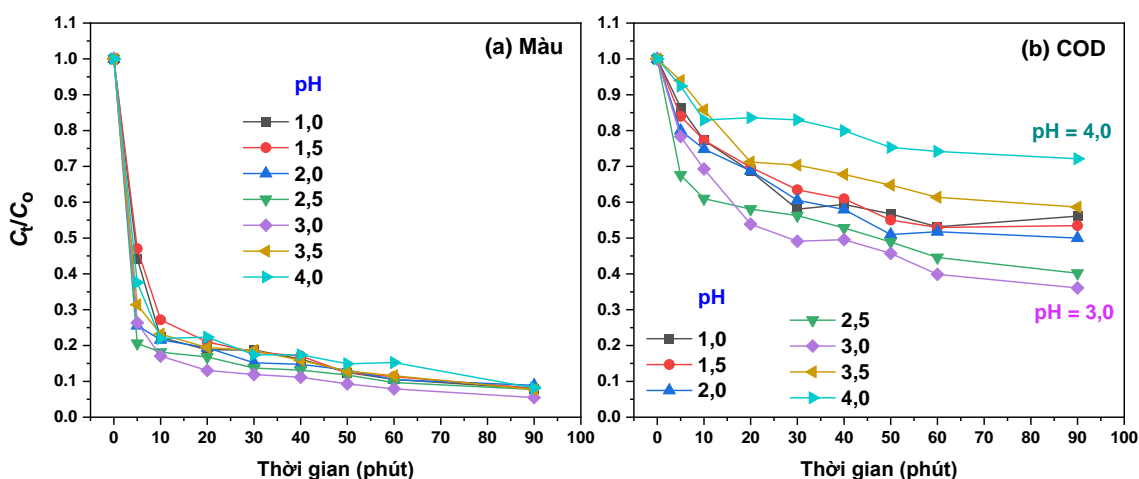
pH là thông số môi trường có ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý chất hữu cơ trong nước. Các nghiên cứu trước cho thấy hiệu quả của quá trình oxy hóa tiên tiến thường đạt tối ưu ở môi trường axit [16], [17], [6]. Gowtham và Pauline [17] nghiên cứu ảnh hưởng pH (2, 2,5, 3, 3,5 và 4,0) đến quá trình xử lý COD bởi photo-Fenton (%H = 67%) hoặc Fenton (%H = 50%) phản ứng và kết luận quá trình đạt tối ưu tại pH 3,0.

Trong môi trường axit (dồi dào proton H^+), các gốc tự do sunfat ($SO_4^{\bullet-}$) được hình thành theo phản ứng 3 và 4 [10]. Tuy nhiên, trong môi trường kiềm, các gốc $SO_4^{\bullet-}$ có thể phản ứng với OH^- anions để tạo thành các gốc hydroxyl ($\bullet OH$) tự do (phản ứng 5) [10], [9]. Các gốc $\bullet OH$ thường phản ứng ít hiệu quả với các chất hữu cơ. Do đó, tại pH cao, OH^- thể đóng vai trò như gốc tìm diệt gốc $\bullet OH$ (hydroxyl scavengers) và làm giảm hiệu quả phân hủy

chất hữu cơ trong nước [5], [4]. $SO_4^{\bullet-}$ có thể phản ứng với nước để tạo thành $\bullet OH$ (tại tất cả các giá trị pH) theo phản ứng 6 [9].



Hiệu quả xử lý màu và COD trong điều kiện pH từ 1,0 đến 4,0 được thể hiện ở Hình 2. Kết quả cho thấy quá trình xử lý màu xảy ra nhanh trong giai đoạn đầu (khoảng 5 phút) và hiệu quả xử lý màu ít ảnh hưởng bởi sự thay đổi pH ($H\%$ trung bình là $92,3\% \pm 2,02$). Ngược lại, quá trình xử lý COD xảy ra chậm hơn và bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi của pH. Hiệu suất xử lý COD tăng dần từ 43,9% lên 63,9% khi pH tăng từ 1,0 đến 3,0. Tuy nhiên, khi pH tăng từ 3,0 đến 4,0, hiệu suất xử lý COD giảm từ 63,9% xuống 27,9%. Nhìn chung, môi trường tối ưu cho quá trình xử lý màu và COD là tại pH 3,0.



Hình 2. Ảnh hưởng thông số pH đến hiệu suất xử lý (a) độ màu (Pt-Co) và (b) COD trong nước thải ($m/V = 0,5$ g/L, $[PDS] = 0,55$ mM, COD = $126,5 \pm 12,2$ mg/L và độ màu = $149,9 \pm 9,78$ Pt-Co)

3.3. Ảnh hưởng nồng độ chất hoạt hóa [PDS] đến hiệu quả xử lý độ màu và COD

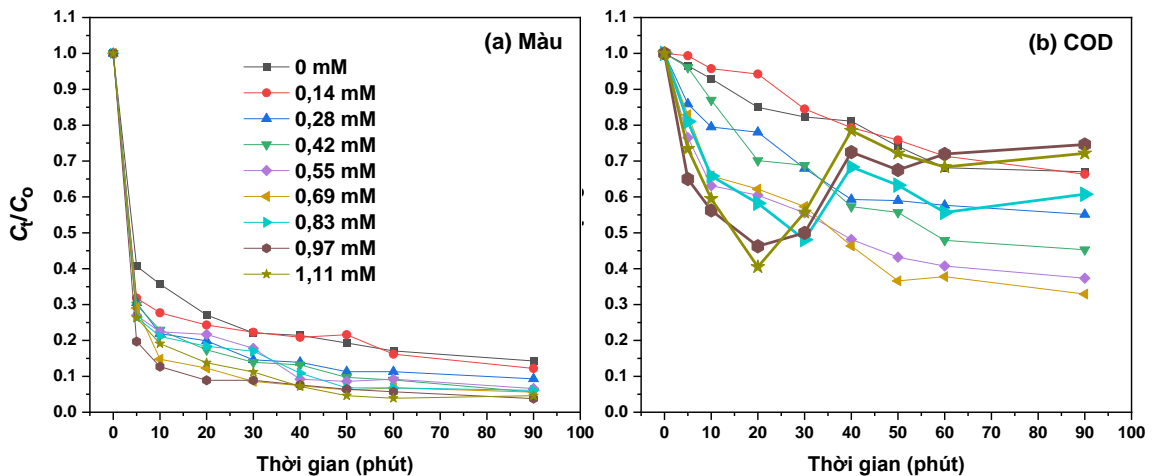
Kết quả ảnh hưởng nồng độ chất hoạt hóa ($[PDS] = 0,14-1,11$ mM) đến hiệu quả xử lý độ màu và COD bởi mẫu 300-Bun được thể hiện trong Hình 3a và 3b. Nhìn chung, hiệu quả loại bỏ độ màu trong nước là do quá trình hấp phụ

vào vật liệu 300-Bun (85,8%; Hình 3a) hơn là quá trình xúc tác do sự trợ lực của chất hoạt hóa ở các nồng độ $[PDS]$ khác nhau ($93,3\% \pm 2,73$). Nói cách khác, sự hiện diện của $[PDS]$ chỉ góp phần tăng khoảng 8% hiệu quả xử lý độ màu trong nước thải.

Ngược lại, ảnh hưởng của nồng độ [PDS] thể hiện rõ thông qua quá trình xử lý COD (Hình 3b). Mẫu 300-Bun có khả năng làm giảm 33,1% COD trong nước thông qua cơ chế hấp phụ. Hiệu quả xử lý COD gấp đôi (từ 33,7% lên 67,1%) khi tăng nồng độ [PDS] từ 0,14 mM đến 0,69 mM. Kết quả cho thấy hiệu quả của sự kết hợp [PDS] và 300-Bun trong việc xử lý COD thông qua quá trình xúc tác và hấp phụ.

Tuy nhiên, khi tăng nồng độ [PDS] hơn 0,14 mM, nồng độ COD trong nước thải có khuynh hướng tăng trở lại sau 20 phút tiếp xúc với hệ [PDS] và 300-Bun. Một khuynh hướng tương tự được báo cáo bởi Anil và cộng sự [16] (phân tích sự thay đổi COD theo thời gian để đánh giá

mức độ khoáng hóa các chất ô nhiễm trong nước thải thực ở nhà máy dệt nhuộm). Sự phân hủy các chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm theo thời gian diễn ra khá phức tạp hơn so với trong dung dịch màu (thương mại như màu xanh methylene) pha, do đó một số chất hữu cơ không được phát hiện trong phân tích COD. Trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ dưới sự hiện diện của các gốc tự do $SO_4^{\bullet-}$ hoặc ($\bullet OH$), thành phần các chất ô nhiễm hữu cơ đơn giản hơn có thể được phát hiện trong phân tích COD [16]. Kết quả dẫn đến tăng giá trị COD theo thời gian [16], [17]. Kết quả chứng minh có sự tồn tại của các tác nhân oxy hóa trong hệ kết hợp giữa 300-Bun và PDS.

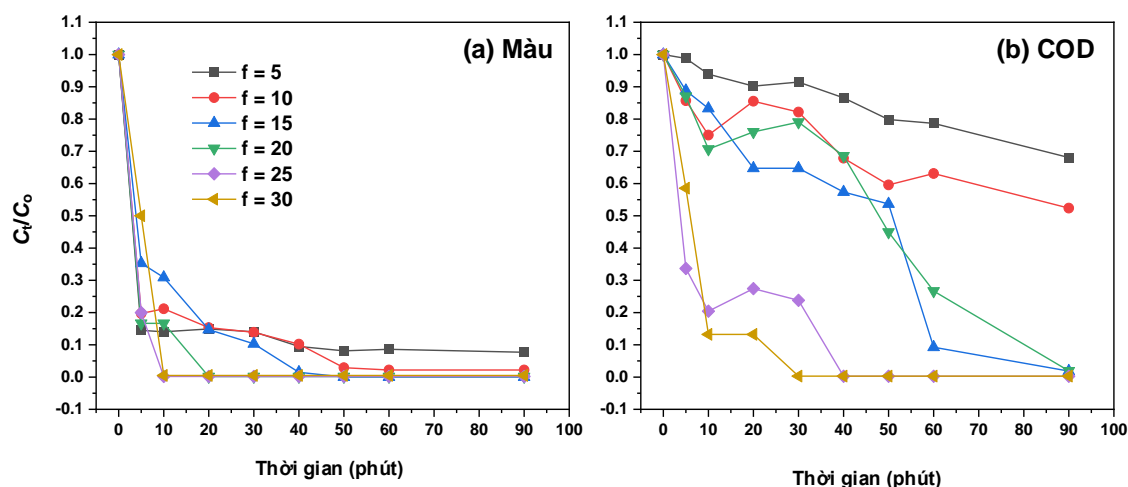


Hình 3. Ảnh hưởng nồng độ chất hoạt hóa [PDS] đến hiệu suất xử lý (a) độ màu (Pt-Co) và (b) COD trong nước thải ($m/V = 0,5$ g/L, $pH = 3,0$, $COD = 126,5 \pm 12,2$ mg/L và độ màu = $149,9 \pm 9,78$ Pt-Co)

3.4. Ảnh hưởng nồng độ COD và độ màu đến hiệu quả xử lý

Độ màu và nồng độ COD nước thải tương ứng với với hàng số pha loãng ($f = 5, 10, 15, 20, 25, 30$ lần) lần lượt là 221, 137, 68, 6, 5 và 2 Pt-Co (Hình 3a) và 230,9, 118,2, 76,0, 52,5, 41,6 và 33,3 mg/L (Hình 3b). Kết quả Hình 3a cho thấy ảnh hưởng của độ màu đến hiệu quả xử lý thể hiện rõ ở giai đoạn đầu (<10 phút). Tuy nhiên, sau 90 phút phản ứng, hiệu suất xử lý đạt trên 99% (khi độ màu <68 Pt-Co), 97,8% và 92,3% (ứng với độ màu 137 và 221 Pt-Co).

Đối với thông số COD, khi nồng độ ban đầu thấp (33,3 và 41,6 mg/L), quá trình xử lý diễn ra nhanh hơn và đạt hiệu suất 99,9% tại 40 phút (Hình 3b). Đối với các mẫu có nồng độ COD ban đầu cao, hiệu suất xử lý (sau 90 phút) giảm (98,1%, 91,6%, 47,6% và 31,9%) khi nồng độ COD tăng (52,5, 76,0, 118,2 và 230,9 mg/L). Nguyên nhân cho sự giảm hiệu suất này là do các gốc $SO_4^{\bullet-}$ được hình thành không đủ để phản ứng với các chất hữu cơ trong nước thải [4].



Hình 4. Ảnh hưởng của (a) độ màu (Pt-Co) và (b) nồng độ COD (mg/L) ban đầu đến hiệu quả xử lý ($m/V = 0,5$ g/L, $[PDS] = 0,55$ mM, $pH = 3,0$ và thời gian 90 phút)

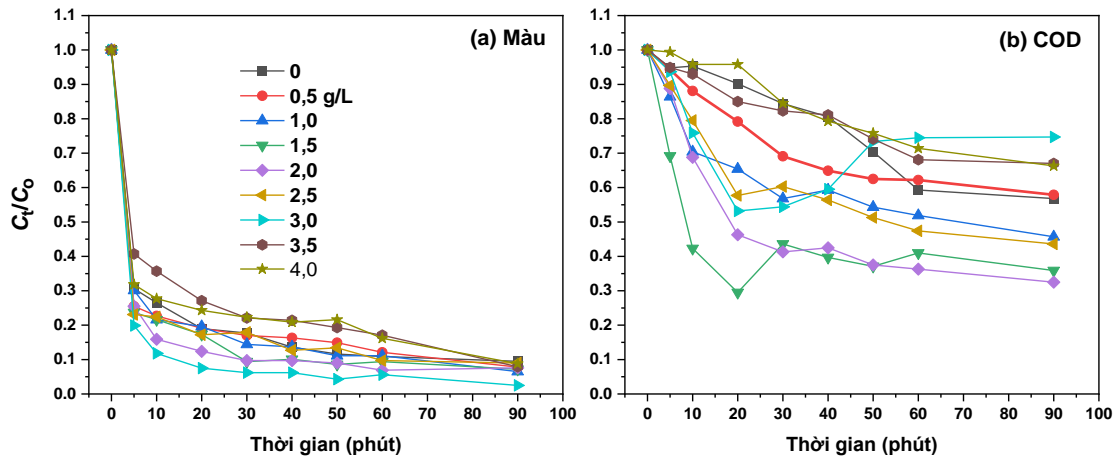
3.5. Ảnh hưởng liều lượng vật liệu đến hiệu quả xử lý độ màu và COD

Hình 5 trình bày ảnh hưởng của liều lượng vật liệu (hay tỷ lệ 300-Bùn/nước thải; m/V) đến hiệu quả xử lý độ màu và COD nước thải. Kết quả Hình 5 chỉ ra rằng PDS có khả năng xử lý độ màu ($\%H = 90,5\%$) và COD ($\%H = 43,3\%$) và hoạt động như chất oxy hóa mạnh (mẫu 0 g/L) [7]. Các nghiên cứu trước đây cũng chỉ ra rằng PDS có khả năng hoạt động như chất oxy hóa mạnh (ở một chừng mực nào đó, nó có thể được định nghĩa như chất xúc tác đồng thể) trong việc xử lý các loại màu: acid blue 7 ($\%H = 20\%$; $[PDS] = 6,0$ mM, $C_0 = 10$ mg/L, $pH = 8,3$ và thời gian 60 phút) [4], Reactive Yellow 84 ($\%H = 80\%$; $[PDS] = 4$ mM, $C_0 = 5,0$ mg/L, $pH = 4,0$ và thời gian 120 phút) [5], hoặc Rhodamine B ($\%H = 60\%$; $[PDS] = 4,0$ mM, $C_0 = 50$ mg/L, $pH = 4,0$ và thời gian 250 phút) [6].

Trong điều kiện có sự hiện diện của 300-Bùn, hiệu quả xử lý độ màu dao động

91,1%-97,5% và COD là 25,3%-97,5%. Hiệu suất tối ưu đạt được tại 1,5 g/L cho thông số độ màu và 2,0 g/L đối với COD. Sự ảnh hưởng của tỷ lệ 300-Bùn/nước thải đến hiệu quả xử lý độ màu (chủ yếu là thông qua quá trình hấp phụ) không khác biệt đáng kể so với hiệu quả xử lý COD (hấp phụ và xúc tác).

Đối với thông số COD, khi tỷ lệ m/V cao hơn 2,0, hiệu suất xử lý giảm và có hiện tượng nồng độ COD tăng trở lại sau 20 phút phản ứng (ví dụ mẫu $m/V = 3,0$). Hiện tượng nồng độ COD không ổn định cũng được quan sát tại mẫu có tỷ lệ $m/V = 1,5$ g/L. Nhìn chung, khi tăng liều lượng vật liệu, hiệu suất xử lý COD không ổn định nguyên nhân có thể do (1) sự phóng thích các chất hữu cơ có sẵn trong mẫu 300-Bùn hoặc/và (2) do các chất ô nhiễm hữu cơ đơn giản hơn có thể được phát hiện trong phân tích COD tăng theo thời gian (trương tự kết quả ở Hình 3b).



Hình 5. Ảnh hưởng của liều lượng vật liệu (m/V ; g/L) đến hiệu suất xử lý (a) độ màu (Pt-Co) và (b) COD trong nước thải ($\text{pH} = 3,0$, $[\text{PDS}] = 0,55 \text{ mM}$, $\text{COD} = 125,5 \pm 3,78 \text{ mg/L}$ và độ màu = $145,3 \pm 8,14 \text{ Pt-Co}$)

3.6. Đánh giá hiệu quả hấp phụ, oxy hóa (dựa vào PDS) và xúc tác dị thể trong việc xử lý độ màu và COD trong nước thải dệt nhuộm

Trong hệ AOPs, PDS hoạt động như chất oxy hóa (đối với hệ phản ứng oxy hóa) và chất hoạt hóa (hệ xúc tác dị thể). Vật liệu bùn nung (300-Bùn) có thể được sử dụng như vật liệu hấp phụ và chất xúc tác dị thể trong quá trình xử lý ô nhiễm hữu cơ trong nước.

Tuy nhiên, khi 300-Bùn hoạt động như một chất xúc tác dị thể cần có sự hỗ trợ của một số gốc tự do như $\cdot\text{OH}$ hoặc $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Một số tác giả sử dụng H_2O_2 như chất hoạt hóa (sinh ra gốc $\cdot\text{OH}$) trong hệ AOPs (phản ứng xúc tác đồng thể và dị thể). Tuy nhiên, việc xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ sử dụng phương pháp AOPs (dựa vào gốc tự do $\cdot\text{OH}$) thường không hiệu quả cao bằng AOPs (dựa vào gốc $\text{SO}_4^{\cdot-}$) [4].

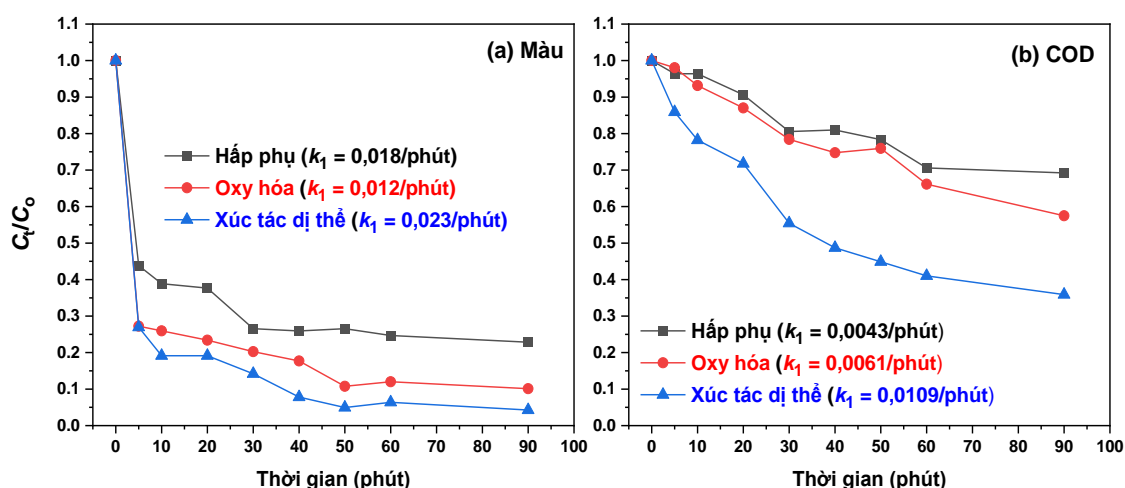
Hình 6 trình bày hiệu quả xử lý độ màu và COD bởi ba hệ: hấp phụ, oxy hóa và xúc tác dị thể. Hiệu suất loại bỏ màu và COD bởi 300-Bùn (quá trình hấp phụ: 77,2% và 30,8%) là thấp hơn so với PDS (oxy hóa: 89,9% và 42,5%). Sự kết hợp giữa 300-Bùn và PDS (xúc tác dị thể) làm tăng hiệu quả xử lý độ màu và COD lên 95,8% và 64,1%.

Hằng số tốc độ phản ứng (k_1) được tính toán dựa vào công thức 2. Kết quả cho hằng số thấy tốc độ xử lý độ màu và COD bằng hệ xúc tác dị thể ($k_1 = 0,023$ và $0,011/\text{phút}$) bằng tổng hằng số tốc độ xử lý của hệ hấp phụ và hệ oxy hóa. Nhân tố cộng hưởng (synergy factor; SF) được sử dụng để đánh giá liệu sự kết hợp giữa 300-Bùn và PDS là hiệu quả hơn so với hệ đơn (300-Bùn hoặc PDS) trong việc xử lý độ màu và COD [4].

$$\text{SF} = \frac{k_1 [(300 - \text{Bun}) + (\text{PDS})]}{k_1 [(300 - \text{Bun})] + k_1 [(\text{PDS})]} \quad (7)$$

Dựa vào công thức 7, nhân tố cộng hưởng trong thí nghiệm xử lý COD được tính toán là hơn hơn 1 ($\text{SF} = 1,05$). Ngược lại, chỉ số này ($\text{SF} = 0,77$) trong thí nghiệm xử lý độ màu là nhỏ hơn 1. Kết quả cho thấy, sự kết hợp giữa 300-Bùn và PDS có hiệu quả thuận lợi trong việc xử lý COD trong nước thải hơn là xử lý độ màu.

Dựa vào hằng số k_1 , tỷ lệ xử lý COD được tính toán là khoảng 20% thông qua cơ chế hấp phụ (300-Bùn), 30% do oxy hóa (PDS + nước thải) và 50% do xúc tác dị thể (300-Bùn + mẫu PDS + nước thải).



Hình 6. So sánh hiệu quả xử lý (a) độ màu và (b) COD bởi ba quá trình: hấp phụ (300-Bùn), oxy hóa (PDS) và xúc tác dị thể (300-Bùn + PDS). Điều kiện thí nghiệm: $m/V = 0,5 \text{ g/L}$, $\text{COD} = 122,8 \pm 5,77 \text{ mg/L}$, độ màu = $153,7 \pm 11,5 \text{ Pt-Co}$, $[\text{PDS}] = 0,55 \text{ mM}$ đối với hệ oxy hóa và xúc tác dị thể, $\text{pH} = 3,0$.

4. Kết luận

Bùn thải nung và không nung có khả năng xử lý độ màu và COD trong nước thải dệt nhuộm. Mẫu bùn được nung ở nhiệt độ 300°C (300-Bùn) có hiệu quả xử lý độ màu và COD tối ưu. Hiệu quả xử lý độ màu trong nước thải chủ yếu theo cơ chế hấp phụ vào vật liệu 300-Bùn hơn là theo cơ chế phân hủy bởi chất hoạt hóa PDS. Do đó, quá trình xử lý này ít phụ thuộc vào sự thay đổi của các yếu tố môi trường như pH, $[\text{PDS}]$, độ màu ban đầu, và tỷ lệ m/V . Ngược lại, quá trình xúc tác dị thể bởi sự hiện diện thêm vào của chất hoạt hóa PDS và 300-Bùn thể hiện rõ qua quá trình xử lý COD. Hiệu quả xử lý COD thông qua cơ chế hấp phụ là khoảng 20% (mẫu 300-Bùn + nước thải), oxy hóa là ~30% (mẫu PDS + nước thải) và xúc tác dị thể là ~50% (300-Bùn + mẫu PDS + nước thải). Trong hệ xúc tác dị thể, PDS đóng vai trò như chất hợp lực làm gia tăng hiệu quả và tốc độ xử lý COD trong nước.

Mặc dù bùn thải từ nhà máy nước cấp có thể hoạt động như chất hấp phụ và xúc tác trong xử lý độ màu và COD trong nước thải dệt, tuy nhiên hiệu quả xử lý vẫn chưa thật sự cao so với (nhất là khi nồng độ COD đầu vào cao hơn $\sim 130 \text{ mg/L}$, nồng độ COD xử lý chưa đạt theo QCVN 13:2015/BTNMT (Cột A). Do đó, cần

có các nghiên cứu tiếp theo (như biến tính bùn thải thành vật liệu xúc tác với các kim loại chuyển tiếp, tổng hợp vật liệu composite từ bùn thải,...) để gia tăng hiệu quả xử lý ô nhiễm màu và COD trong nước thải. Đặc tính bùn thải và cơ chế xử lý (xúc tác, hấp phụ, phân hủy...) cũng cần được nghiên cứu thêm.

Tài liệu tham khảo

- [1] Bailey, K., A. Basu, and S. Sharma. (2022). The Environmental Impacts of Fast Fashion on Water Quality: A Systematic Review. *Water*, 14(7), 1073.
- [2] Halepoto, H., T. Gong, and H. Memon. (2022). Current status and research trends of textile wastewater treatments—A bibliometric-based study. *Frontiers in Environmental Science*, 10, 2263.
- [3] Yaseen, D.A. and M. Scholz. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193-1226.
- [4] Jamal Sisi, A., Fathinia, M., Khataee, A., and Orooji, Y. (2020). Systematic activation of potassium peroxydisulfate with ZIF-8 via sono-assisted catalytic process: Mechanism and ecotoxicological analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 308, 113018.
- [5] Ahmadi, M., Behin, J., and Mahnam, A. R. (2016). Kinetics and thermodynamics of peroxydisulfate oxidation of Reactive Yellow 84. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(6), 644-650.
- [6] Shi, Y., Zhang, Y., Song, G., Tong, L., Sun, Y., and Ding, G. (2022). Efficient degradation of organic pollutants using peroxydisulfate activated by

- magnetic carbon nanotube. *Water Science and Technology*, 86(10), 2611-2626.
- [7] Waclawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V. T., Černík, M., and Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44-62
- [8] Oh, W.-D. and T.-T. Lim, (2019). Design and application of heterogeneous catalysts as peroxydisulfate activator for organics removal: An overview. *Chemical Engineering Journal*, 358, 110-133.
- [9] Liang, C., and Su, H.-W. (2009). Identification of Sulfate and Hydroxyl Radicals in Thermally Activated Persulfate *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5558-5562.
- [10] Wang, J., and Wang, S. (2018). Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. *Chemical Engineering Journal*, 334, 1502-1517.
- [11] Hoa, T. T., Thao, N. T. P., Thoa, B. K., Uyen, D. T., and Xuan, N. (2016). Research on making material from waste sludge taken from domestic water treatment plant for arsenic removal from water. *Journal of Vietnamese Environment*, 8(4), 212-216.
- [12] Gamaralalage, D., Sawai, O., and Nunoura, T. (2019). Reusing the generated sludge as Fe source in Fenton process for treating crepe rubber wastewater. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(2), 248-257.
- [13] Minh Trang, N. T., Dao Ho, N. A., and Babel, S. (2021). Reuse of waste sludge from water treatment plants and fly ash for manufacturing of adobe bricks. *Chemosphere*, 284, 131367.
- [14] Đăng, T. A. (2016). Loại bỏ phẩm màu hữu cơ bằng vật liệu thải biến tính. Luận văn Thạc sỹ. Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [15] Tran, H. N. (2022). Differences between Chemical Reaction Kinetics and Adsorption Kinetics: Fundamentals and Discussion. *Journal of Technical Education Science*, 70B, 33-47
- [16] Anil, G., Scaria, J., and Nidheesh, P. V. (2022). Removal of Synthetic Dye from Aqueous Solution Using MnFe₂O₄-GO Catalyzed Heterogeneous Electro-Fenton Process. *Water*, 14(20), 3350.
- [17] Gowtham, B., and Pauline, S. (2021). Experimental study on performance assessment of Fenton and photo-Fenton oxidation process for methylene blue. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 11(2), 43-51.