Xử lý nước thải bằng hiệu ứng Fenton điện hóa

NCS. ThS. Phạm Thị Minh
Cao đẳng Cộng đồng Hà Nội
PGS. TS. Đinh Thị Mai Thanh
Viện Kỹ thuật Nhiệt đới
PGS. TS. Nguyễn Thị Lê Hiền
Viện Dầu khí Việt Nam

1. Mở đầu

Các hợp chất vòng và dẫn suất của nó có trong nước thải của hầu hết các ngành công nghiệp (hóa chất, mỹ phẩm, lọc hóa dầu, chế biến thực phẩm, công nghiệp nhuộm, giấy, thuộc da…) thường bền và khó phân hủy sinh học, rất độc hại đối với sức khỏe con người và môi trường sinh thái. Để loại bỏ các hợp chất hữu cơ bền, khó phân hủy vi sinh trong nước thải công nghiệp, phương pháp oxy hóa tiên tiến (advanced oxidation processes - AOP) được coi là một trong các hướng xử lý có nhiều triển vọng nhất.

Phương pháp AOP, sử dụng gốc hydroxyl ($OH^{\bullet}$) có khả năng oxy hóa nhanh và triệt để các hợp chất hữu cơ độc hại tạo CO_2, nước và muối khoáng [1 - 4]. Gốc $OH^{\bullet}$ là một trong các tác nhân oxy hóa mạnh nhất (E^0 = 2,8V), có thể được tạo ra nhờ quá trình ozon hóa, Fenton, xúc tác quang dị thể TiO_2, oxy hóa điện hóa trực tiếp và oxy hóa điện hóa gián tiếp nhờ hiệu ứng Fenton, các quá trình quang hóa trong vùng tử ngoại… Trong đó, các quá trình Fenton, Fenton kết hợp với quang hóa và điện hóa đang được quan tâm nghiên cứu nhiều hơn cả do hiệu quả xử lý cao, không gây ô nhiễm thứ cấp, không gây ăn mòn thiết bị và dễ vận dụng thực tế.

Hiệu ứng Fenton là quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ (RH) dưới tác dụng của gốc $HO^{\bullet}$ được hình thành trong phản ứng giữa H_2O_2 và ion Fe^{+2} theo phản ứng sau:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet} \quad (2)$$

$$OH^{\bullet} + RH \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{Khoáng} \quad (3)$$

Bên cạnh các ưu điểm nổi bật như phản ứng tạo gốc $OH^{\bullet}$ xảy ra nhanh, đơn giản dễ thực hiện trên diện rộng, không yêu cầu trang thiết bị đặc biệt..., hiệu ứng Fenton đòi hỏi bổ sung thường xuyên một lượng H_2O_2 và Fe^{2+}; quá trình tái sinh Fe^{2+} từ Fe^{3+} theo phản ứng (2) rất chậm do ion Fe^{3+} tồn tại dưới dạng kết tủa keo $Fe(OH)_3$ khó phản ứng. Bên cạnh đó, phản ứng oxy hóa các hợp chất hữu cơ rất khó kiểm soát, nhiều phản ứng phụ có thể xảy ra, đặc biệt là phản ứng tiêu thụ $OH^{\bullet}$ bằng H_2O_2 và Fe^{2+} theo các phản ứng (4), (5) dẫn đến tiêu tốn hóa chất và nguy cơ khoáng hóa không hoàn toàn.

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad (4)$$

$$HO^{\bullet} + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + Fe^{3+} \quad (5)$$

Để khắc phục những khó khăn trên, kết hợp hiệu ứng Fenton với quá trình điện hóa - hiệu ứng Fenton điện hóa cho phép tái sinh Fe^{2+} từ Fe^{3+} trên anot (phản ứng 6) và khử oxy tạo H_2O_2 trên catot (phản ứng 7) dưới tác dụng của dòng điện [5 - 7].

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad E^o = 0,77\ V \quad (6)$$

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad E^o = 0,695\ V \quad (7)$$

Hiệu suất khoáng hóa các hợp chất hữu cơ phụ thuộc vào chế độ điện hóa, bản chất của các chất ô nhiễm, pH của dung dịch và đặc biệt là vật liệu điện cực anot và catot. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng hiệu ứng Fenton điện hóa cho phép khoáng hóa hoàn toàn các hợp chất ô nhiễm như phenol, methyl đỏ, methyl da cam, congo đỏ tạo CO_2 và H_2O với hiệu suất dòng cao trên điện cực catot nền carbon phủ composite Ppy/oxit spinel [8 - 10]. Trong khuôn khổ bài báo này, điện cực catot graphit trên cơ sở Ppy/oxit spinel sẽ được áp dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Đây là loại nước thải được đánh giá là một trong các loại nước thải ô nhiễm nhất, chứa nhiều hợp chất hữu cơ khó phân hủy và thường xả thải không qua xử lý, đặc biệt đối với các làng nghề, gây ô nhiễm môi trường một cách nghiêm trọng. Các hợp chất màu trong nước thải dệt nhuộm thường có màu, do đó dễ dàng theo dõi quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ thông qua sự mất màu của nước thải.

2. Điều kiện thực nghiệm

Nước thải được lấy tại các làng nghề Dương Nội và Vạn Phúc, đựng vào bình sạch và đậy nút kín. Để giảm thời gian xử lý nước thải, mà vẫn đảm bảo đánh giá đúng hiệu quả xử lý bằng phương pháp Fenton điện hóa sử dụng điện cực catot C phủ polymer dẫn điện, các mẫu nước thải lấy về được pha loãng với nước theo tỷ lệ 1:1 trước khi xử lý.

Quá trình xử lý nước thải được thực hiện trong hệ hai điện cực bằng phương pháp dòng áp đặt (galvanostatic) với mật độ dòng là 5mA/cm^2 trong nước thải được bổ sung Na_2SO_4 0,05M, $FeSO_4$ 1mM tại pH3, được sục khí oxy với tốc độ 0,5l/phút. Điện cực anot là điện cực trơ - lưới platin, điện cực làm việc là điện cực graphit phủ màng polymer dẫn trên cơ sở polypyrrol/oxit.

Quá trình tổng hợp màng polymer dẫn trên điện cực carbon (C) được thực hiện trong bình điện hóa hệ ba điện cực với điện cực làm việc là carbon dạng hình trụ, xung quanh phủ epoxy sao cho diện tích làm việc không đổi bằng 5cm^2; điện cực đối là lưới platin và điện cực so sánh là calomen bão hòa KCl trên thiết bị Autolab (Hà Lan), trong dung dịch KCl 0,5M chứa pyrrol 0,1M có và không có oxit $Cu_{1,5}Mn_{1,5}O_4$ tồn tại dưới dạng huyền phù trong dung dịch nhờ khuấy từ.

Mức độ ô nhiễm của nước thải được đánh giá qua thông số nhu cầu oxy hóa học (COD), nhu cầu oxy sinh hóa (BOD), tổng hàm lượng carbon (TOC) và độ màu lần lượt theo các tiêu chuẩn IET/ĐCMT TOC/TN-2006, SMEWW 5220c: 20th, TCVN 6001:2008 và TCVN 6185:2008.

Hiệu quả phân hủy các hợp chất ô nhiễm trong nước thải trong quá trình xử lý được xác định thông qua sự suy giảm (COD), xác định bằng cách sử dụng lượng dư chất oxy hóa mạnh $K_2Cr_2O_7$ với xúc tác Ag_2SO_4. Lượng $K_2Cr_2O_7$ ban đầu và lượng dư sau khi oxy hóa hoàn toàn các hợp chất hữu cơ được chuẩn độ bằng muối Morh với chỉ thị Diphethylamin.

Hiệu suất dòng điện của quá trình xử lý (H) được tính theo công thức:

$$H\ (\%) = \frac{\Delta_{COD}.V.F}{8Q} \times 100\%$$

Với: Δ_{COD}: Độ biến thiên chỉ số COD (g/l)

V: Thể tích dung dịch điện phân (l)

F: Hằng số Faraday (96500 C/mol)

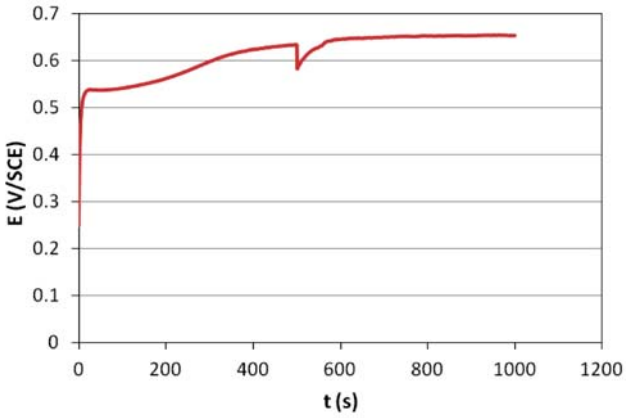
Q: Điện tích qua bình (C).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Chuẩn bị điện cực catot

Để tăng độ bền và độ ổn định trong quá trình làm việc của điện cực, quá trình tổng hợp điện hóa màng Ppy/oxit phức hợp cấu trúc spinel trên carbon graphit gồm hai giai đoạn: Màng Ppy/oxit được tổng hợp trong thời gian 500s trong dung dịch chứa oxit tồn tại dưới dạng huyền phù và bên ngoài được phủ một màng Ppy được tổng hợp trong cùng điều kiện nhưng vắng mặt oxit. Lớp màng Ppy phủ bên ngoài có tác dụng tăng cường độ bền, độ ổn định và bảo vệ lớp màng Ppy/oxit bên trong mà vẫn đảm bảo được quá trình khuếch tán của oxy qua màng đến lớp phủ Ppy/oxit để xảy ra phản ứng khử.

Hình 1 biểu diễn đường cong E - t của quá trình tổng hợp màng polymer dẫn có và không có oxit phức hợp $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$.



Hình 1. *Sự biến đổi (E) theo (t) trong quá trình tổng hợp màng Ppy*

Tại thời điểm bắt đầu quá trình tổng hợp, điện thế tăng vọt tới một giá trị ổn định, tương đương với quá trình polymer hóa pyrol để tạo Ppy hình thành và lắng đọng trên bề mặt anot. Trong quá trình tổng hợp, điện thế của anot có xu hướng tăng dần từ khoảng giá trị +0,55 đến +0,65V/SCE. Sự không ổn định này có thể do bề mặt của carbon graphit có nhiều lỗ xốp, do đó ở các thời điểm đầu khi màng Ppy chưa hình thành, diện tích hoạt hóa của điện cực tương đối lớn. Theo thời gian, khi màng Ppy hình thành lấp kín các lỗ xốp sẽ làm giảm diện tích bề mặt, dẫn đến tăng mật độ dòng điện tổng hợp kéo theo điện thế tăng lên. Mặt khác, trong quá trình polymer hóa pyrol, nồng độ pyrol giảm dần cũng dẫn đến sự tăng nhẹ của thế oxy hóa pyrol. So sánh điện thế quá trình tổng hợp màng Ppy khi có mặt và vắng mặt oxit cho thấy sự có mặt của các oxit làm cho điện thế tổng hợp giảm đi đáng kể.

Sau khi tổng hợp, màng Ppy thu được có màu xám đen, che phủ toàn bộ bề mặt điện cực. Màng Ppy thu được rất mịn, đồng nhất và có chiều dày khoảng 3 - 4µm được xác định nhờ định luật Faraday với hiệu suất phản ứng khoảng 60%. Điện cực được rửa sạch bằng nước cất, lau khô và được tiếp tục sử dụng như catot của hệ thống xử lý môi trường bằng hiệu ứng Fenton điện hóa.

3.2. Xử lý nước thải Dương Nội

Nước thải Dương Nội được lấy từ nguồn xả thải vào hệ thống cống chung, nước có màu đen, mùi hắc, là hỗn hợp nước thải của các công đoạn xử lý nguyên liệu ban đầu chứa các hợp chất vô cơ, xút, axit, các chất tẩy trắng, một số loại dung môi, chất cầm màu; một số kim loại nặng; các chất ngấm và tẩy rửa không ion và nước thải công đoạn nhuộm và tẩy trắng bao gồm các hợp chất hữu cơ khó phân hủy sinh học như thuốc nhuộm, các chất tẩy trắng quang học; chất nhũ hóa, tạo phức, chất làm mềm; các chất hồ vải…

Kết quả phân tích mẫu nước thải Dương Nội trước khi xử lý được biểu diễn trên Bảng 1 cho thấy các chỉ số TOC, COD, BOD của nước thải rất cao; COD và BOD gấp trên 2 lần so với ngưỡng giới hạn của tiêu chuẩn nước thải loại C (mức độ ô nhiễm cao nhất), theo luật Việt Nam bắt buộc phải xử lý trước khi thải ra môi trường.

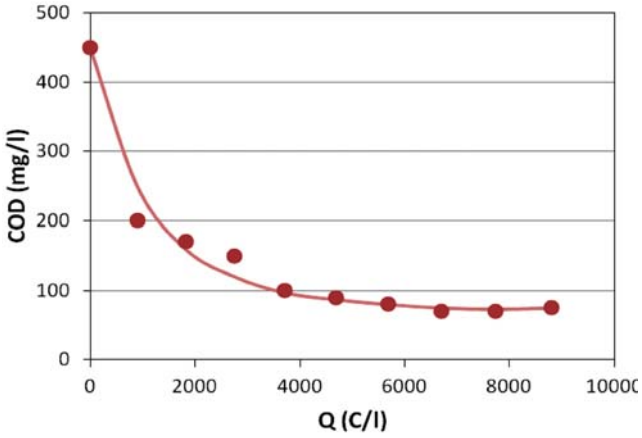
Các mẫu nước thải được pha loãng tỷ lệ 1:1, bổ sung Na_2SO_4, $FeSO_4$ và H_2SO_4 sao cho pH đạt 3, được thử nghiệm xử lý bằng phương pháp Fenton điện hóa với mật độ dòng áp đặt trên catot là 1mA/cm^2, được sục oxy với lưu lượng 0,5l/phút trong thời gian xử lý 10 giờ. Hiệu quả xử lý nước thải được xác định bằng cách phân tích chỉ số COD kết hợp quan sát sự thay đổi màu sắc của nước thải theo thời gian xử lý.

Theo thời gian, nước thải nhạt màu dần khẳng định phương pháp Fenton điện hóa cho phép xử lý các hợp chất màu gây ô nhiễm. Sự suy giảm chỉ số COD (Hình 2) cho phép khẳng định các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước thải đã bị phân hủy dần, tương ứng với sự giảm chỉ số COD từ 450mg/l xuống 70 - 75mg/l. Khi nồng độ các chất ô nhiễm lớn, tương ứng với chỉ số COD cao, quá trình xử lý bằng Fenton điện hóa diễn ra rất nhanh tương ứng với COD giảm mạnh. Khi hàm lượng các hợp chất ô nhiễm nhỏ tương ứng với chỉ số COD nhỏ hơn, tốc độ khoáng hóa giảm đáng kể và khi COD đạt đến giá trị khoảng 70mg/l thì COD gần như không thay đổi theo thời gian xử lý.

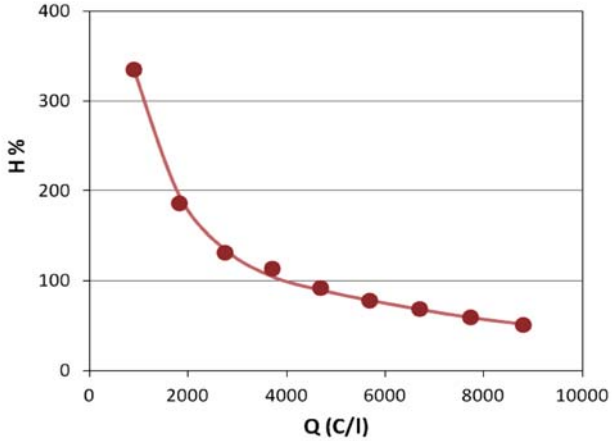
Hiệu suất dòng điện trong quá trình xử lý nước thải bằng hiệu ứng Fenton điện hóa rất cao. Đặc biệt tại thời điểm đầu xử lý, hiệu suất dòng có thể đạt đến trên 300%. Kết quả thu được này chứng tỏ khi dòng điện đi qua bình

Bảng 1. *Phân tích mẫu nước thải dệt nhuộm tại đầu xả ra hệ thống cống chung tại làng nghề Dương Nội*

TT	Các thông số phân tích	Kết quả phân tích	Tiêu chuẩn áp dụng
1	TOC (mg/l)	229	IET/ĐCMT TOC/TN-2006
2	COD (mg/l)	900	SMEWW 5220c: 20th
3	BOD_5 (mg/l)	213	TCVN 6001:2008
4	Độ màu (Co - Pt)	2720	TCVN 6185 : 2008



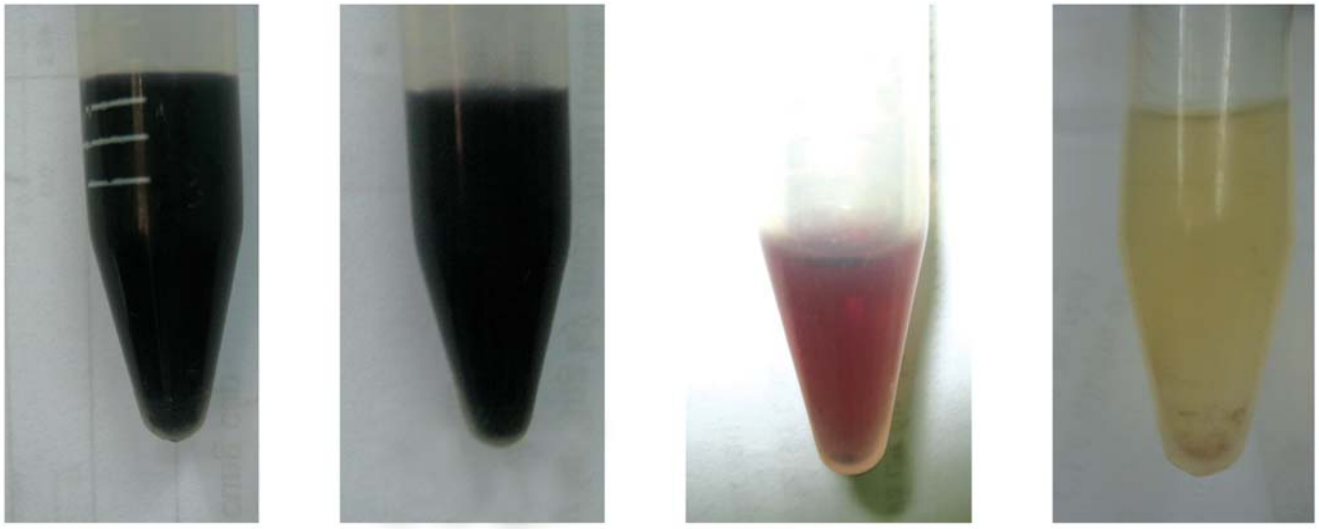
Hình 2. *Sự suy giảm chỉ số COD của nước thải làng nghề Dương Nội trong quá trình xử lý ô nhiễm bằng hiệu ứng Fenton điện hóa*



Hình 3. *Hiệu suất dòng điện trong quá trình xử lý nước thải làng nghề Dương Nội bằng hiệu ứng Fenton điện hóa*

Bảng 2. *Phân tích mẫu nước thải dệt nhuộm sau công đoạn nhuộm màu tại làng nghề Vạn Phúc*

TT	Các thông số phân tích	Kết quả phân tích		Tiêu chuẩn áp dụng
		Trước xử lý	Sau 14 giờ xử lý	
1	TOC (mg/l)	794	145,5	IET/ĐCMT TOC/TN-2006
2	COD (mg/l)	2000	80	SMEWW 5220c: 20th
3	Độ màu (Co - Pt)	3500	95	TCVN 6185 : 2008



Trước khi xử lý *Sau 2 giờ xử lý* *Sau 4 giờ xử lý* *Sau 6 giờ xử lý*

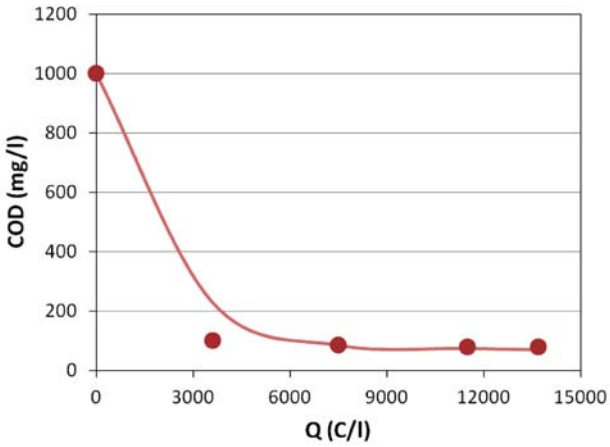
Hình 4. *Sự mất màu của nước thải làng nghề Vạn Phúc theo thời gian xử lý bằng hiệu ứng Fenton điện hóa*

điện hóa, cùng một lúc có thể có nhiều quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ diễn ra đồng thời như (i) quá trình oxy hóa trực tiếp các hợp chất hữu cơ trên anot, (ii) quá trình oxy hóa gián tiếp các hợp chất hữu cơ nhờ gốc hydroxyl ($OH^{\bullet}$) có thể sinh ra trực tiếp trên điện cực anot hoặc sinh ra gián tiếp nhờ hiệu ứng Fenton trên điện cực catot, mặt khác (iii) sau phản ứng oxy hóa nhờ gốc $OH^{\bullet}$, phản ứng có thể tiếp tục sinh ra các gốc tự do khác $R^{\bullet}$ có khả năng oxy hóa tiếp tục theo cơ chế phản ứng dây chuyền. Chính vì vậy hiệu suất điện của phản ứng Fenton điện hóa có thể đạt trên 100%.

3.3. Xử lý nước thải Vạn Phúc

Nước thải tại làng nghề Vạn Phúc được lấy ngay sau công đoạn nhuộm màu vải, có nồng độ các chất màu rất cao được thể hiện qua chỉ số COD, TOC và độ màu rất cao thể hiện trên Bảng 2, nước thải có màu đen sẫm, mùi rất khó chịu.

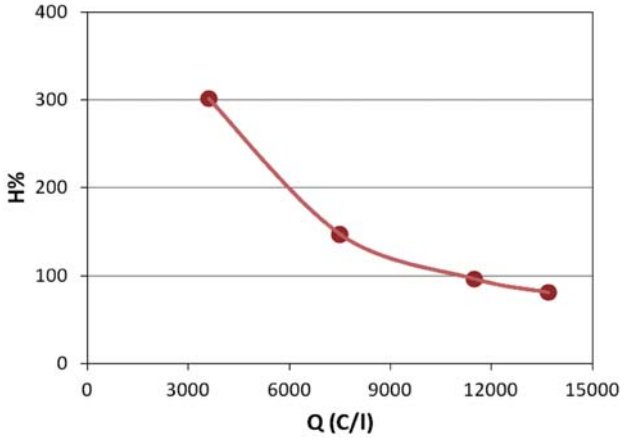
Để giảm thời gian xử lý, tương tự như nước thải Dương Nội, nước thải Vạn Phúc được pha loãng 2 lần và bổ xung Na_2SO_4, ion Fe^{2+}, điều chỉnh pH đạt 3 và tiến hành quá trình xử lý ô nhiễm.



Hình 5. *Sự suy giảm chỉ số COD của nước thải làng nghề Vạn Phúc trong quá trình xử lý ô nhiễm bằng hiệu ứng Fenton điện hóa*

Theo thời gian xử lý màu sắc nước thải thay đổi rõ rệt từ đen sẫm, xanh sẫm, hồng nhạt và sau 8 giờ xử lý nước thải gần như mất màu hoàn toàn như được miêu tả trên Hình 4.

Các kết quả phân tích cho thấy sau 4 tiếng xử lý, tương đương với điện tích khoảng 3.600C/l, COD của nước thải giảm từ 1.000mg/l xuống 100mg/l và sau đó gần như ít



Hình 6. *Hiệu suất dòng điện trong quá trình xử lý nước thải làng nghề Vạn Phúc bằng hiệu ứng Fenton điện hóa*

thay đổi theo thời xử lý. Hiệu suất dòng điện trong thời gian đầu xử lý cũng rất cao (trên 100%) và các kết quả thu được có cùng xu thế và phù hợp với các kết quả phân tích nước thải làng nghề Dương Nội.

Kết luận

Các kết quả thu được cho thấy hiệu ứng Fenton điện hóa có khả năng phân hủy hiệu quả các hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm nói chung và các hợp chất màu tổng hợp trong nước thải dệt nhuộm nói riêng, đặc biệt hiệu quả đối với các nguồn nước thải chứa các chất ô nhiễm khó phân hủy ở nồng độ cao. Với điện cực catot composite $Ppy/Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$, điện cực anot Platin, tại mật độ dòng điện áp đặt 5mA/cm^2 trong dung dịch xử lý pH 3 chứa 1mM Fe^{2+} được sục oxy bão hòa, các hợp chất hữu cơ ô nhiễm đã bị khoáng hóa gần như hoàn toàn với điện lượng khoảng 4.000C/l, COD giảm xuống dưới 100mg/l, độ màu giảm đáng kể xuống còn 95 (Co-Pt), tương ứng với hiệu suất dòng điện rất cao (trên 100%). Các kết quả thu được cho phép khẳng định Fenton điện hóa là phương pháp hữu hiệu cho phép xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân hủy sinh học ở nồng độ cao, có khả năng ứng dụng rộng rãi trong xử lý nước thải công nghiệp hóa chất, dầu khí, thuộc da, dệt nhuộm…

Tài liệu tham khảo

1. J. M. Poyatos, M. M. Munxio, M. C. Almecija, J. C. Torres, E. Hontoria and F. Osorio, 2010. *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art*. Water, Air, and Soil Pollution, Vol. 205, p. 87 - 204.

2. H. Zhou and D.W. Smith, 2002. *Advanced technologies in water and wastewater treatment*. Journal of Environmental Engineering and Science, Vol. 1, p. 247 - 264.

3. Yang Deng, 2009. *Advanced Oxidation Processes (AOPs) for reduction of organic pollutants in landfill leachate: a review"*. International Journal of Environment and Waste Management, Vol. 4, p. 366 - 384.

4. *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*. EPA l625/R-981004, December 1998.

5. Z. Qiang, J. H. Chang, C. P. Huang, 2003. *Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes*. Water Reseach, Vol. 37, p. 1308 - 1319.

6. M.A. Oturan, 2000. *An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D*. Journal of Applied Electrochemistry, Vol 30, p. 475 - 482.

7. Marcio Pimentel, Nihal Oturan, Marcia Dezotti, Mehmet A. Oturan, 2008. *Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode*, Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 83, p. 140 - 149.

8. Nguyễn Hồng Thái, Nguyễn Thị Lê Hiền, 2009. *Ppy(oxit phức hợp spinel) tổng hợp điện hóa trên graphit ứng dụng làm điện cực catot trong xử lý môi trường nhờ hiệu ứng Fenton điện hóa*. Tạp chí Hóa học, T. 47, Số 1, p. 61 - 66.

9. Nguyễn Thị Lê Hiền, Trần Thị Tươi, 2009. *Khoáng hóa methyl đỏ bằng phương pháp Fenton điện hóa*. Tạp chí Hóa học, T. 47, Số 2, p. 207 - 212.

10. Nguyễn Thị Lê Hiền, Hoàng Thị Mỹ Hạnh, 2010. *Khoáng hóa metyl da cam bằng hiệu ứng Fenton điện hóa - sử dụng catot composit polypyrrol/oxit*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, T. 48, Số 1, p. 105 - 112.