

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CÁC HỢP CHẤT CLO ĐỂ XỬ LÝ COD TRONG NƯỚC THẢI NHÀ MÁY DƯỢC IMC KHU CÔNG NGHIỆP QUANG MINH - MÊ LINH - HÀ NỘI

Dương Văn Tuyền^{1*}, Vũ Đức Toàn², Phạm Thị Tố Oanh³

¹Công Ty Cổ Phần Kỹ Thuật Công Nghệ ECOTEK,

²Trường Đại Học Thủy Lợi, ³Liên Minh Hợp tác xã Việt Nam

TÓM TẮT

Quá trình nghiên cứu được thực hiện trên mẫu nước thải Nhà máy dược IMC - khu công nghiệp Quang Minh – Mê Linh – Hà Nội. Sản phẩm chủ yếu của Nhà máy là các loại thực phẩm chức năng và thuốc đông dược. Trong quá trình sản xuất, Nhà máy đã thải ra một lượng lớn nước thải có chứa các thành phần dược phẩm hoạt tính (Active Pharmaceutical Ingredients, APIs). Phần lớn các APIs khó xử lý bằng phương pháp sinh học là thành phần chủ yếu tạo nên đặc trưng ô nhiễm nước thải COD và độ màu cao. Các hợp chất Clo được sử dụng để nghiên cứu xử lý COD và màu trong nước thải hóa dược gồm có FeCl_3 , Cl_2 và ClO_2 . Kết quả nghiên cứu cho thấy tại điểm thực nghiệm tối ưu, các giá trị nồng độ của FeCl_3 , Cl_2 , ClO_2 lần lượt là 0,4 g/L, 0,083 g/L và 0,158 g/L. Tương ứng với điểm thực nghiệm tối ưu, hiệu suất loại bỏ màu và COD lần lượt đạt 79,5% và 95,6%.

Từ khóa: nước thải hóa dược, xử lý COD, xử lý màu, oxy hóa, clo hoạt tính

Ngày nhận bài: 07/01/2019; Ngày hoàn thiện: 25/01/2019; Ngày duyệt đăng: 28/02/2019

STUDY ON THE USED OF CHLORINE COMPOUNDS TO COD REMOVAL IN WASTEWATER OF IMC PHARMACEUTICAL FACTORY IN QUANG MINH INDUSTRIAL ZONE – ME LINH – HA NOI

Duong Van Tuyen^{1*}, Vu Duc Toan², Pham Thi To Oanh³

¹ECOTEK Technology Joint Stock Company,

²Thuyloi University, ³Vietnam Cooperative Alliance

ABSTRACT

Study treatment is performed with wastewater from IMC Pharmaceutical Factory, located in Quang Minh industrial zone - Me Linh – Ha noi, mainly products of the plant are food supplements, traditional medicines. In the process of production, the plant has discharged a large amount of wastewater containing active pharmaceutical ingredients (APIs). Most of APIs are non-biodegradable and The main component made up the characteristic pollution is COD and color high. The Chlorine compounds is used to removal COD and color in pharmaceutical wastewater, include chemistry Cl_2 , ClO_2 and FeCl_3 . The study results showed that the high removal efficiency of COD and color, removal efficiency of COD and color were 79.5% and 95.6% respectively at the point of $\text{FeCl}_3 = 0.4 \text{ g/L}$, $\text{Cl}_2 = 0.083 \text{ g/L}$, $\text{ClO}_2 = 0.158 \text{ g/L}$.

Keywords: Pharmaceutical Wastewater, COD removal, color removal, oxidation, active chlorine

Received: 07/01/2019; Revised: 25/01/2019; Approved: 28/02/2019

* Corresponding author: Email: tuyendv.elcom@gmail.com

MỞ ĐẦU

Nước thải từ các nhà máy sản xuất được phẩm phát sinh chủ yếu từ quá trình lên men và tổng hợp hóa học. Thành phần chủ yếu của nước thải thường chứa các chất như dung môi, chất xúc tác, chất phụ gia, chất phản ứng, chất trung gian, nguyên liệu và các APIs. Đặc trưng ô nhiễm của nước thải thường có COD, BOD, độ màu cao và khó xử lý bằng phương pháp sinh học do trong nước thải có chứa các chất kim hãm như dung môi, chất xúc tác, chất phụ gia, chất phản ứng, APIs... [4].

Hiện nay đã có nhiều công nghệ đang được nghiên cứu và ứng dụng để xử lý nước thải hóa được như, công nghệ màng MBR, ozon hóa, các quá trình oxy hóa nâng cao, kết hợp xử lý sinh học và oxy hóa nâng cao, đã cho thấy hiệu quả khác nhau trong việc xử lý nước thải được phẩm [4]. Tuy nhiên những công nghệ này đang gặp phải một số rào cản trong quá trình áp dụng vào quy mô xử lý công nghiệp, như giá thành xử lý đắt, thời gian xử lý kéo dài, rất khó tạo ra nguồn cấp O₃ ổn định, thiết bị phức tạp... Để giải quyết bài toán xử lý nước thải hóa được là hết sức cần thiết. Với mong muốn tìm kiếm phương pháp xử lý mới, có hiệu quả, chúng tôi thực hiện nghiên cứu sử dụng các chất oxy hóa Cl₂, ClO₂ kết hợp với chất keo tụ FeCl₃ để xử lý COD và màu trong nước thải hóa được. Nội dung nghiên cứu gắn liền với việc xác định pH và ảnh hưởng của liều lượng Cl₂, ClO₂, FeCl₃ đến hiệu suất xử lý màu và COD trong nước thải hóa được.

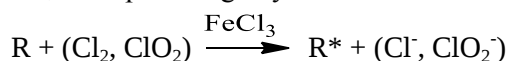
G. Hey, R. Grabic, A. Ledin, J. la Cour Jansen, H.R. Andersen đã nghiên cứu sử dụng ClO₂ xử lý các chất được phẩm hoạt tính APIs trong nước thải hóa được, kết quả nghiên cứu cho thấy có khoảng hơn 90% các chất được phẩm hoạt tính bị oxy hóa bởi ClO₂ ở liều lượng ≤ 20mg/L [5]. Ngoài ra Nitesh Parmar, Kanjan Upadhyay đã nghiên cứu sử dụng FeCl₃ xử lý nước thải hóa được có COD = 1920 mg/L, kết quả nghiên cứu cho thấy ở liều lượng FeCl₃ tối ưu = 5g/L,

hiệu suất loại bỏ COD đạt 85%, pH của nước sau xử lý = 4 [8]. Tuy nhiên những nghiên cứu trên mới dừng lại ở việc sử dụng riêng rẽ từng tác nhân ClO₂ và FeCl₃ trong xử lý.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Cơ sở lý thuyết

Thông thường các chất hữu cơ và màu khó phân hủy sinh học trong nước thải tồn tại ở dạng đồng thể, có lớp điện tích bề mặt ổn định, nên khó tham gia vào các phản ứng oxy hóa và keo tụ với các tác nhân riêng rẽ như Cl₂, ClO₂, FeCl₃. Khi trong nước thải có mặt đồng thời cả 3 chất (Cl₂, ClO₂, FeCl₃), FeCl₃ đóng vai trò vừa là chất xúc tác vừa là chất keo tụ, FeCl₃ là một axit lewis xúc tác cho Cl₂, ClO₂ phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ.



Cl₂, ClO₂ tham gia phản ứng oxy hóa nhận các electron của chất hữu cơ và bị khử thành Cl⁻, ClO₂⁻, các chất hữu cơ sau phản ứng bị suy giảm lớp electron bề mặt và bị oxy hóa chuyển sang trạng thái mất ổn định R*, ở trạng thái bị kích thích (R*) các chất hữu cơ dễ dàng tham gia vào phản ứng keo tụ với phèn sắt FeCl₃. Kết quả làm tăng hiệu quả xử lý COD và màu trong nước [1], [2], [3], [6], [7].

Thực nghiệm

Mẫu nước thải thí nghiệm

Mẫu nước thải thô nhà máy được IMC khu công nghiệp Quang Minh – Mê Linh - Hà Nội đã qua quá trình xử lý lắng sơ bộ tại bể lắng cát, được lấy một lần với thể tích 30 lít vào can nhựa, không châm hóa chất bảo quản, sau đó được vận chuyển ngay về Phòng thí nghiệm R&D - Viện Khoa học và Công nghệ môi trường - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội để tiến hành phân tích và thí nghiệm. Thời gian lấy mẫu và tiến hành thực nghiệm tháng 4 năm 2018.

Hóa chất thí nghiệm

- **Natri clorat NaClO₃**: Sử dụng hóa chất thương phẩm NaClO₃ dạng tinh thể màu trắng độ tinh khiết 99%, xuất xứ Trung Quốc.

- **Axit clohidric HCl:** Sử dụng hóa chất thương phẩm HCl dạng dung dịch 32%, xuất xứ Việt Nam.

- **Phèn sắt 3 clorua $FeCl_3$:** Sử dụng hóa chất thương phẩm $FeCl_3$ dạng tinh thể màu nâu đỏ độ tinh khiết 96%, xuất xứ Trung Quốc.

Phương pháp phân tích

pH xác định bằng phương pháp (TCVN 6492:2011); COD xác định bằng phương pháp Bicromat (TCVN 6491:1999); Độ màu xác định bằng phương pháp so màu (TCVN 6185:2008).

Phương pháp thực nghiệm

Phương pháp thực nghiệm được thực hiện như sau:

Bước 1: Chuẩn bị dung dịch $NaClO_3$ nồng độ 0,5g/mL. Dung dịch $FeCl_3$ nồng độ 0,1g/mL. Dung dịch HCl 32%.

Bước 2: Điều chế Cl_2 và ClO_2 theo phản ứng sau [9]:

$2NaClO_3 + 4HCl = 2NaCl + 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O$ (1). Dung dịch sau phản ứng 1 là dd₁, có nồng độ $ClO_2 = 0,158g/mL$, $Cl_2 = 0,083g/mL$.

Bước 3: Thực hiện thí nghiệm nghiên cứu bằng thiết bị khuấy phản ứng Jarrest, quá trình thực nghiệm như hình 1.

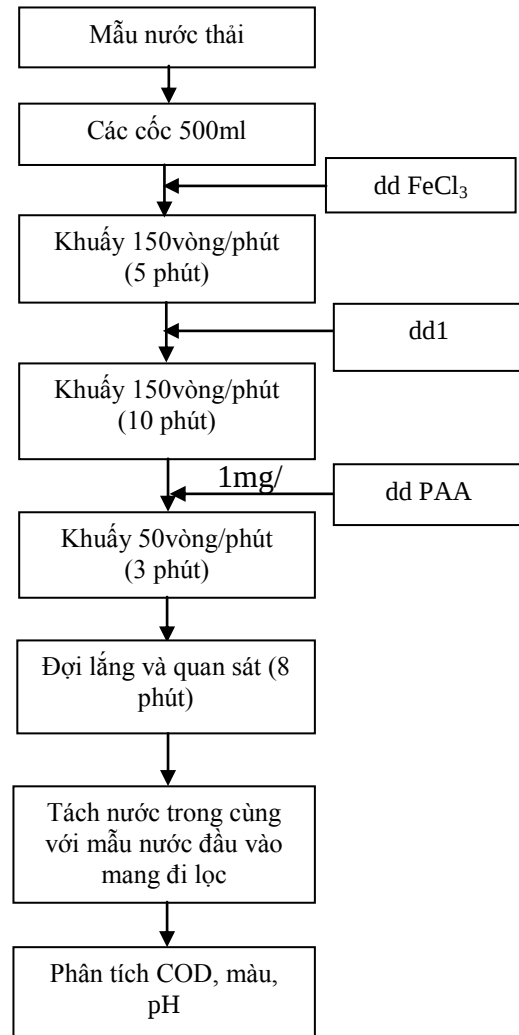
KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hưởng của liều lượng $FeCl_3$ đến hiệu suất xử lý COD và màu.

Kết quả quá trình nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của liều lượng $FeCl_3$ đến hiệu suất xử lý COD và màu được thể hiện trong bảng 1 và hình 2.

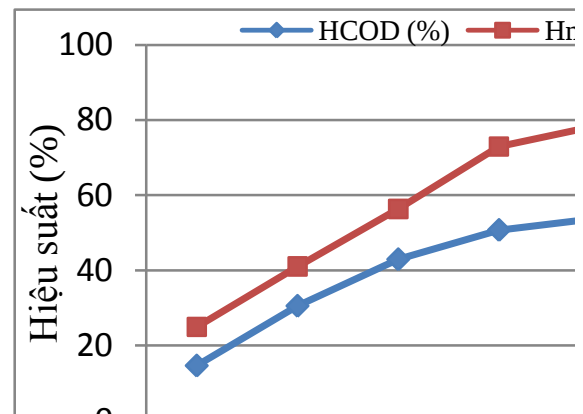
Bảng 1. Giá trị của COD và màu khi thay đổi liều lượng $FeCl_3$

$FeCl_3$ (g/L)	COD (mg/L)	Màu (Pt-Co)	pH
0	856	2630	7
0,1	731	1975	6,9
0,2	595	1551	6,7
0,3	489	1150	6,5
0,4	422	712	6,2
0,5	395	564	5,7



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm khảo sát Jarrest

Hiệu suất xử lý COD, $H_{COD} = COD_0 / COD_{sau}$ xử lý. Hiệu suất xử lý màu, $H_{màu} = \text{Độ màu ban đầu} / \text{Độ màu sau xử lý}$.



Hình 2. Hiệu suất xử lý COD và màu của $FeCl_3$

Ảnh hưởng của liều lượng FeCl_3 đến hiệu suất xử lý màu và COD, được khảo sát bằng cách thay đổi liều lượng FeCl_3 trong khoảng từ 0,1g/L đến 0,5g/L. Bảng 1, hình 2 cho thấy, khi tăng lượng FeCl_3 từ 0,1g/L đến 0,5g/L, hiệu suất xử lý màu tăng từ 24,9% lên 78,6%, hiệu suất xử lý COD tăng từ 14,6% lên 53,9%. Tăng liều lượng FeCl_3 đồng nghĩa với việc tăng chất keo tụ vào nước, chất keo tụ này phản ứng tạo ra các hạt keo dương, các hạt keo này sẽ tương tác với các hạt keo âm trong nước ở dạng các chất hữu cơ gây đục, chất mang màu làm giảm COD và màu trong nước. Tuy nhiên, khi tăng liều lượng FeCl_3 từ 0,1 g/L đến 0,4 g/L hiệu suất loại bỏ màu và COD tăng mạnh, còn khi tăng liều lượng FeCl_3 từ 0,4 - 0,5 (g/L) hiệu suất loại bỏ màu và COD tăng không đáng kể, pH của nước giảm dần 7 xuống 5,7 theo chiều tăng liều lượng FeCl_3 do FeCl_3 có tính axit.

Ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 đến hiệu suất xử lý COD và màu.

Kết quả quá trình nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 đến hiệu suất xử lý COD và màu được thể hiện trong bảng 2 và hình 3.

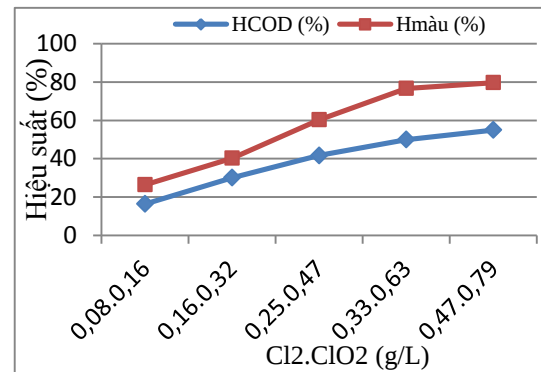
Bảng 2. Giá trị của COD và màu khi thay đổi liều lượng Cl_2 , ClO_2

Cl_2 (g/L)	ClO_2 (g/L)	COD (mg/L)	Màu (Pt-Co)	pH
0	0	856	2630	7
0,08	0,16	716	1935	6,7
0,16	0,32	598	1570	6,3
0,25	0,47	499	1043	6,1
0,33	0,63	402	612	5,8
0,42	0,79	385	534	5,5

Hiệu suất xử lý COD, $H_{\text{COD}} = \text{COD}_0 / \text{COD}_{\text{sau}}$ xử lý. Hiệu suất xử lý màu, $H_{\text{màu}} = \text{Độ màu ban đầu} / \text{Độ màu sau xử lý}$.

Ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 đến hiệu suất xử lý màu và COD được khảo sát bằng cách thay đổi liều lượng $\text{Cl}_2 = 0,08 - 0,42$ (g/L), $\text{ClO}_2 = 0,16 - 0,79$ (g/L) được thể hiện trong bảng 2, hình 3. Kết quả cho thấy, khi tăng liều lượng $\text{Cl}_2 = 0,08 - 0,42$ (g/L), $\text{ClO}_2 = 0,16 - 0,79$ (g/L) hiệu suất loại bỏ COD

tăng từ 16,4% lên 55%, hiệu suất loại bỏ màu tăng từ 26,4% lên 79,7%. Khi tăng liều lượng Cl_2 , ClO_2 đồng nghĩa với việc gia tăng liều lượng các chất oxy hóa vào nước, các chất oxy hóa này sẽ phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ trong nước, kết quả làm giảm COD và độ màu trong nước.



Hình 3. Hiệu suất xử lý COD và màu của Cl_2 , ClO_2

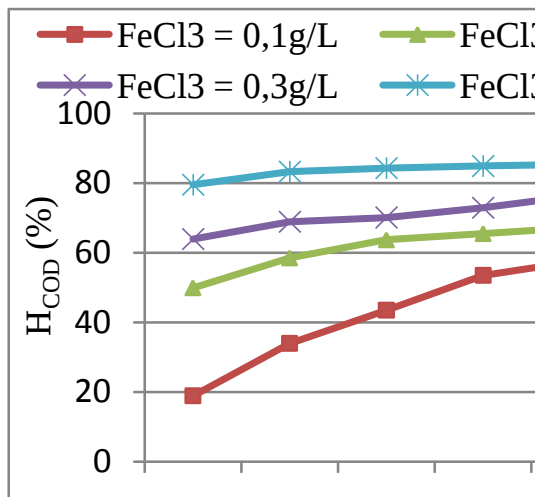
Ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 và FeCl_3 đến hiệu suất xử lý COD và màu

Kết quả quá trình nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 và FeCl_3 đến hiệu suất xử lý COD và màu được thể hiện trong bảng 3 và hình 4, hình 5.

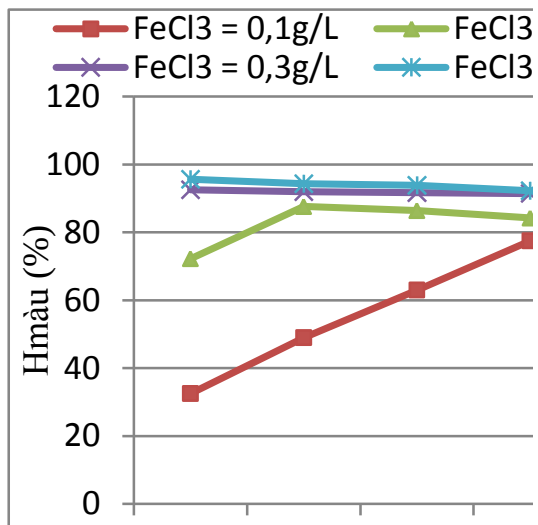
Bảng 3. Giá trị của COD và màu khi thay đổi liều lượng FeCl_3 , Cl_2 , ClO_2

FeCl_3 (g/L)	Cl_2 (g/L)	ClO_2 (g/L)	COD (mg/L)	Màu (Pt-Co)	pH
0	0	0	856	2630	7
0,1	0,08	0,16	694	1775	6,4
0,1	0,16	0,32	566	1341	5,4
0,1	0,25	0,47	484	974	5,1
0,1	0,33	0,63	398	592	5
0,1	0,42	0,79	362	476	4,8
0,2	0,08	0,16	429	732	6,3
0,2	0,16	0,32	355	326	5,2
0,2	0,25	0,47	311	358	5,1
0,2	0,33	0,63	295	416	5
0,2	0,42	0,79	281	420	4,7
0,3	0,08	0,16	309	197	5,8
0,3	0,16	0,32	275	213	5,2
0,3	0,25	0,47	265	221	5
0,3	0,33	0,63	232	227	4,8
0,3	0,42	0,79	201	253	4,5
0,4	0,08	0,16	175	117	5,7
0,4	0,16	0,32	143	150	5,1
0,4	0,25	0,47	134	164	4,9
0,4	0,33	0,63	129	188	4,3
0,4	0,42	0,79	125	201	4,1

Hiệu suất xử lý COD, $H_{COD} = COD_0 / COD_{sau}$ xử lý. Hiệu suất xử lý màu, $H_{màu} = \text{Độ màu ban đầu} / \text{Độ màu sau xử lý}$.



Hình 4. Hiệu suất xử lý COD của Cl_2 , ClO_2 và $FeCl_3$



Hình 5. Hiệu suất xử lý màu của Cl_2 , ClO_2 và $FeCl_3$

Ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 và $FeCl_3$ đến hiệu suất xử lý màu và COD được khảo sát bằng cách thay đổi liều lượng $Cl_2 = 0,08 - 0,42$ (g/L), $ClO_2 = 0,16 - 0,79$ (g/L), $FeCl_3 = 0,1 - 0,4$ (g/L) được thể hiện trong bảng 3, hình 4 và hình 5. Kết quả cho thấy, khi tăng liều lượng $Cl_2 = 0,08 - 0,42$ (g/L), $ClO_2 = 0,16 - 0,79$ (g/L), $FeCl_3 = 0,1 - 0,4$ (g/L). pH giảm dần, hiệu suất loại bỏ COD tăng mạnh từ 18,9% lên 85,4%, hiệu suất loại bỏ màu đạt

95,6% tại điểm $Cl_2 = 0,08$ (g/L), $ClO_2 = 0,16$ (g/L), $FeCl_3 = 0,4$ (g/L).

Ảnh hưởng của liều lượng Cl_2 , ClO_2 , khi tăng tăng liều lượng Cl_2 , ClO_2 đồng nghĩa tăng các chất oxy hóa vào nước, các chất oxy hóa này sẽ phản ứng oxy hóa nhận các electron của các chất hữu cơ và bị khử thành Cl^- , ClO_2^- . Các chất hữu cơ sau phản ứng bị suy giảm lớp electron bề mặt và bị oxy hóa chuyển sang trạng thái mất ổn định, ở trạng thái này các chất hữu cơ dễ dàng tham gia vào phản ứng keo tụ với phèn sắt $FeCl_3$, kết quả làm giảm COD và màu trong nước. Tuy nhiên khi tăng liều lượng Cl_2 , ClO_2 lên quá cao dẫn tới dư thừa chất oxy hóa làm tăng độ màu trong nước, ClO_2 có màu nâu đỏ.

Ảnh hưởng của $FeCl_3$, khi tăng liều lượng dư $FeCl_3$ đồng nghĩa với việc tăng chất xúc tác và chất keo tụ vào nước, $FeCl_3$ là một axit Lewis sẽ tham gia xúc tác các phản ứng của Cl_2 , ClO_2 với các chất hữu cơ có trong nước thải, đồng thời tham gia phản ứng keo tụ với các chất hữu cơ sau khi bị oxy hóa bởi Cl_2 , ClO_2 , kết quả làm giảm COD và màu trong nước. Tuy nhiên khi tăng liều lượng $FeCl_3$ lên quá cao dẫn tới dư thừa $FeCl_3$ trong nước, dẫn đến pH của nước giảm, hiệu suất xử lý màu giảm.

Kết quả nghiên cứu cho thấy ở nồng độ hóa chất tối ưu $FeCl_3 = 0,4$ g/L, $Cl_2 = 0,08$ g/L, $ClO_2 = 0,16$ g/L, quá trình sử dụng riêng rẽ từng tác nhân Cl_2 , ClO_2 , $FeCl_3$ cho hiệu suất xử lý COD và màu thấp hơn so với trường hợp sử dụng kết hợp. Hiệu suất của quá trình xử lý ở nồng độ hóa chất tối ưu được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Hiệu suất xử lý COD và màu ở nồng độ hóa chất tối ưu

Hiệu suất xử lý (%)	$FeCl_3 = 0,4$ g/L	$Cl_2 = 0,08$ g/L, $ClO_2 = 0,16$ g/L	$FeCl_3 = 0,4$ g/L, $Cl_2 = 0,08$ g/L, $ClO_2 = 0,16$ g/L
H_{COD}	50,7	18,9	79,5
$H_{màu}$	72,9	32,5	95,6
pH	6,2	6,4	5,7

KẾT LUẬN

Kết quả của quá trình nghiên cứu cho thấy việc sử dụng riêng rẽ các tác nhân Cl_2 , ClO_2 và FeCl_3 cho hiệu suất xử lý nước thải hóa được không cao. Tuy nhiên khi sử dụng kết hợp, FeCl_3 làm chất keo tụ và xúc tác cho Cl_2 , ClO_2 phản ứng với các chất hữu cơ trong nước đã cho thấy hiệu quả xử lý vượt trội so với việc sử dụng riêng rẽ từng tác nhân. Hiệu suất xử lý COD và màu lần lượt đạt 79,5% và 95,6% tại điểm nồng độ hóa chất tối ưu $\text{FeCl}_3 = 0,4\text{g/L}$, $\text{Cl}_2 = 0,08\text{g/L}$, $\text{ClO}_2 = 0,16\text{g/L}$. Hiệu suất xử lý COD tăng lên 83,3% khi sử dụng dư liều lượng $\text{Cl}_2 = 0,16\text{g/L}$, $\text{ClO}_2 = 0,32\text{g/L}$, tuy nhiên hiệu suất xử lý màu giảm 94,3%, hiệu suất xử lý màu giảm do dư thừa của ClO_2 trong nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Phan Đình Châu. (2008), *Các quá trình cơ bản tổng hợp hữu cơ*, NXB Khoa học kỹ thuật.
2. Hoàng Văn Huệ, Trần Đức Hạ. (2002), *Thoát nước tập 2 xử lý nước thải*. Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
3. Nguyễn Minh Thảo. (2005), *Tổng hợp hữu cơ*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Ann-Marie Deegan (2011), *Pharmaceuticals in industrial wastewater and their removal using photo-Fenton's oxidation*. School of Biotechnology Dublin City University Dublin 9 Ireland.
5. G. Hey, R. Grabic, A. Ledin, J. la Cour Jansen, H.R. Andersen. (2012), *Oxidation of pharmaceuticals by chlorine dioxide in biologically treated wastewater*. Chemical Engineering Journal, 185-186, pp. 236-242.
6. Howard Alliger. (2011), *Overall view of chlorine dioxide (ClO_2)*. Frontier pharmaceutical, Inc, 10 Ponderosa Drive, Melville, New York 11747.
7. Jannist Wenk., Michael Aeschbacher., Elisabeth Salhi., Silvio Canonica., Urs von Gunten. (2013), and Michael Sander, *Chemical oxidation of dissolved organic matter by chlorine dioxide, chlorine, and ozone: Effects on its optical and antioxidant properties*. Environ.Sci.Technol., 47 (19), pp. 11147–11156.
8. Nitesh Parmar, Kanjan Upadhyay. (2013), *Treatability Study of Pharmaceutical Wastewater by Coagulation Process*. International Journal of ChemTech Research Coden (USA): Ijcrpg Issn : 0974-4290, Vol.5, No.5, pp. 2278-2283, July-Sept 2013.