

# NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ BOD VÀ COD TRONG NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG QUÁ TRÌNH KEO TỤ SỬ DỤNG CHITOSAN VÀ BENTONIT

Nguyễn Văn Sức

Nguyễn Tiến Bách

Phạm Đức Tài

## ABSTRACT

Coagulation process by using chitosan and mixture of chitosan and bentonite was studied to apply in textile wastewater treatment. The range of pH values for coagulation was 6.5 to 7.0 and chitosan dose was 40 g per m<sup>3</sup> of wastewater. When using chitosan alone as a coagulant, COD and BOD<sub>5</sub> values in textile wastewater were reduced more than 98%. Use of chitosan along with bentonite which is a coagulant aid, the obtaining values of COD and BOD<sub>5</sub> were remarkably reduced. At 1:16 ratio by v/v of chitosan and bentonite respectively, more than 99% COD and BOD<sub>5</sub> were removed.

## TÓM TẮT

Quá trình keo tụ bằng cách sử dụng chitosan và hỗn hợp chitosan – bentonite đã được nghiên cứu để áp dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Vùng pH của nước thải để động tụ xác định được từ 6,5 – 7 với liều đông tụ của chitosan là 40 g/ 1m<sup>3</sup> nước thải. Khi sử dụng một mình chitosan như là chất keo tụ, các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> trong nước thải dệt nhuộm giảm hơn 98%. Sử dụng chitosan cùng với bentonite là một chất trợ đông tụ, các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> thu được giảm đáng kể. Ở tỷ lệ 1: 16 theo thể tích tương ứng, hơn 99% COD và BOD<sub>5</sub> trong nước thải dệt nhuộm bị loại bỏ.

## I. MỞ ĐẦU

Keo tụ là một trong những phương pháp đang được áp dụng trong xử lý nước thải để loại bỏ chất rắn lơ lửng. Chất keo tụ có thể là các hợp chất vô cơ hoặc là các hợp chất hữu cơ. Khi hòa tan trong nước, chất keo tụ trở thành chất điện ly. Cơ chế hóa lý của sự keo tụ giữa chất keo tụ và các phần tử keo trong nước liên quan đến thế zeta tạo ra do sự nén lớp điện kép, do quá trình trung hòa bởi các điện tích trái dấu, do tạo các cầu nối giữa các hạt keo và cuối cùng là sự sa lắng. Trong quá trình keo tụ, chất keo tụ có thể được sử dụng riêng rẽ hoặc là sử dụng kết hợp với các hợp chất trợ đông tụ khác như là silica hoạt hóa, các loại khoáng sét v.v.... Sử dụng kết hợp chất trợ keo tụ và chất trợ keo tụ có thể nâng cao hiệu quả của quá trình keo tụ như sa lắng xảy ra nhanh

hơn, các chất lơ lửng tách khỏi chất thải triệt để hơn...[1]

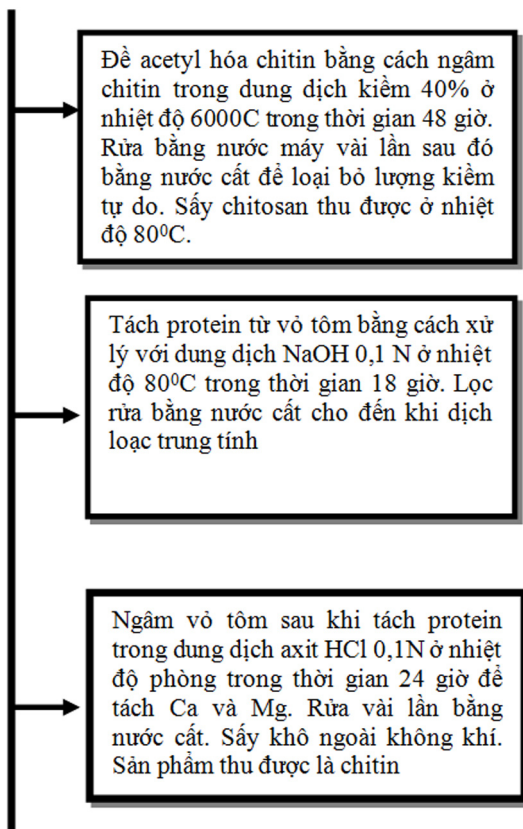
Trong xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ, chất keo tụ truyền thống thường được sử dụng là các muối của sắt ( FeCl<sub>3</sub>) và nhôm ( Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) bởi vì các muối này dễ điều chế và dễ bảo quản [2]. Một số hợp chất hữu cơ cũng đã được nghiên cứu để làm chất keo tụ như polystyrenesulfonate, polyacrylate, polyethylene imine, polyvinyl alcol, polyacrylamide... Trong những năm gần đây, các polymer sinh học có sẵn trong tự nhiên như chitosan đang được nghiên cứu mạnh mẽ để áp dụng trong xử lý môi trường [3,4,5,6,7,8]. Nhờ sự proton hóa của các nhóm amin khi hòa tan trong dung dịch nước, chitosan tích điện dương dễ dàng hấp dẫn các hạt keo (thường tích điện âm) [9]. Hiệu quả của sự keo tụ tăng đáng kể khi

sử dụng dung dịch chitosan với một số loại khoáng sét như diatomite hoặc bentonite [10]. Hơn nữa, chitosan dễ bị phân hủy sinh học, không độc hại và rất phong phú trong tự nhiên. Với những đặc tính đầy hứa hẹn của chitosan, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu quá trình keo tụ để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ được đặc trưng bằng các chỉ số BOD ( nhu cầu oxy sinh học) và COD (nhu cầu oxy hóa học) trong nước thải dệt nhuộm

## II. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

#### 2.1.1. Điều chế dung dịch chitosan



Hình 1: Sơ đồ điều chế chitosan từ vỏ tôm

Quy trình điều chế chitosan từ vỏ tôm với độ deacetyl thấp trong phòng thí nghiệm được cải tiến theo phương pháp [11] được đưa ra trong sơ đồ 1. Cân 5 gam chitosan điều chế được hòa tan trong 100 ml axit acetic 1,0%. Pha loãng dung dịch chitosan hòa tan tới 1 lít bằng nước cất. Giữ dung

dịch chitosan trong chỗ tối và mát.

2.1.2 Dung dịch Na-Bentonit (10mg/l) được điều chế bằng cách hòa tan 10 g bentonite trong 1 lit nước cất. Để tránh sự sa lắng của bentonit, cần phải sử dụng dung dịch ngay sau khi điều chế.

2.1.3. Mẫu nước thải dệt nhuộm được lấy tại một điểm xả của nhà máy dệt Phong phú, thành phố Hồ Chí Minh. Các mẫu nước thải được cất giữ trong các can nhựa polyethylene đậy kín. Để tránh sự biến đổi giá trị COD và BOD ban đầu do hoạt động của vi sinh vật, cần phải tiến hành thí nghiệm ngay lập tức sau khi các mẫu nước thải mang về phòng thí nghiệm. Bảng 1 đưa ra các giá trị trung bình của COD và BOD<sub>5</sub> ( BOD sau 5 ngày) trong nước thải dệt nhuộm sau 5 lần thu mẫu ở tại một nguồn thải.

<i>pH</i>	<i>COD (mg/l)</i>	<i>BOD<sub>5</sub> (mg/l)</i>
6,9	1408	841

Bảng 1: Các giá trị pH, COD và BOD<sub>5</sub> ban đầu trong nước thải dệt nhuộm

### 2.2. Các thí nghiệm keo tụ

Các thí nghiệm gián đoạn ( thí nghiệm mẻ) đã được tiến hành bằng thiết bị Jar test model JLT6 VELD Scien. Tifica. pH của nước thải được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> loãng và xác định sau mỗi lần điều chỉnh bằng thiết bị đo pH model WTW INOLAb 720. Quy trình xác định COD và BOD<sub>5</sub> của các tác giả Roger N. Reeve [12] được áp dụng và các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> trước và sau các thí nghiệm keo tụ được đo trên hệ OXIDIRECT, COD AQUALYTIC model AL 38 và PC<sub>H</sub> 5925 tương ứng.

#### 2.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH và liều của chitosan đến quá trình keo tụ

Thêm 1 ml dung dịch chitosan (5mg/ml) vào các cốc thủy tinh có dung tích 1000 ml

chứa 500 ml nước thải đã được điều chỉnh pH tăng dần từ 1 đến 9. Tiến hành khuấy đồng thời tất cả các mẫu với tốc độ 100 vòng/phút trong thời gian 5 phút. Sau đó giảm tốc độ khuấy xuống 20 vòng/phút và duy trì tốc độ khuấy này trong thời gian 20 phút. Sau khi kết thúc khuấy, để cho quá trình sa lắng xảy ra trong thời gian 10 – 15 phút. Cần thận dùng pipet hút lấy thể tích thích hợp pha nước của mẫu để đo COD và BOD<sub>5</sub>.

Để xác định liều tối ưu của chitosan cho quá trình ngưng tụ ở giá trị pH tương ứng với giá trị nhỏ nhất của COD và BOD<sub>5</sub> thu được từ thực nghiệm ở trên, Thể tích của chitosan cho vào các cốc thí nghiệm jar test tăng dần theo thứ tự từ 1ml đến 9ml với cùng một thể tích nước thải (500ml) và cùng giá trị pH (6,5 – 7). Sau khi khuấy nhanh (200 vòng/phút trong thời gian 5 phút) và khuấy chậm (20 vòng/phút trong thời gian 20 phút) và để hỗn hợp sa lắng (20 phút), các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> của pha nước sau khi sa lắng cũng được xác định.

### 2.2.2. Nghiên cứu quá trình keo tụ khi sử dụng chitosan kết hợp với bentonite

Các thí nghiệm Jar test đối với quá trình keo tụ khi sử dụng chitosan và bentonite được tiến hành tương tự như khi sử dụng một mình chitosan. Để tìm được tỷ lệ thích hợp của chitosan và bentonite tương ứng với các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> thu được nhỏ nhất sau khi keo tụ ở một giá trị pH bằng với giá trị pH trong thí nghiệm với chitosan (pH = 6,5 – 7), các thể tích khác nhau của dung dịch bentonite được thêm vào các cốc Jar test chứa 500ml nước thải và trộn đều. Một ml dung dịch chitosan (5mg/ml) được thêm vào mỗi cốc. Sau khi khuấy trộn và sa lắng. Một lượng thể tích nước của các mẫu được phân tích COD và BOD<sub>5</sub>.

## III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Một yếu tố hết sức quan trọng trong quá trình keo tụ là liều của chất keo tụ và chất trợ keo tụ nếu như chúng được sử dụng kết hợp. Điều đó có nghĩa là nồng độ của chất keo tụ thêm vào trong nước thải phụ thuộc vào nhiều yếu tố như pH, điện tích của các hạt keo và thế zeta của chất keo tụ. Tất cả những ảnh hưởng đã nêu đã được chúng tôi nghiên cứu bằng thực nghiệm. Các kết quả COD và BOD<sub>5</sub> thu được trong quá trình keo tụ liên quan đến pH của nước thải, liều sử dụng của chitosan và tỷ lệ chitosan với bentonite được trình bày ở các bảng 2, 3 và 4 với sự minh họa trong các hình 2,3 và 4. Phần trăm loại COD và BOD<sub>5</sub> trong nước thải của các thí nghiệm được xác định theo công thức:

$$X = (A_i - A_f) / A_i \times 100$$

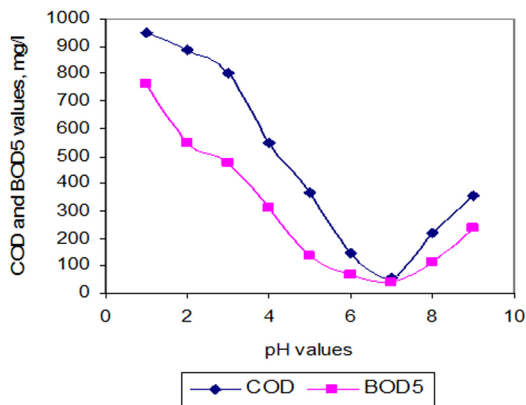
Trong đó: X = COD hoặc BOD<sub>5</sub> được loại bỏ, %; A<sub>i</sub> = Giá trị ban đầu của COD hoặc BOD<sub>5</sub> trong nước thải, mg/l; A<sub>f</sub> = Các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> đo được sau quá trình keo tụ, mg/l

### 3.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình keo tụ

Có thể nhận thấy pH của nước thải ảnh hưởng rất mạnh tới quá trình keo tụ khi sử dụng một mình chitosan hoặc hỗn hợp chitosan với bentonite, xem hình 1. Các giá trị COD và BOD<sub>5</sub> giảm dần với sự tăng của pH và giá trị nhỏ nhất của COD và BOD<sub>5</sub> thu được ở pH từ 6,5 – 7,0. Khi tăng pH từ 8,0 – 9,0, COD và BOD<sub>5</sub> từ từ tăng lên hay phần trăm loại COD và BOD<sub>5</sub> giảm xuống. Nghĩa là trong môi trường kiềm mạnh, sự keo tụ khó có thể xảy ra do một phần chitosan bị kết tủa và lượng ion OH<sup>-</sup> tăng lên sẽ làm giảm hiệu ứng hấp dẫn giữa các hạt keo và chitosan vì chúng có điện tích trái dấu.

<i>pH</i>	<i>COD (mg/l)</i>	<i>Phần trăm tách COD</i>	<i>BOD<sub>5</sub> (mg/l)</i>	<i>Phần trăm tách BOD<sub>5</sub></i>
1	950.0	32.5	765.0	9.0
2	887.1	37.0	547.3	35.0
3	800.3	43.2	477.3	43.3
4	546.4	61.2	311.6	63.0
5	365.2	74.0	138.0	83.6
6	145.1	89.7	65.4	92.3
7	56.5	96.0	39.0	95.4
8	222.5	84.2	112.0	86.7
9	356.1	74.7	236.0	72.0

**Bảng 2:** Ảnh hưởng của pH đến quá trình keo tụ



**Hình 2:** Ảnh hưởng của pH tới quá trình loại bỏ COD và BOD<sub>5</sub>

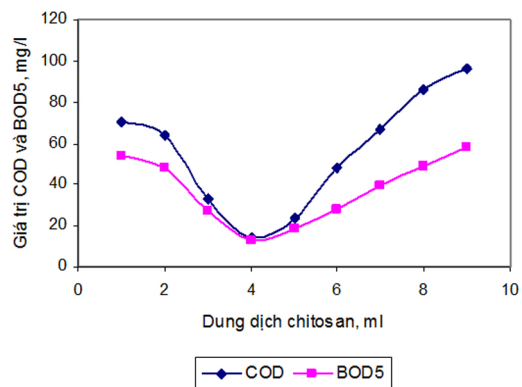
### 3.2. Ảnh hưởng của liều chitosan

Ảnh hưởng của liều chitosan trong quá trình keo tụ đã được nghiên cứu bằng cách duy trì pH của nước thải từ 6 đến 7. Bảng 3 và hình 3 chỉ ra các kết quả về liều sử dụng của dung dịch chitosan. Từ hình 3 có thể thấy COD và BOD<sub>5</sub> giảm xuống khi tăng thể tích của dung dịch chitosan. Giá trị nhỏ nhất COD và BOD<sub>5</sub> thu được ở thể tích chitosan cho vào để keo tụ là 4 - 5 ml tương ứng với phần trăm loại bỏ COD và BOD<sub>5</sub> khỏi nước thải là 98%. Khi thể tích dung dịch chitosan thêm vào lớn hơn 5ml, COD và BOD<sub>5</sub> đo được trong pha nước lại tăng dần. Điều này có thể giải thích là sự

đư thừa điện tích dương của chitosan làm cho các hạt keo cùng mang điện tích dương đẩy nhau và phá vỡ quá trình keo tụ.

<i>Thể tích chitosan (ml)</i>	<i>COD (mg/l)</i>	<i>Phần trăm loại COD</i>	<i>BOD<sub>5</sub> (mg/l)</i>	<i>Phần trăm loại BOD<sub>5</sub></i>
1	70.5	94.9	54	93.6
2	64	95.4	47.8	94.3
3	32.8	97.6	27	96.7
4	14.5	98.9	12.8	98.4
5	23.4	98.3	18.9	97.7
6	47.8	96.6	27.8	96.7
7	67.4	95.2	39.4	95.3
8	86.1	93.8	48.7	94.2
9	96.0	93.2	58	93.1

**Bảng 3:** Ảnh hưởng của liều chitosan đến quá trình keo tụ



**Hình 3:** Ảnh hưởng của liều chitosan đến quá trình keo tụ

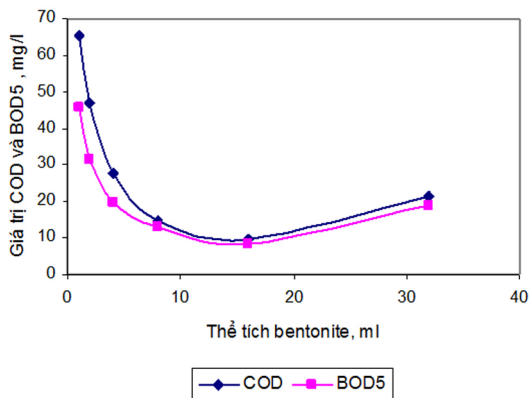
### 3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ chitosan và bentonite

Tỷ lệ tối ưu (theo thể tích/thể tích) của dung dịch chitosan (5mg/ml) và dung dịch bentonite (10mg/ml) trong các thí nghiệm chúng tôi thu được là 1:16 tương ứng. Các số liệu và hình vẽ đưa ra trong bảng 4 hình 4 cho thấy COD và BOD<sub>5</sub> giảm rõ rệt (99%) so với trường hợp sử dụng một mình chitosan (giảm 98%). Hơn nữa thời gian để sa lắng sau khi khuấy nhanh và khuấy chậm trong quá trình keo tụ xảy ra

nhanh hơn (sau thời gian 5 phút đã sa lắng hoàn toàn). COD và BOD<sub>5</sub> bị khử khá hiệu quả khi sử dụng chitosan và bentonite có thể là (i): sự có mặt của bentonite làm tăng trọng lượng của các phần tử tạo bông. (ii): bentonite là một khoáng sét khi hóa tan trong nước mang điện tích âm. Do vậy, tỷ lệ của chitosan và bentonite phải được xem xét cẩn thận để thu được kết quả tốt nhất trong quá trình keo tụ

Dung dịch bentonite (ml)	COD (mg/l)	Tách COD (%)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	Tách BOD <sub>5</sub> (%)
1	65.4	95.3	45.8	94.5
2	47.0	96.5	31.6	96.2
4	27.5	98.0	19.8	97.6
8	14.7	98.9	12.8	98.5
16	9.8	99.3	8.32	99.0
32	21.3	98.4	18.7	97.7

**Bảng 4:** Ảnh hưởng của tỷ lệ chitosan và bentonite đến quá trình keo tụ



**Hình 4:** Ảnh hưởng của tỷ lệ chitosan và bentonite đến quá trình keo tụ

#### IV. KẾT LUẬN

Sử dụng chitosan và hỗn hợp chitosan với bentonite như là chất keo tụ và chất trợ keo tụ có thể giảm thiểu có hiệu quả COD và BOD trong nước thải dệt nhuộm, một loại nước thải rất khó xử lý bằng các phương pháp sinh học.

Quá trình xử lý không đòi hỏi các thiết bị phức tạp và dễ dàng sử dụng trong hệ thống xử lý nước thải có quy mô nhỏ và trung bình. Các chất keo tụ và trợ keo tụ không độc hại, sẵn có trong tự nhiên có ý nghĩa to lớn cả về mặt kinh tế và môi trường trong xử lý nước thải của các cơ sở dệt nhuộm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C.C. Lee, Shun Dar Lin; Handbook of environmental engineering calculations; 1370, McGRAW-HILL publisher, New York, ISBN 0-07-038183-6, 1999
- [2] Mackenzie L.Davis and David A. Cornwell; Introduction to environmental engineering; 172-178, McGRAW-HILL publisher, Printed in Singarpor, ISBN 0-07-015918-1, 1998.
- [3] Qilin Li and Laura Kegley; Assessing the effectiveness and environmental impacts of using natural flocculants to manage turbidity; Department of Civil, Construction and Environmental Engineering, Oregon State University, October (2005)
- [4] Baisali Sarkar, P.P. Chakrabarti, A. Vijaykumar, Vijay kale; Wastewater treatment in dairy industries – possibility of reuse; Desalination 195, 141-152 (2006)
- [5] Ilse Hendrickx and Gregory Boardman; Pollution prevention studies in the textile wet processing industry, department of civil Engineering VPI & SU Blackburg, Virginia 24061 (2005).
- [6] Z. Song, C.J. Williams and R.G.J. Edyvean, Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation, Desalination, 164, 249–259 (2004).
- [7] Davis, J. P., 1991. “Wastewater treatment - the new frontier.” *Bobbin*, vol 32, no 8, p 38, 40-42 (1991)
- [8] E.S. Olsen, H.C. Ratnaweera and R. Pehrson, A novel treatment process for dairy wastewater with chitosan produced from shrimp-shell waste, *Wat. Sci. Tech.*, 34(11), 33–40 (1996).
- [9] C. Huang, S. Chen and J. Ruhsing Pan, Optimal condition for modification of chitosan: a biopolymer for coagulation of colloidal particles, *Wat. Res.*, 34(3), 1057–1062 (2000).
- [11] Hamid Mirzadehl, Nakisa Yaghobi, Saeed Amanpour, Hossein Ahmadi, M. Ali Mohagheghi and Farzin Hormozi, Preparation of Chitosan Derived from Shrimp’s Shell of Persian Gulf as a Blood Hemostasis Agent, *Iranian Polymer Journal* Volume 11 Number 1, 63-68 (2002).
- [12] Roger N. Reeve; Introduction to environmental analysis; John Wiley & Son Ltd. 54-57, University of Sunderland, UK 2002.