

NGHIÊN CỨU NÂNG CAO HIỆU QUẢ XỬ LÝ ANTIMONY TRONG NƯỚC THẢI NHÀ MÁY SỢI

Trần Thị Ngọc Mai, Trần Thị Thúy Nhân*, Trương Thị Diệu Hiền

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

*Email: nhanttn@hufi.edu.vn

Ngày nhận bài: 23/5/2022; Ngày chấp nhận đăng: 18/11/2022

TÓM TẮT

Nghiên cứu được tiến hành với mục đích nâng cao hiệu quả xử lý antimony (Sb) trong nước thải nhà máy sợi nhân tạo bằng các chất keo tụ gốc sắt kết hợp với màng lọc MF nhằm thay thế cho quá trình tuyển nổi đang được áp dụng tại nhà máy. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình bao gồm loại chất keo tụ, pH, liều lượng chất keo tụ, nồng độ dung dịch Sb ban đầu được tiến hành khảo sát, đồng thời thực hiện lựa chọn kích thước màng lọc MF phù hợp. Nghiên cứu đã chứng minh được poly ferric sulfate (PFS) có hiệu quả xử lý Sb cao nhất trong các chất keo tụ gốc sắt. Kết quả nghiên cứu đã xác định được điều kiện thích hợp khi sử dụng PFS là pH 6, lượng chất keo tụ là 50 mg/L và sử dụng màng lọc MF có kích thước 0.2 μm thì hiệu quả loại bỏ Sb đạt 90%. Cơ chế quá trình đã được mô tả và tuân thủ theo đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Tóm lại, kết quả nghiên cứu cho thấy rằng keo tụ bằng PFS kết hợp với màng lọc MF là phương pháp hiệu quả và đơn giản để loại bỏ Sb trong quá trình xử lý nước thải nhà máy sợi nhân tạo, hiệu quả xử lý Sb đã được nâng cao nhằm đáp ứng yêu cầu tiếp nhận nước thải của nhà máy xử lý nước thải tập trung.

Từ khóa: Antimony, keo tụ, poly ferric sulfate (PFS), màng lọc MF, đẳng nhiệt hấp phụ.

1. GIỚI THIỆU

Sợi nhân tạo đang là xu hướng của ngành may mặc do độ bền và tuổi thọ của sợi nhân tạo cao hơn sợi và vải làm từ bông. Tuy nhiên, nước thải nhà máy sợi nhân tạo là vấn đề cần quan tâm do tác động của nó đến môi trường xung quanh, xử lý sơ bộ bằng phương pháp tuyển nổi để loại bỏ tạp chất thô trong nước trước khi đưa về hệ thống xử lý nước thải tập trung của khu công nghiệp không có hiệu quả trong việc loại bỏ Sb. Do đó, hiệu quả xử lý Sb trong giai đoạn sơ bộ cần được nâng cao trước khi nước thải được xử lý tập trung.

Vấn đề ô nhiễm môi trường do các kim loại nặng ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm trên thế giới, trong đó kim loại Sb được Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (USEPA) và Liên minh Châu Âu (EU) công bố là chất ô nhiễm tác động cao [1]. Sb có nguồn gốc từ các hoạt động tự nhiên và nhân tạo, đặc biệt là ngành khai thác mỏ, dệt nhuộm và công nghiệp sợi đã làm gia tăng mức độ ô nhiễm Sb trong môi trường. Sb có độc tính cao đối với sức khỏe của con người, gây hại cho da, mắt, phổi, dạ dày, gan, thận, tim và hệ thần kinh [1]. Nồng độ tối đa cho phép của Sb trong nước uống theo tổ chức y tế thế giới (WHO) là 5 $\mu\text{g/L}$ [2]. Nồng độ tối đa cho phép của Sb trong nước thải theo dự thảo QCVN 40:2021/BTNMT cột B là 0,2 mg/L [3].

Để xử lý Sb trong nước thải, có nhiều phương pháp đã được nghiên cứu bao gồm keo tụ, hấp phụ, lọc màng, keo tụ điện hóa... Trong đó, phương pháp keo tụ hiện đang được sử dụng phổ biến do phương pháp này có chi phí thấp, hiệu quả cao, thiết kế và vận hành đơn giản [4-8]. Các chất keo tụ được sử dụng gồm có muối sắt và muối nhôm đã được tiến hành nghiên cứu,

kết quả cho thấy ferric chloride (FC) có hiệu quả cao hơn poly-aluminum chloride trong việc loại bỏ Sb [4]. Đồng thời, khi sử dụng các chất keo tụ gốc sắt còn xuất hiện sự hấp phụ lên bề mặt của các oxit sắt ngậm nước hydrous ferric oxide (HFO), điều này đóng vai trò quan trọng trong việc nâng cao hiệu quả xử lý Sb [5, 8]. Sau quá trình keo tụ, các bông keo có kích thước nhỏ khó loại bỏ hoàn toàn bằng quá trình lắng dẫn đến hiệu quả xử lý Sb chưa đạt được yêu cầu của nhà máy. Màng lọc MF có kích thước phù hợp để loại bỏ các bông keo kích thước nhỏ là cần thiết với mục tiêu nâng cao hiệu quả xử lý Sb, đạt yêu cầu tiếp nhận nước thải nhà máy sợi của hệ thống xử lý nước thải tập trung khu công nghiệp.

Do đó, trong nghiên cứu này đã thực hiện lựa chọn phương pháp keo tụ bằng các chất keo tụ gốc sắt kết hợp với màng lọc MF để loại bỏ Sb trong nước thải nhà máy sợi nhân tạo. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố bao gồm loại chất keo tụ, pH, lượng chất keo tụ và nồng độ Sb ban đầu, đồng thời, xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ Sb, lựa chọn kích thước màng lọc MF. Từ đó, nghiên cứu lựa chọn chất keo tụ thích hợp cũng như xác định các điều kiện phù hợp để nâng cao hiệu quả xử lý Sb, đạt yêu cầu xử lý Sb trong nước thải của nhà máy sợi nhân tạo.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Mẫu nghiên cứu và hóa chất

Nước thải nhà máy sợi nhân tạo sau khi xử lý sơ bộ bằng phương pháp tuyển nổi nhằm loại bỏ tạp chất trong nước trước khi đưa về hệ thống xử lý nước thải tập trung của Khu công nghiệp. Tuy nhiên, nồng độ kim loại Sb trong nước thải còn cao, chưa đạt yêu cầu tiếp nhận của nhà máy xử lý nước thải tập trung. Do đó, yêu cầu đặt ra là cần thay đổi phương pháp xử lý để gia tăng hiệu quả loại bỏ Sb, nhà máy đưa ra yêu cầu cần thực hiện loại bỏ ít nhất 80% nồng độ Sb trong nước thải ban đầu.

Mẫu nước thải từ nhà máy sợi nhân tạo được lấy mẫu và phân tích nồng độ Sb đầu vào trước khi xử lý bằng phương pháp keo tụ. Kết quả nước thải nhà máy sợi nhân tạo ban đầu có nồng độ Sb như sau:

Bảng 1. Kết quả phân tích nồng độ Sb trước khi xử lý keo tụ

Chỉ tiêu phân tích	Phương pháp	Thiết bị	Kết quả (mg/L)			
			M1	M2	M3	Trung bình
Tổng Antimony (Sb)	SOP_N71:2018 (Ref: TCVN 6626:2000) Dung dịch chuẩn: 1000 mg Sb/L	AAS (Căn chỉnh: 07 – 2020)	6,62	7,21	6,54	6,79

Hóa chất được sử dụng để thực hiện quá trình keo tụ nước thải nhà máy sợi gồm có poly ferric sulfate (PFS), ferrous chloride (FC) và ferrous sulfate (FeSO_4). Các thông số xác định đặc trưng của hóa chất được nhà sản xuất Guangzhou Zhangdi IMP & EXP cung cấp trong Bảng 2.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phân tích Sb

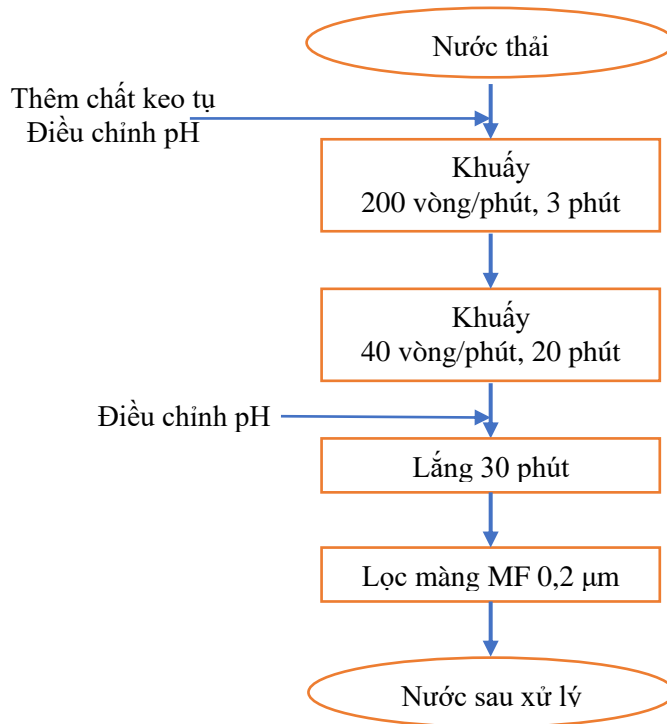
Nồng độ Sb trong mẫu nước được xác định bằng thiết bị AAS theo phương pháp SOP_N71:2018 (Ref: TCVN 6626:2000).

Bảng 2. Các thông số đặc trưng hóa chất keo tụ gốc sắt

Đặc tính	Giá trị		
	PFS	FC	FeSO ₄ .7H ₂ O
Độ tinh khiết (%)	-	98	98,2
Hàm lượng sắt (%)	21,06	-	-
Fe ²⁺ (%)	0,05	-	-
Chì (Pb), mg/kg	0,0003	0,0003	0,0003
Arsen (As), mg/kg	0,0002	0,0002	0,0002
Mangan (Mn), %	-	0,12	0,13
Cadmium (Cd), mg/kg	-	0,0003	0,0003
pH (dung dịch 1%)	2,2	-	-

2.2.2. Quy trình thí nghiệm

Khảo sát được tiến hành theo sơ đồ sau:



Hình 1. Quy trình nghiên cứu xử lý Sb trong nước thải nhà máy sợi

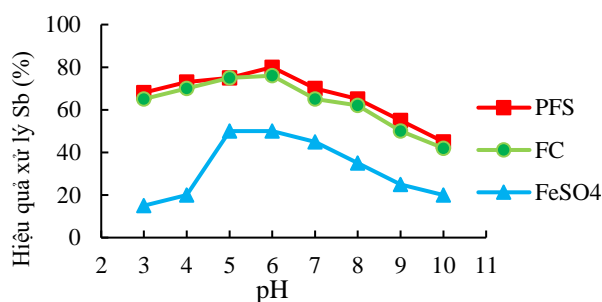
Mẫu nước thải được keo tụ bằng các chất keo tụ gốc sắt gồm PFS, FC, và FeSO₄. Quá trình diễn ra ở nhiệt độ phòng. Các thí nghiệm keo tụ được diễn ra theo trình tự: khuấy nhanh với tốc độ 200 vòng/phút trong 3 phút và khuấy chậm ở tốc độ 40 vòng/phút trong 20 phút, sau đó, nước thải được lắng trong 30 phút. Nước sau lắng được lọc qua màng lọc MF có kích thước phù hợp được lựa chọn là 0,2 μm. pH được điều chỉnh bằng 0,1 M HCl và 0,1 M NaOH. Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần và lấy giá trị trung bình.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát quá trình keo tụ

3.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

pH được khảo sát trong khoảng giá trị 3-10 do khi sử dụng các chất keo tụ gốc sắt thì vùng pH tối ưu khá rộng trong khoảng từ 5-9. Đối với nước thải nhà máy sợi thì kết quả cho thấy pH phù hợp dao động trong khoảng từ 5-7, ở các giá trị pH thấp hơn và cao hơn thì hiệu quả xử lý Sb đều giảm đáng kể. Cụ thể là với chất keo tụ PFS có hiệu quả xử lý Sb cao nhất tại pH 6, còn với chất keo tụ là FC và FeSO₄ thì hiệu quả xử lý trong khoảng pH 5-6 là cao nhất và dao động không đáng kể trong khoảng này. Do đó, giá trị pH 6 được lựa chọn để thực hiện các khảo sát tiếp theo.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý Sb trong nước thải nhà máy sợi

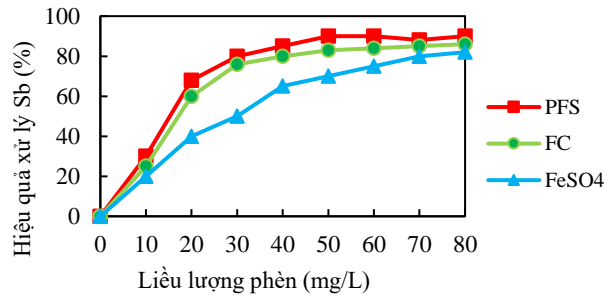
Dạng tồn tại của Sb trong nước bị ảnh hưởng bởi pH và thế oxy hóa khử. Đối với giá trị pH từ 5 đến 10, hai dạng vô cơ chiếm ưu thế của Sb trong nước thải bị ô nhiễm là Sb(V) tồn tại dưới dạng [Sb(OH)₆]⁻ và Sb(III) tồn tại dưới dạng Sb(OH)₃, sự hấp phụ Sb(V) còn phụ thuộc vào khả năng vào sự cạnh tranh về vị trí hấp phụ giữa các ion hydroxyl. pH không chỉ ảnh hưởng đến dạng tồn tại của ion antimon trong nước, mà còn quyết định điện tích bề mặt của vật liệu hấp phụ. Vì vậy, giá trị pH là một trong những yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ [8].

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của loại chất keo tụ và liều lượng chất keo tụ

Liều lượng chất keo tụ được khảo sát trong khoảng 0-80 mg/L. Với cùng nồng độ cho thấy FeSO₄ có hiệu quả xử lý thấp nhất và PFS có hiệu quả xử lý cao nhất. Cụ thể với PFS có hiệu quả xử lý thay đổi không đáng kể khi liều lượng phen từ 50-80 mg/L. Do đó, chất keo tụ được lựa chọn là PFS, và liều lượng chất keo tụ phù hợp khi xử lý Sb bằng PFS được lựa chọn tại giá trị 50 mg/L, tại giá trị liều lượng chất keo tụ này của PFS có hiệu quả xử lý Sb cao nhất đạt 90%.

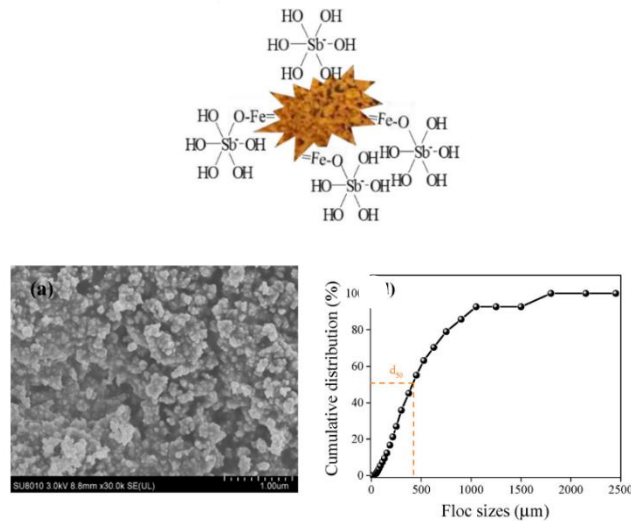
Trong quá trình xử lý, các bông keo HFO có hoạt tính cao và được hình thành ngay khi thực hiện quá trình keo tụ với các chất keo tụ có gốc sắt, tuy nhiên bông keo này không ổn định và nó dễ bị chuyển sang dạng hydroxit sắt có hoạt tính thấp hơn. Mặt khác, chất keo tụ PFS có công thức phân tử là (Fe₂(OH)_n(SO₄)_{3-n/2})_m, công thức này có độ phức tạp hơn nhiều so với FC (FeCl₃) và FeSO₄. Do đó, quá trình thủy phân và polyme hóa các ion sắt trong dung dịch nước của PFS tạo thành các bông keo HFO sẽ có tính ổn định cao hơn và có thể bổ sung hàm lượng hydroxyl tạo điều kiện cho sự liên kết hóa học giữa các bông keo HFO và Sb. Còn trong quá trình keo tụ với FeSO₄, các bông keo được tạo thành bởi sự thủy phân của các ion Fe²⁺ là phức chất đơn phân tử đơn giản nên khả năng hấp phụ của chúng kém hơn so với các bông keo được hình thành do quá trình thủy phân PFS và FC. Ngoài ra, tính điện tương tác giữa các hạt HFO dương và Sb(OH)₆⁻ âm cũng là yếu tố tạo điều kiện thuận lợi cho việc loại

bỏ Sb (V). Như vậy hiệu quả xử lý Sb của PFS cao hơn FC và FeSO₄ là phù hợp và PFS được lựa chọn để nâng cao hiệu quả loại bỏ Sb trong nghiên cứu tiếp theo.



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng phèn đến hiệu quả xử lý Sb trong nước thải nhà máy sợi.

Cơ chế keo tụ xử lý Sb bằng các chất keo tụ gốc sắt tại pH 6 được mô tả như hình sau:



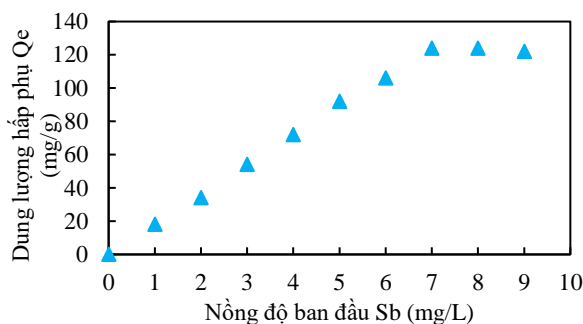
Hình 4. Cấu trúc của bông keo, hình SEM và phân bố kích thước bông keo khi sử dụng chất keo tụ PFS để xử lý Sb [9]

Theo đó, trong quá trình xử lý Sb sẽ diễn ra đồng thời các cơ chế keo tụ - tạo bông, đồng kết tủa và hấp phụ. Và theo nghiên cứu so sánh giữa kết quả SEM khi sử dụng chất keo tụ PFS và PFS/FeSO₄ cho thấy quá trình đồng kết tủa đóng một vai trò quan trọng [9]. Đồng thời, kích thước các bông keo cũng được khảo sát cho thấy đạt giá trị phân bố hạt 50% ở kích thước 413 μm nên sau quá trình lắng thì màng lọc 0,2 μm được lựa chọn đã có thể loại bỏ hầu hết các bông keo.

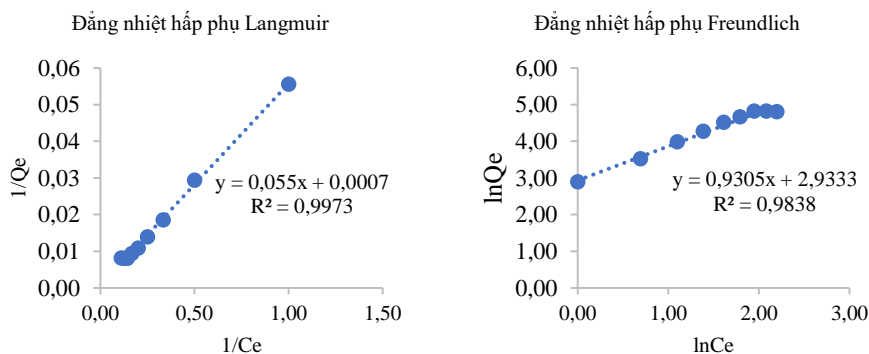
3.2. Khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ

Khi sử dụng phương pháp loại bỏ Sb bằng các chất keo tụ gốc sắt thì có nhiều quá trình có thể diễn ra trong bể phản ứng bao gồm kết tủa, đồng kết tủa và hấp phụ. Trong đó, quá trình kết tủa và đồng kết tủa đã được nghiên cứu, mặt khác quá trình hấp phụ cho thấy sự đóng góp đáng kể đối với hiệu quả loại bỏ Sb [5, 6]. Do đó, việc loại bỏ Sb bằng phương pháp keo tụ là do sự hấp phụ của Sb lên trên các bông keo HFO được hình thành ngay khi keo tụ diễn ra, điều này đã được chứng minh qua kết quả FTIR của một nghiên cứu khác [7].

Do đó, tiếp tục thực hiện khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ diễn ra trong quá trình loại bỏ Sb bằng các chất keo tụ gốc sắt, thu được kết quả như sau:



Hình 5a. Kết quả khảo sát động học hấp phụ Sb



Hình 5b. Xây dựng động học hấp phụ theo Langmuir và Freundlich

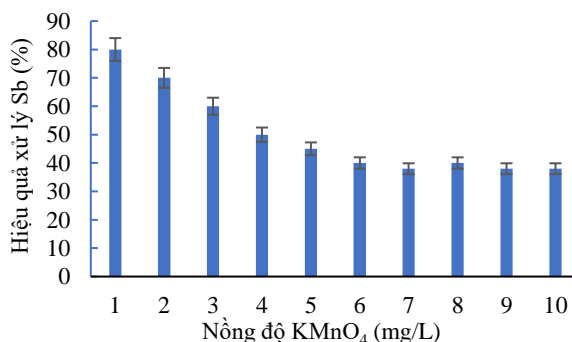
Bảng 3. Các thông số mô hình động học hấp phụ

Thông số	Langmuir	Freunlich
R ²	0,9973	0,9838
K	0,013	18,799

Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy quá trình diễn ra phù hợp mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir với hệ số tương quan R² cao hơn so với Freundlich. Đồng thời, kết quả tính toán các hằng số trình bày trong Bảng 3. Như vậy, nghiên cứu đã xây dựng được phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Sb.

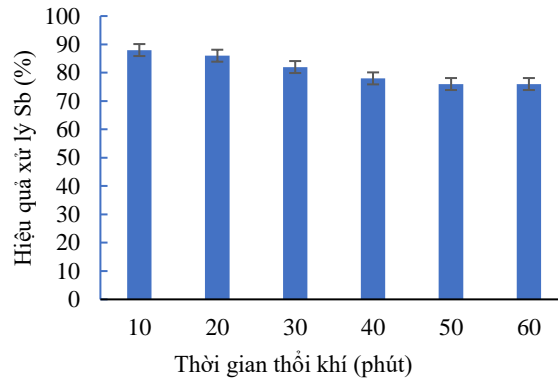
3.3. Khảo sát ảnh hưởng của quá trình oxy hóa

Trong bể phản ứng, có thể có nhiều yếu tố gây ra quá trình oxy hóa chuyển Sb(III) thành Sb(V) ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ Sb. Do đó, nghiên cứu tiếp tục khảo sát ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý của chất oxy hóa là KMnO₄ trong khoảng nồng độ từ 1-10 mg/L và quá trình sục khí với thời gian từ 10-60 phút.



Hình 6a. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ KMnO₄

Hiệu quả xử lý Sb giảm khi nồng độ KMnO_4 trong nước tăng lên, cụ thể thay đổi từ 90% xuống còn 50% khi nồng độ KMnO_4 sử dụng tăng đến 6 mg/L. Sau đó, khi khảo sát tiếp tục tăng nồng độ KMnO_4 từ 6-10 mg/L thì hiệu quả xử lý Sb đạt ổn định. Nguyên nhân là do KMnO_4 là chất oxy hóa mạnh, Sb(III) bị chuyển hóa thành Sb(V) thì khả năng di chuyển và khả năng hấp phụ lên các bông keo bị giảm xuống nhanh chóng ở giai đoạn đầu, sau đó khi đã chuyển hóa hết Sb(III) thành Sb(V) rồi thì chất oxy hóa không còn làm giảm hiệu quả hấp phụ ion này lên các bông keo nữa.



Hình 6b. Kết quả ảnh hưởng của thời gian thổi khí

Hiệu quả xử lý Sb giảm khi gia tăng thời gian thổi khí, cụ thể là nếu thổi khí trong thời gian 60 phút thì hiệu quả xử lý giảm từ 90% xuống còn 76%. Ngoài việc gây cản trở do quá trình oxy hóa thì thổi khí cũng làm phá vỡ bông keo và ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý Sb.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của màng lọc MF

Hiệu quả xử lý Sb sau khi lắng và sau quá trình lọc bằng màng MF được so sánh cho thấy hiệu quả tăng đáng kể từ 85% đến 90% khi có sử dụng màng lọc. Như vậy, quá trình lọc đóng vai trò quan trọng trong việc hỗ trợ nâng cao hiệu suất của quá trình. Kích thước màng lọc được lựa chọn cố định là 0,2 μm qua tham khảo kích thước phù hợp để loại bỏ các bông keo gốc sắt [8]. Các bông keo này đã hấp phụ lượng đáng kể các ion Sb trên bề mặt và bị loại bỏ qua quá trình lắng, tuy nhiên vẫn còn một số bông keo kích thước nhỏ không được loại bỏ hoàn toàn khi lắng, quá trình lọc màng MF đã giải quyết triệt để vấn đề này nhằm nâng cao hiệu quả xử lý Sb.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã xác định được phương pháp đơn giản, kinh tế và hiệu quả để loại bỏ Sb trong nước thải nhà máy sợi nhân tạo. Phương pháp keo tụ sử dụng chất keo tụ PFS kết hợp với màng lọc MF cho hiệu quả xử lý 90%, đạt yêu cầu xử lý sơ bộ của nhà máy sợi trước khi đưa về nhà máy xử lý nước thải tập trung. Nghiên cứu cũng đã xác định được các điều kiện phù hợp pH 6, liều lượng phèn 50 mg/L và xây dựng đẳng nhiệt hấp phụ theo Langmuir, khảo sát ảnh hưởng của quá trình oxy hóa, so sánh hiệu quả khi có sử dụng màng lọc MF. Từ đó, nghiên cứu đề xuất vận hành thử nghiệm ở quy mô công nghiệp để có thể áp dụng thực tế tại nhà máy sợi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Filella M., Belzile N., Chen Y.W. - Antimony in the environment: A review focused on natural waters: II. Relevant solution chemistry, *Earth-Science Reviews* **59** (1-4) (2002) 265-285.

2. WHO - Guidelines for Drinking-water Quality (2004).
3. Dự thảo QCVN 40:2021/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật môi trường quốc gia về nước thải công nghiệp.
4. Kang M., Kamei T., Magara Y. - Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal, *Water Research* **37** (17) (2003) 4171-4179.
5. Guo W., Fu Z., Wang H., Liu S., Wu F., Giesy J.P. - Removal of antimonate (Sb(V)) and antimonite (Sb(III)) from aqueous solutions by coagulation-flocculation-sedimentation (CFS): Dependence on influencing factors and insights into removal mechanisms, *Science of the Total Environment* **644** (2018) 1277-1285.
6. Inam M.A., Khan R., Yeom I.T., Buller A.S., Akram M., Inam M.W. - Optimization of antimony removal by coagulation-flocculation-sedimentation process using response surface methodology, *Processes* **9** (2021) 117.
7. Cheng K., Wang H., Li J. & Li F. - An effective method to remove antimony in water by using iron-based coagulants, *Water* **12** (2020) 66.
8. Deng R.J., Jin C.S., Ren B.Z., Hou B.L., Hursthouse A.S. - The potential for the treatment of antimony-containing wastewater by iron-based adsorbents, *Water* **9** (10) (2017) 794.
9. Liu Y., Lou Z., Yang K., Wang Z., Zhou C., Li Y., Cao Z., Xu X. - Coagulation removal of Sb(V) from textile wastewater matrix with enhanced strategy: Comparison study and mechanism analysis, *Chemosphere* **237** (2019) 124494.

ABSTRACT

RESEARCH TO IMPROVE THE EFFICIENCY OF ANTIMONY TREATMENT IN FIBER WASTEWATER

Tran Thi Ngoc Mai, Tran Thi Thuy Nhan*, Truong Thi Dieu Hien
Ho Chi Minh City University of Food Industry
*Email: nhanttn@hufi.edu.vn

In this study, antimony (Sb) in textile wastewater was treated by using iron-based coagulants combined with MF membranes to replace the current floatation processing and improve the removal effectiveness of Sb. Influencing factors including type of coagulant, pH, dose of coagulant, Sb concentration have been investigated and the appropriate MF filter size was selected. The results showed that poly ferric sulfate (PFS) had the highest Sb removal efficiency among many iron-based coagulants. Suitable conditions are pH 6, dose of PFS at 50 mg/L and using a 0.2 μm MF filter, the removal efficiency of Sb reached 90%. The process mechanism has been described and the removal capacity of Sb fitted the Langmuir adsorption isotherm well. In summary, the results proved that flocculation by PFS combined with MF membranes is an effective and simple method to remove Sb in textile wastewater treatment process to match with wastewater receiving requirements of centralized wastewater treatment plants.

Keywords: Antimony, coagulant, poly ferric sulfate, MF membrane, adsorption isotherm.