

Nghiên cứu tối ưu hóa điều kiện xử lý phenol trong nước thải phòng thí nghiệm bằng phương pháp oxy hóa nâng cao

Nguyễn Văn Dưỡng*, Nguyễn Thị Thanh Hương

Trường Đại học Y Dược Hải Phòng

*Tác giả liên hệ

Nguyễn Văn Dưỡng
Trường Đại học Y Dược Hải Phòng
Điện thoại: 0912364936
Email: duongnv@hpmu.edu.vn

Thông tin bài đăng

Ngày nhận bài: 11/11/2022
Ngày phản biện: 18/11/2022
Ngày duyệt bài: 09/02/2023

TÓM TẮT

Đặt vấn đề: Các chất hữu cơ độc hại như phenol thường rất bền, khó bị oxy hóa bởi các tác nhân oxy hóa thông thường. Việc tìm ra tác nhân oxy hóa mạnh, có thể oxy hóa các chất hữu cơ bền, độc hại thành CO₂ và H₂O là những chất không gây ô nhiễm là cần thiết. **Mục tiêu, đối tượng, phương pháp nghiên cứu:** Đề tài được thực hiện nhằm tối ưu hóa các điều kiện của phương pháp oxy hóa nâng cao ứng dụng xử lý phenol trong nước thải bằng các phương pháp hóa học thực nghiệm. **Kết quả nghiên cứu:** Độ chuyển hóa phenol tăng lên theo thời gian, với thời gian t = 180 phút thì phenol hầu như bị chuyển hóa hoàn toàn ($\alpha = 98,57\%$). Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý COD tốt nhất tại các điều kiện: pH = 11, [Co²⁺]₀ ≥ 10⁻³mol/l; [H₄L]₀: [Co²⁺]₀ = 1; [H₂O₂]₀ ≥ 10⁻²M, t ≥ 180 phút. **Kết luận:** Đã xác định được các điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý phenol bằng H₂O₂ dưới tác dụng xúc tác của phức Co (II) – Axit xitric: pH = 11, [Co²⁺]₀ ≥ 10⁻³ mol/l; [H₄L]₀: [Co²⁺]₀ = 1; [H₂O₂]₀ ≥ 10⁻²M, t ≥ 180 phút. Tại các điều kiện tối ưu và sau 180 phút, phenol gần như bị chuyển hóa hoàn toàn ($\alpha = 98,57\%$), chứng tỏ phức xúc tác tạo bởi Co²⁺ và H₄L có hoạt tính rất mạnh, mẫu nước thải chứa phenol sau xử lý đạt QCVN 08-MT:2015/BTNMT.

Từ khóa: oxy hóa nâng cao, chất hữu cơ độc hại, phenol

Research on optimization of phenol treatment conditions in laboratory wastewater by advanced oxidation method

ABSTRACT. Introduction: Toxic organic substances such as phenol are usually very stable, and difficult to oxidize by common oxidizing agents. Finding a strong oxidizing agent that can oxidize stable and toxic organic substances into CO₂ and H₂O which are non-polluting substances is necessary. **Aims, Subjects, and Methods:** The study was carried to optimize the conditions of the advanced oxidation method for phenol treatment in wastewater by experimental chemical methods. **Results:** Phenol conversion increased over time, with time t = 180 minutes, phenol was almost completely converted ($\alpha = 98.57\%$). The best phenol removal efficiency under the following conditions: pH = 11, [Co²⁺]₀ ≥ 10⁻³mol/l; [H₄L]₀: [Co²⁺]₀ = 1; [H₂O₂]₀ ≥ 10⁻²M, t = 180 min. **Conclusion:** The optimal conditions in the process of treating phenol with H₂O₂ under the catalytic effect of Co(II) – citric acid complex were pH = 11, [Co²⁺]₀ ≥ 10⁻³ mol/l; [H₄L]₀: [Co²⁺]₀ = 1; [H₂O₂]₀ ≥ 10⁻²M, t ≥ 180 min. At optimal conditions

and after 180 minutes, phenol is almost completely converted (= 98.57%), showing that the catalytic complex formed by Co^{2+} and H_4L has very strong activity, the wastewater sample contains phenol after treatment. Management meets the criteria of QCVN 08- MT:2015/BTNMT.

Keywords: Advanced oxidation, toxic organic matter, phenol

ĐẶT VẤN ĐỀ

Các chất hữu cơ độc hại như phenol thường rất bền, khó bị oxy hóa bởi các tác nhân oxy hóa thông thường. Tại phòng thí nghiệm bộ môn Hóa học – Đại Học Y Dược Hải Phòng có sử dụng lượng lớn phenol trong các bài thí nghiệm, nếu lượng phenol dư thừa, không được xử lý triệt để sẽ gây ô nhiễm nguồn nước Chính vì vậy, việc tìm ra tác nhân oxy hóa mạnh, có thể oxy hóa các chất hữu cơ bền, độc hại thành CO_2 và H_2O là những chất không gây ô nhiễm là việc làm cần thiết, vì vậy tôi chọn nghiên cứu đề tài “Nghiên cứu xử lý phenol trong nước thải bằng phương pháp oxy hóa nâng cao tại phòng thí nghiệm Hóa Học – ĐHY Dược Hải Phòng năm 2022” với mục tiêu tối ưu hóa các điều kiện của phương pháp oxy hóa nâng cao ứng dụng xử lý phenol trong nước thải tại phòng thí nghiệm.

ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP

Đối tượng nghiên cứu

Nước thải chứa phenol phát sinh tại phòng thí nghiệm Hóa học – Đại Học Y Dược Hải Phòng.

Các mẫu nước thải chứa phenol trước và sau khi xử lý đều được phân tích để xác định nồng độ phenol bằng phương pháp kalidicromat, nghĩa là oxy hóa lượng phenol trong nước thải bằng chất oxy hóa mạnh là $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sự biến đổi màu của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tương ứng với sự mất đi của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dùng để oxy hóa hết phenol, từ đó tính được nồng độ phenol có trong mẫu nước thải.

Lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dùng để oxy hóa hết phenol được tính tương đương với một lượng oxy

cần thiết để oxy hóa hết phenol, lượng oxy này được biểu diễn thông qua chỉ số COD. Chính vì vậy có thể đánh giá hiệu quả xử lý phenol thông qua chỉ số COD (Chemical Oxygen Demand) là lượng oxy cần thiết để oxy hóa hoàn toàn các chất hữu cơ thành CO_2 và H_2O .

Phương pháp nghiên cứu:

Hoà tan 50 ml dung dịch phenol (1,25g/lit, ứng với COD ban đầu 2978 mg/l) với một lượng xúc tác (Co^{2+} và H_4L) đã được tính toán trong bình 3 cổ đáy tròn nối với ống sinh hàn thẳng và đặt trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng rồi từ từ cho dung dịch H_2O_2 30%. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, lấy sản phẩm đi phân tích.

Khi tiến hành xử lý mẫu thực, các mẫu nước thải chứa phenol đem xử lý đều được tiến hành tuần tự theo các bước như ở phía trên nhưng tại các điều kiện tối ưu (pH, nồng độ Co^{2+} , nồng độ axit xitric (H_4L), nồng độ H_2O_2 và thời gian) đã tìm được trong quá trình khảo sát.

Phương pháp xác định độ chuyển hóa của phenol:

Hệ xúc tác (Co^{2+} và H_4L) được để hoạt hoá H_2O_2 trong xử lý phenol với các điều kiện: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{H}_4\text{L}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2.10^{-2}\text{M}$, $[\text{C}_{\text{phenol}}]_0 = 1,25\text{g/l}$. Độ chuyển hóa phenol theo thời gian được xác định bằng máy sắc ký khí IGC – 120 FB, Shimadzu C – R3A và phổ hấp thụ electron UV – Vis được đo trên máy HP Agilent 8453.

Độ chuyển hoá phenol theo thời gian được tính theo công thức sau:

$$\alpha = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100\%$$

Trong đó:

C_o là nồng độ phenol trong dung dịch trước

khi phản ứng.

C là nồng độ phenol trong dung dịch sau phản ứng.

Phương pháp xác định độ chuyển hóa của phenol thông qua chỉ số COD

COD là thông số có thể đánh giá mức độ chuyển hóa sâu (khoáng hóa) của phenol thành CO_2 và H_2O . Giá trị COD được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trên máy so màu DR/2010 (HACH - USA) tại bước sóng 620 nm.

KẾT QUẢ

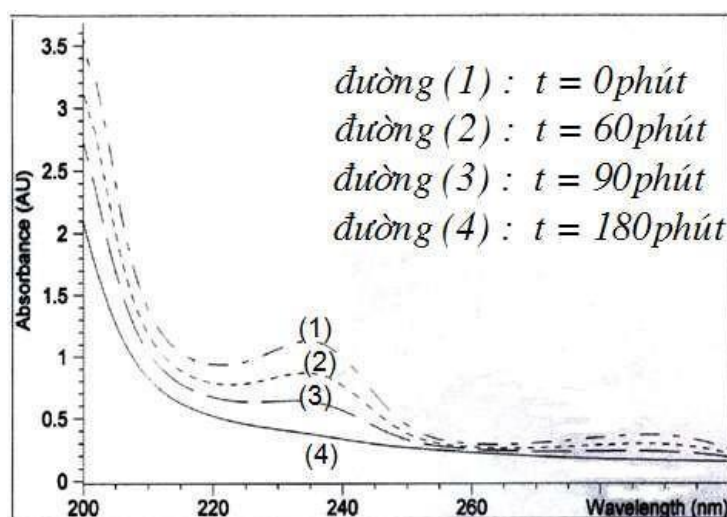
Kết quả khảo sát độ chuyển hóa của phenol theo thời gian

Sử dụng phương pháp xác định độ chuyển hóa của phenol đối với dung dịch phenol chuẩn (1,25g/lit, ứng với COD ban đầu 2978 mg/l), kết quả thu nhận được thể hiện trên bảng 3.1 và hình 3.1.

Bảng 3.1: Độ chuyển hóa phenol theo thời gian

Thời gian (phút)	0	30	60	90	120	150	180
C phenol đầu (g/l)	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
C phenol đầu (g/l)	1,25	0,804	0,422	0,148	0,111	0,072	0,018
α (%)	0	35,66	66,25	88,14	91,16	94,24	98,57

Kết quả trên bảng (3.1) cho thấy, độ chuyển hóa phenol tăng lên theo thời gian, với $t = 180$ phút thì phenol hầu như bị chuyển hóa hoàn toàn ($\alpha = 98,57\%$).



Hình 3.1: Phổ UV của dung dịch phenol sau các khoảng thời gian khác nhau

(1): $t = 0$ phút; (2): $t = 60$ phút; (3): $t = 90$ phút; (4): $t = 180$ phút

Khảo sát sự ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD của phenol

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD với điều kiện: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{H}_4\text{L}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$, $[\text{COD}]_0 = 2987 \text{ mg/l}$, $t = 180$ phút. Kết quả nghiên cứu xử lý COD phụ thuộc vào pH như sau:

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD

pH	8	9	9,5	10	10,5	11	11,5	12	12,5
COD đầu (mg/l)	2987	2987	2987	2987	2987	2987	2987	2987	2987
COD sau (mg/l)	2816	2719	2320	1561	463	215	1290	1963	2045
HS (%)	5,74	8,96	22,32	47,75	84,49	92,81	56,81	34,27	31,55

Khảo sát sự ảnh hưởng của Co^{2+} đến hiệu quả xử lý COD của phenol

Chúng tôi khảo sát sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý COD vào nồng độ Co^{2+} với điều kiện: $[\text{Co}^{2+}]_0: [\text{H}_4\text{L}]_0 = 1$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$, COD đầu = 2987 mg/l, pH = 11, t = 180 phút.

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nồng độ Co^{2+} đến hiệu suất xử lý COD

$[\text{Co}^{2+}]_0, 10^5\text{M}$	1	5	10	50	100	200	300	500
COD đầu (mg/l)	2987	2987	2987	2987	2987	2987	2987	2987
COD sau (mg/l)	2142	2071	1930	1192	215	127	115	84
HS (%)	28,3	30,66	35,38	60,09	92,81	95,75	96,16	97,18

Khảo sát sự ảnh hưởng của tỉ lệ $[\text{H}_4\text{L}]_0: [\text{Co}^{2+}]_0$ đến hiệu quả xử lý COD của phenol

Đặt $\beta [\text{H}_4\text{L}]_0: [\text{Co}^{2+}]_0$. Khảo sát ảnh hưởng của β đến hiệu suất xử lý COD với điều kiện: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-2}\text{M}$, COD đầu = 2978 mg/l, pH = 11, t = 180 phút.

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của β đến hiệu suất xử lý COD

β	0,25	0,5	0,75	1	2	4	6	8
COD đầu (mg/l)	2978	2978	2978	2978	2978	2978	2978	2978
COD sau (mg/l)	1540	933	316	214	533	710	854	918
HS (%)	48,3	68,66	89,38	92,81	82,11	76,15	71,32	69,18

Khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến hiệu quả xử lý COD của phenol

Khảo sát ảnh hưởng của H_2O_2 đến hiệu quả xử lý COD với điều kiện: $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{H}_4\text{L}]_0 = 10^{-3}\text{M}$, pH = 11, COD đầu = 2978 mg/l, t = 180 phút.

Bảng 3.5: Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đối với hiệu quả xử lý COD

$[H_2O_2], 10^3 M$	1	4	8	10	20	40	60	80
COD đầu (mg/l)	2978	2978	2978	2978	2978	2978	2978	2978
COD sau (mg/l)	1808	1172	436	214	174	172	167	165
HS (%)	39,3	60,66	85,36	92,81	94,16	94,21	94,38	94,46

BÀN LUẬN

Trong những nghiên cứu trước đây [1], chúng tôi đã chứng minh phức tạo bởi Co^{2+} - axit citric (H_4L) có hoạt tính rất cao trong việc xúc tác hoạt hóa H_2O_2 tạo thành gốc tự do OH^* . Kết quả trên hình 3.1 cho thấy, khi thời gian phản ứng càng kéo dài thì đỉnh hấp thụ cực đại của phenol ở bước sóng 230nm càng giảm đi. Với thời gian phản ứng 180 phút, đỉnh hấp thụ cực đại đã mất hẳn, chứng tỏ hầu như toàn bộ phenol đã bị chuyển hóa thành các chất khác.

Kết quả khảo sát hiệu suất xử lý COD khi thay đổi pH trong khoảng từ 8-12,5 cho thấy, ở giá trị pH = 11, hiệu quả xử lý là tốt nhất. Theo [1], chúng tôi đã chứng minh được phức đóng vai xúc tác cho phản ứng oxy hoá các cơ chất là phức hai nhân đồng hạch $[Co_2L_2]^{4-}$, phức này được hình thành trong môi trường pH cao do axit H_4L đã phân ly hoàn toàn thành anion L^{4-} . Tại pH thấp H_4L chưa phân ly hoàn toàn thành L^{4-} , trong dung dịch tồn tại chủ yếu các ion: H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} dẫn đến nồng độ phức xúc tác $[Co_2L_2]^{4-}$ thấp. Vì vậy, hiệu suất xử lý COD thấp. Khi pH > 11, một phần phức xúc tác $[Co_2L_2]^{4-}$ bị thủy phân tạo thành dạng hydroxyt kết tủa sẽ làm mất tính đồng thể của hệ.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, khi nồng độ $[Co^{2+}]_0$ tăng từ 10^{-5} đến 10^{-3} mol/l hiệu suất xử lý COD tăng dần và khi nồng độ $[Co^{2+}]_0 \geq 10^{-3}$ mol/l, hiệu suất xử lý COD tăng đến cực đại và gần như không thay đổi, kết quả này có thể được lý giải như sau: Theo

[1], khi $[Co^{2+}]_0$ tăng từ 10^{-5} đến $10^{-3} M$, phức xúc tác được hình thành là phức một nhân có hoạt tính thấp. Khi nồng độ $[Co^{2+}]_0 \geq 10^{-3}$ mol/l bậc phản ứng tính theo Co^{2+} là bậc hai, chứng tỏ phức xúc tác được hình thành là phức hai nhân $[Co_2L_2]^{4-}$ có hoạt tính cao nên hiệu suất xử lý COD cao hơn.

Từ kết quả trên hình (3.5) cho thấy, hiệu suất xử lý COD đạt cực đại khi $\beta = 1$, tức là tỉ lệ $[H_4L]_0 : [Co^{2+}]_0 = 1$. Với pH = 11 thì toàn bộ lượng H_4L có trong dung dịch đã phân ly hoàn toàn thành ion L^{4-} [1] và có thể suy ra

$[L^{4-}]_0 : [Co^{2+}]_0 = 1 : 1$, như vậy $\beta = 1$ chính là điều kiện tối ưu cho sự hình thành phức hai nhân $[Co_2L_2]^{4-}$ có hoạt tính xúc tác cao.

Khi nồng độ $[H_2O_2]_0$ tăng từ $10^{-3} M$ - 10^{-2} mol/l, hiệu suất xử lý COD tăng rất nhanh, lúc này hai phân tử H_2O_2 sẽ đi vào nội cầu của phức xúc tác hai nhân $[Co_2L_2]^{4-}$ để tạo thành phức trung gian hoạt động peroxo $[Co_2L_2(H_2O_2)_2]^{4-}$. Khi $[H_2O_2]_0 > 10^{-2} M$, bậc phản ứng của H_2O_2 bằng 0 nghĩa là phức trung gian hoạt động peroxo $[Co_2L_2(H_2O_2)_2]^{4-}$ đã đạt đến nồng độ bão hòa. Vì vậy, khi nồng độ H_2O_2 tăng nhưng hiệu suất xử lý COD gần như không thay đổi.

KẾT LUẬN

Đã xác định được các điều kiện tối ưu trong quá trình xử lý phenol bằng H_2O_2 dưới tác dụng xúc tác của phức Co (II) – Axit citric: pH = 11, $[Co^{2+}]_0 \geq 10^{-3}$ mol/l; $[H_4L]_0 :$

$[Co^{2+}]_0 = 1$; $[H_2O_2]_0 \geq 10^{-2}M$, $t \geq 180$ phút.
Tại các điều kiện tối ưu và sau 180 phút,
phenol gần như bị chuyển hóa hoàn toàn (α
= 98,57%), chứng tỏ phức xúc tác tạo bởi
 Co^{2+} và H_4L có hoạt tính rất mạnh, mẫu nước
thải chứa phenol sau xử lý đạt QCVN 08-
MT:2015/BTNMT [6].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Dưỡng, Trần Thị Mai, Nguyễn Văn Xuyên, Động học phản ứng oxy hoá indigocarmin bằng H_2O_2 dưới tác dụng xúc tác của phức Co^{2+} - axit Xitric. Tạp Chí Hoá Học, T43, Tr.371 – 374, 2005.
2. Nguyễn Văn Dưỡng, Trần Thị Mai, Nguyễn Văn Xuyên, Nghiên cứu xử lý nước thải sản xuất giấy bằng H_2O_2 dưới tác dụng hoạt hóa của phức Co^{2+} - axit xitric. Hội nghị Khoa học công nghệ môi trường, Đại học Hàng hải Việt Nam 10/2007. Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội - 2007, Tr.25 – 33.
3. Nguyễn Văn Dưỡng (2009). Nghiên cứu tính chất catalaza và peroxidaza của phức tạo bởi Co^{2+} với axit citric), Luận văn thạc sỹ hóa lý, hóa lý thuyết. Trường Đại Học Bách Khoa Hà Nội.
4. Đỗ Xuân Đông, Đặng Tuyết Phương, Nguyễn Hữu Phú (2003), "Xử lý nước thải chứa toluene và dẫn xuất bằng xúc tác zeolit Fe – Mordenit", Hội nghị hoá học toàn quốc lần thứ 4, Tr.111 – 117.
5. Nguyễn Thị Dung, Nguyễn Trường Duy, Nguyễn Văn Khoa, Nguyễn Thị Thanh Cẩm (2001), "Tìm các điều kiện tối ưu cho phản ứng phân huỷ toluene bằng tác nhân Fenton Fe^{2+}/H_2O_2 ", Tạp chí Hoá học, T.39, số 4, Tr.57 – 62.
6. QCVN 08-MT:2015/BTNMT