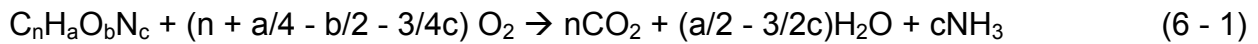


CHƯƠNG 6

NHU CẦU OXY HÓA HỌC

6.1 GIỚI THIỆU CHUNG

Chỉ tiêu COD được dùng để xác định hàm lượng chất hữu cơ có trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp. COD là lượng oxy cần thiết để oxy hóa chất hữu cơ thành CO₂ và H₂O dưới tác dụng của các chất oxy hóa mạnh. Phương trình phản ứng oxy hóa có thể biểu diễn đơn giản như sau:



Trong thực tế hầu như tất cả các chất hữu cơ đều bị oxy hóa dưới tác dụng của các chất oxy hóa mạnh trong môi trường acid. Amino (số oxy hóa -3) sẽ chuyển thành NH₃-N (phương trình 1). Tuy nhiên, nitơ hữu cơ có số oxy hóa cao hơn sẽ chuyển thành nitrate.

Khi phân tích COD, các chất hữu cơ sẽ chuyển thành CO₂ và H₂O, ví dụ cả glucose và lignin đều bị oxy hóa hoàn toàn. Do đó, giá trị COD lớn hơn BOD và có thể COD rất lớn hơn nhiều so với BOD khi mẫu chứa đa phần những chất khó phân hủy sinh học, ví dụ nước thải giấy có COD >> BOD do hàm lượng lignin cao.

Một trong những hạn chế chủ yếu của phân tích COD là không thể xác định phần chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học và không có khả năng phân hủy sinh học. Thêm vào đó phân tích COD không cho biết tốc độ phân hủy sinh học của các chất hữu cơ có trong nước thải dưới điều kiện tự nhiên.

Ưu điểm chính của phân tích chỉ tiêu COD là cho biết kết quả trong một khoảng thời gian ngắn hơn nhiều (3 giờ) so với BOD (5 ngày). Do đó trong nhiều trường hợp, COD được dùng để đánh giá mức độ ô nhiễm chất hữu cơ thay cho BOD. Thường BOD = f x COD, trong đó f là hệ số thực nghiệm.

6.2 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH COD ĐÃ DÙNG

Nhiều chất oxy hóa hóa học đã được dùng để xác định nhu cầu oxy hóa hóa học của nước bị ô nhiễm. Nhiều năm trước đây, dung dịch KMnO₄ được dùng trong phân tích COD. Mức độ oxy hóa do permanganate thay đổi theo những loại hợp chất khác nhau và mức độ oxy hóa thay đổi đáng kể theo nồng độ các tác chất sử dụng.

Giá trị COD xác định bằng phương pháp này luôn luôn nhỏ hơn nhiều so với BOD₅. Điều đó chứng tỏ rằng permanganate không thể oxy hóa hoàn toàn tất cả các chất hữu cơ có trong nước phân tích.

Ceric sulfate, iodate kali, và dichromate kali là những chất oxy hóa đã được dùng trong phân tích COD. Trong đó, dichromate kali là chất oxy hóa thích hợp nhất vì dichromate kali có khả năng oxy hóa hoàn toàn hầu hết các chất hữu cơ thành CO₂ và nước. Vì tất

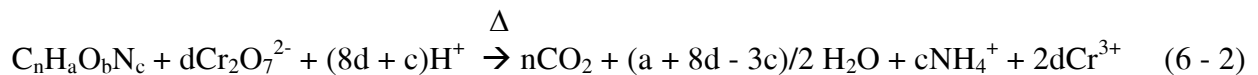
cả các chất oxy hóa đầu dùng với lượng dư nên cần phải xác định lượng còn thừa. Sau khi phản ứng kết thúc để tính toán lượng chất oxy hóa thật sự đã dùng để oxy hóa chất hữu cơ. $K_2Cr_2O_7$ là chất rất dễ xác định bất cứ lượng dư còn lại nào (dù nhỏ) sau phản ứng. Do đó, $K_2Cr_2O_7$ chiếm ưu thế hơn nhiều chất oxy hóa khác.

$K_2Cr_2O_7$ có thể oxy hóa hoàn toàn chất hữu cơ trong môi trường acid mạnh và ở một nhiệt độ xác định. Các chất hữu cơ dễ bay hơi có sẵn trong mẫu hoặc tạo thành trong quá trình phân hủy dễ dàng bị thất thoát nên quá trình ngưng tụ hoàn lưu rất cần thiết.

Một số chất hữu cơ, đặc biệt là các acid béo phân tử lượng thấp, không bị oxy hóa nếu không có chất xúc tác. Ag^+ là tác nhân xúc tác rất hiệu quả được dùng. Các hydrocarbon thơm và pyridine không bị oxy hóa trong điều kiện thí nghiệm.

6.3 PHÂN TÍCH COD BẰNG $K_2Cr_2O_7$

$K_2Cr_2O_7$ là hợp chất tương đối rẻ tiền và có độ tinh khiết cao, sau khi sấy ở nhiệt độ $103^{\circ}C$, có thể dùng để pha dung dịch nồng độ 1N chính xác bằng cách cân và pha loãng trong một thể tích thích hợp. $K_2Cr_2O_7$ là chất oxy hóa mạnh trong môi trường acid mạnh. Phương trình phản ứng tổng quát có thể biểu diễn như sau:



Trong đó

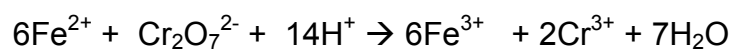
$$d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$$

Phương pháp phân tích mẫu có COD cao

Trong bất kỳ phương pháp xác định COD nào, chất oxy hóa phải còn dư sau phản ứng để đảm bảo các chất hữu cơ bị oxy hóa hoàn toàn.

Do đó phải có một lượng thích hợp chất oxy hóa còn thừa sau phản ứng đối với tất cả các mẫu, từ đó mới xác định được lượng thực sự đã tham gia phản ứng.

Hầu như tất cả các dung dịch của các chất khử đều bị oxy hóa dần dần bởi oxy không kị hòa tan vào dung dịch trừ khi mẫu được bảo quản không tiếp xúc với không khí. Ion Fe^{2+} là tác nhân khử hiệu quả của dichromate. Dung dịch chứa Fe^{2+} được pha từ Ferrous Ammonium Sulfate (FAS) khá tinh khiết và bền vững. Tuy nhiên trong dung dịch, Fe^{2+} bị oxy hóa dần dần bởi O_2 do đó cần phải chuẩn bị lại mỗi khi sử dụng. Phản ứng giữa FAS và $K_2Cr_2O_7$ được biểu diễn như sau:



Mẫu trắng

Cả phân tích COD và BOD được dùng để xác định lượng oxy cần để oxy hóa các chất hữu cơ có trong mẫu. Phép phân tích phải bảo đảm kết quả giá trị COD của mẫu không bị ảnh hưởng của bất kỳ nguồn chất hữu cơ nào khác gây ra. Vì vậy mẫu trắng cần được xác định trong các thí nghiệm COD và BOD.

Chỉ thị

Điện thế oxy hóa khử thay đổi rất nhiều tại điểm dừng của tất cả các phản ứng oxy hóa khử. Những biến đổi này có thể nhận biết dễ dàng bằng điện thế kế. Ngoài ra cũng có thể sử dụng chỉ thị oxy hóa khử để xác định điểm dừng của phản ứng. Ferrouin là một chỉ thị hữu hiệu dùng để nhận biết phản ứng đã kết thúc khi tất cả Fe^{2+} đã bị oxy hóa hoàn toàn. Khi đó màu xanh của Cr^{3+} sinh ra do quá trình khử $Cr_2O_7^{2-}$ chuyển thành màu nâu đỏ.

Tính toán

$$COD = \frac{(V_{\text{mẫu trắng ở } 150} - V_{\text{mẫu đo}}) \times \frac{3}{V_{\text{mẫu trắng ở nhiệt độ phòng}}} \times 0,1 \times 8000}{\text{mL mẫu phân tích}}$$

$$COD = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL mẫu phân tích}}$$

Phương pháp xác định mẫu COD thấp

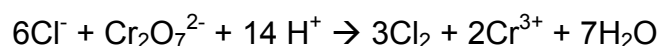
Phương pháp trên đúng với mẫu có COD > 50mg/L. Đối với những mẫu có COD < 50 mg/L cần phải dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ loãng hơn để có thể xác định chính xác hơn lượng $K_2Cr_2O_7$ cho vào và còn thừa sau phản ứng. Điều quan trọng phải chú ý là tỉ lệ thể tích H_2SO_4 đậm đặc: tổng thể tích (mẫu + dd $K_2Cr_2O_7$) = 1:1. Nếu tỉ lệ này nhỏ hơn, năng lượng oxy hóa của dung dịch sẽ giảm đáng kể, trái lại lượng dichomate tiêu tốn cho mẫu trắng sẽ thừa.

Phương pháp làm giảm lượng chất thải độc hại

Giảm thể tích mẫu + tác nhân hóa học sử dụng

Trở ngại của các chất vô cơ

Một số ion vô cơ có thể bị oxy hóa dưới điều kiện thí nghiệm COD và gây sai số thừa rất lớn. Cl^- là một trong những ion gây sai số lớn nhất cho thí nghiệm COD:



Khắc phục bằng cách dùng $HgSO_4$



Nitrit bị oxy hóa thành nitrate cũng gây ra sai số COD. Khắc phục bằng cách thêm sulphamic acid vào dung dịch dichmate.