

XÁC ĐỊNH ĐIỀU KIỆN TỐI ƯU KEO TỤ PHẨM NHUỘM BASIC RED 46 TRONG NƯỚC THẢI BẰNG PAC THEO PHƯƠNG PHÁP QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM

Đào Sỹ Đức

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-Hà Nội

(Bài nhận ngày 01 tháng 09 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 12 tháng 03 năm 2010)

TÓM TẮT: Trong công trình này, PAC đã được sử dụng để loại bỏ phẩm nhuộm Basic Red 46, một loại phẩm nhuộm cation, khỏi nước thải dệt nhuộm. Ảnh hưởng của hàm lượng PAC, pH và thời gian xử lý tới hiệu suất xử lý COD, hiệu suất xử lý màu đã được khảo sát. Bằng phương pháp Quy hoạch thực nghiệm đã chỉ ra điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ tính theo hàm lượng PAC, pH và thời gian tương ứng là 785 mg/L; 12 và 105 phút.

Từ khóa: PAC; Nước thải dệt nhuộm; Phẩm nhuộm cation; Quy hoạch thực nghiệm; Điều kiện tối ưu.

1. MỞ ĐẦU

Ở Việt Nam, dệt nhuộm là một trong những ngành công nghiệp quan trọng trong sự phát triển của nền kinh tế quốc dân [1,2]. Đây là ngành có doanh thu lớn thứ hai, chỉ sau xuất khẩu dầu thô, vì thế được Nhà nước đầu tư và có tốc độ phát triển rất nhanh. Phẩm nhuộm là một trong những thành phần không thể thiếu trong quá trình dệt, tạo màu. Chúng loại phẩm nhuộm được sử dụng rất đa dạng. Phẩm nhuộm cation, chứa nhóm azo được sử dụng khá rộng rãi ở nước ta, đặc biệt là các cơ sở có sản xuất hàng len, sợi [2].

Trong quá trình sản xuất, lượng phẩm nhuộm dư thừa cùng các hóa chất phụ gia chính là nguyên nhân dẫn tới tình trạng ô nhiễm môi trường cực kỳ trầm trọng (đặc biệt là ô nhiễm màu sắc và ô nhiễm chất hữu cơ) ở ngành dệt nhuộm. Sự ô nhiễm sẽ cản trở việc truyền ánh sáng vào trong nước, cản trở quá trình quang hợp; kìm hãm sự phát triển, thậm chí tiêu diệt các loài thủy sinh sống trong các nguồn nước tiếp nhận [2,3,7]. Ô nhiễm môi trường gây ra do công nghiệp dệt nhuộm cũng gây ảnh hưởng nghiêm trọng, trực tiếp tới cuộc sống của con người trong và quanh nhà máy. Giải quyết bài toán môi trường đang là yêu cầu cấp bách ở hầu hết các cơ sở dệt nhuộm.

Để xử lý nước thải chứa phẩm nhuộm cation, người ta có thể sử dụng nhiều kỹ thuật khác nhau; trong đó kỹ thuật hấp phụ cho hiệu quả khá cao nhưng chi phí thường không nhỏ, khó áp dụng; kỹ thuật sinh học có khả năng loại bỏ BOD, SS rất tốt nhưng lại ít hiệu quả

trong mục đích loại bỏ màu vì phẩm nhuộm thường phân hủy sinh học rất chậm, thời gian xử lý thường kéo dài [6,10]. Ngày nay, các kỹ thuật hóa lý, hóa học thường được sử dụng để loại bỏ màu trong nước thải dệt nhuộm. Các kỹ thuật phổ biến được sử dụng gồm có: hấp phụ [2,3], oxi hóa, kết tủa hóa học... Mỗi kỹ thuật xử lý có những ưu điểm, nhược điểm riêng nhưng nhìn chung keo tụ là kỹ thuật được sử dụng khá phổ biến cho mục đích xử lý màu [5].

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của nồng độ chất keo tụ PAC, thời gian keo tụ và pH tới hiệu quả loại bỏ COD và hiệu quả loại bỏ màu đã được nghiên cứu, khảo sát. Dựa trên những kết quả thực nghiệm thu được, điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ đã được xác định bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm với sự hỗ trợ của phần mềm thống kê, mô hình và kế hoạch hóa thực nghiệm, Modde, phiên bản 5.0.

2. THỰC NGHIỆM

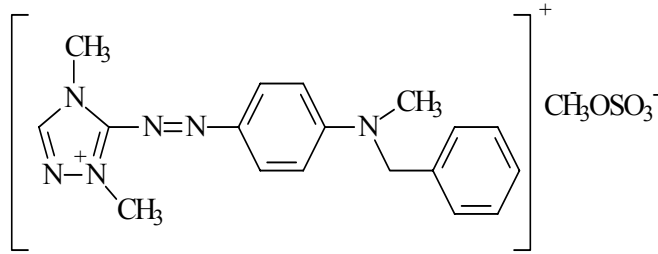
2.1. Hóa chất

Phẩm nhuộm Basic Red 46, BR46 (Cation red X-GRL) sử dụng trong nghiên cứu được cung cấp bởi Công ty Dệt len Mùa Đông (Nguyễn Tuấn, Thanh Xuân, Hà Nội). Hình 1 trình bày cấu trúc phân tử của BR46.

Với mục đích xác định λ_{max} , dung dịch chỉ chứa BR46 đã được sử dụng để ghi phổ UV-Vis ở vùng 300 nm - 800 nm trên thiết bị UV-Vis spectrophotometer (UV-1650 PC, SHIMADZU Co., Nhật Bản), kết quả được trình bày trên *bảng 1*. Giá trị bước sóng hấp thụ

cực đại (529 nm) được sử dụng để xác định

hàm lượng màu.



Hình 1. Cấu trúc phân tử của BR 46 (Cationic Red X-GRL).

Bảng 1. Một số đặc trưng của BR 46

Tên gọi	Basic Red 46
Chung loại	Cationic
Nhóm sulfonic	Không
Nhóm azo	1
λ_{max} (nm)	529
Khoảng pH	2 - 12

Xút, axit sunfuric và các hóa chất sử dụng trong quá trình xác định COD là các hóa chất tinh khiết. Chất keo tụ dùng trong nghiên cứu là PAC công nghiệp.

2.2. Thiết kế thực nghiệm

Ảnh hưởng của ba yếu tố độc lập: hàm lượng PAC (x_1), pH (x_2) và thời gian keo tụ (x_3) tới hai hàm mục tiêu là COD (y_1) và độ màu (y_2); điều kiện tối ưu để vận hành quá

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 \quad (3)$$

Bảng 2. Bảng thiết kế thực nghiệm

Nhân tố	Nhân tố gốc (x)	Biến mã hóa (X)		
		-1	0	+1
Hàm lượng PAC, mg/L	x_1	200	600	1000
pH	x_2	2	7	12
Thời gian, phút	x_3	10	65	120

Ở đây, cần tiến hành 34 thí nghiệm để hồi quy và xác định các hệ số trong phương trình (3): $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{11}, b_{22}, b_{33}$. Ý nghĩa thống kê của các hệ số hồi quy được xác định bằng cách kiểm tra chuẩn Student.

trình keo tụ được xác định bằng phương pháp quy hoạch thực nghiệm. Các biến độc lập được mã hóa theo phương trình (1), xem bảng 2:

$$X_i = \frac{x_i - x_{cp}}{\Delta x_i} \quad (1)$$

Trong đó: x_i là giá trị thực của biến X_i ; x_{cp} là giá trị trung bình của khoảng biến đổi và Δx_i là khoảng thay đổi.

Quan hệ giữa hàm mục tiêu (y) và các nhân tố (x) được mô tả theo phương trình bậc hai, phương trình (2), [8,9,11]:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \left(\sum_{i=1}^n b_{ii} x_i \right)^2 + \sum_{i<j}^n b_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Trong nghiên cứu này, n có giá trị bằng 3 nên phương trình (1) có thể triển khai thành:

Phương trình hồi quy bậc hai được xác định dựa trên kết quả kiểm tra chuẩn Fisher. Mức độ phù hợp của mô hình hồi quy được thể hiện qua giá trị của R^2 . Tất cả các công việc trên cũng như việc xác định điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ được xác định bằng phần mềm Modde 5.0.

2.3. Quy trình thực nghiệm

Quá trình keo tụ

Lấy 100 mL dung dịch mẫu cho vào cốc thủy tinh 250 mL, điều chỉnh pH bằng H_2SO_4 (hoặc NaOH), bổ sung PAC và tiến hành khuấy trên máy khuấy từ trong thời gian nhất định (hàm lượng PAC và thời gian khuấy cũng như pH tiến hành quá trình keo tụ được tiến hành theo Kế hoạch thực nghiệm). Sau khi kết thúc

thời gian khuấy, cho chất trợ keo tụ và tiếp tục khuấy trong khoảng 5 phút. Tiến hành lọc mẫu, phân tích để xác định độ màu, COD.

Các phương pháp phân tích

COD được xác định theo phương pháp tiêu chuẩn [4]. Màu được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng λ_{max} (529 nm), A_{529} .

3.KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả xác định COD và độ màu theo Bảng Kế hoạch thực nghiệm được trình bày trên bảng 3. Dựa trên những kết quả thực nghiệm thu được trên bảng 3, sử dụng phương pháp đáp ứng bề mặt để phân tích thu được các kết quả trình bày trên bảng 4 và bảng 5.

Bảng 3. Kết quả thực nghiệm theo Bảng Kế hoạch thực nghiệm

Nồng độ PAC (mg/L)	pH	Thời gian (phút)	COD (mg/L)	A_{529}	Nồng độ PAC (mg/L)	pH	Thời gian (phút)	COD (mg/L)	A_{529}
200	2	10	501.12	1.13	200	2	10	462.68	1.17
1000	2	10	514.44	0.81	1000	2	10	447.84	0.81
200	12	10	424.24	0.15	200	12	10	370.4	0.13
1000	12	10	409.12	0.11	1000	12	10	389.76	0.13
200	2	120	633.22	1.10	200	2	120	567.2	1.21
1000	2	120	436.64	0.93	1000	2	120	409.12	0.92
200	12	120	385.8	0.18	200	12	120	385.8	0.18
1000	12	120	273.6	0.14	1000	12	120	294.24	0.13
200	7	65	616.44	0.94	200	7	65	564	0.91
1000	7	65	458.48	0.91	1000	7	65	544.64	0.86
600	2	65	447.84	0.97	600	2	65	467.2	0.95
600	12	65	312.32	0.14	600	12	65	331.68	0.18
600	7	10	467.2	0.98	600	7	10	467.2	0.95
600	7	120	525.28	0.96	600	7	120	467.2	0.89
600	7	65	447.84	0.92	600	7	65	505.92	0.86
600	7	65	450.45	0.87	600	7	65	525.28	0.95
600	7	65	486.56	0.9	600	7	65	505.92	0.86

Bảng 4. Các hệ số hồi quy thu được từ thực nghiệm (hàm mục tiêu: COD)

COD	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	489.655	9.36087	3.02e-26	19.3196
PAC	-36.651	6.91789	1.96e-05	14.2776
pH	-65.517	6.91789	1.41e-09	14.2776
Time	-3.79502 ¹	6.91789	0.58836	14.2777
PAC*PAC	54.24	13.365	0.000455	27.5836
pH*pH	-101.89	13.365	7.33e-08	27.5836
Time*Time	-9.93002	13.365	0.464699	27.5836

¹ Những hệ số in nghiêng là hệ số không có ý nghĩa trong phương trình hồi quy.

PAC*pH	9.79124	7.73444	0.217689	15.9629
PAC*Time	-35.0713	7.73444	0.000136	15.9629
pH*Time	-23.3862	7.73443	0.005866	15.9629
N = 34	Q2 =	0.798	Cond. no. =	4.4382
DF = 24	R2 =	0.902	Y-miss =	0
	R2 Adj. =	0.865	RSD =	30.9377
			Conf. lev. =	0.95

Bảng 5. Các hệ số hồi quy thu được từ thực nghiệm (hàm mục tiêu: A₅₂₉)

A ₅₂₉	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	0.902768	0.01296	3.24e-029	0.0267
PAC	-0.0677999	0.00958	2.55e-007	0.0198
pH	-0.4277	0.00958	1.29e-024	0.0198
Time	0.0139	0.00958	0.159551	0.0198
PAC*PAC	-0.00471828	0.01850	0.800854	0.0382
pH*pH	-0.356218	0.01850	4.23e-016	0.0382
Time*Time	0.0362817	0.018450	0.0615497	0.0382
PAC*pH	0.065375	0.01071	2.62e-006	0.0221
PAC*Time	0.011	0.01071	0.31443	0.0221
pH*Time	-0.00862498	0.01071	0.428355	0.0221
N = 34	Q2 =	0.981	Cond. no. =	4.4382
DF = 24	R2 =	0.991	Y-miss =	0
	R2 Adj. =	0.987	RSD =	0.0428
			Conf. lev. =	0.95

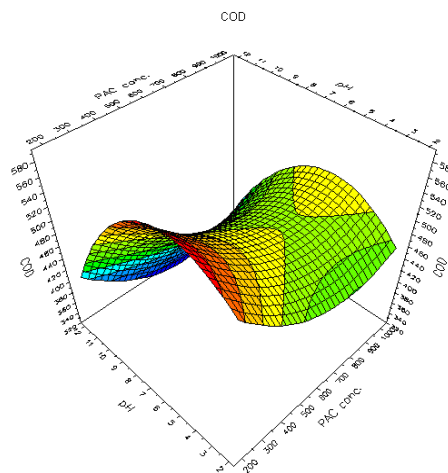
Những kết quả phân tích trên đây cho thấy PAC và pH là hai nhân tố có ảnh hưởng mạnh tới COD (hàm mục tiêu y₁) và cả A₅₂₉ (hàm mục tiêu y₂); thời gian ít ảnh hưởng tới COD và A₅₂₉, xem hình 2 và hình 3.

Từ bảng 4 và bảng 5 có thể viết được phương trình hồi quy, mô tả sự phụ thuộc của y₁, y₂ vào các nhân tố nồng độ PAC (x₁), pH (x₂) và thời gian (time, x₃) như sau:

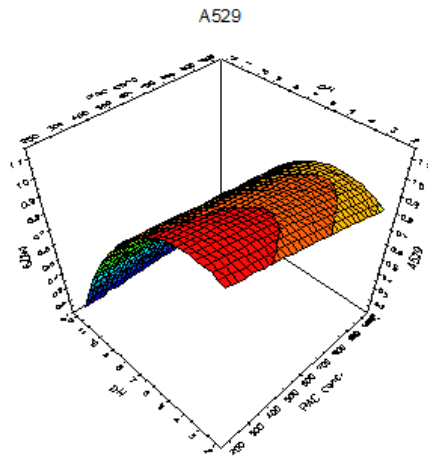
$$y_1 = 489.655 - 36.651x_1 - 65.512x_2 + 54.24x_1^2 - 101.89x_2^2 - 35.0713x_1x_3 - 23.3862x_2x_3$$

$$y_2 = 0.902768 - 0.0677999x_1 - 0.4277x_2 - 0.356218x_2^2 + 0.0362817x_3^2 + 0.065375x_1x_2$$

Hai phương trình hồi quy ở trên phản ánh khá chính xác mô hình thực nghiệm, điều này được khẳng định qua các giá trị độ lệch chuẩn R², và tính tương thích của mô hình Q² (bảng 4 và bảng 5) và hình biểu diễn sự tương quan giữa giá trị COD, A₅₂₉ thu được từ thực nghiệm và thu được từ mô hình tiên đoán (hình 4 và hình 5 tương ứng).



Hình 2. Sự biến thiên của COD theo pH và nồng độ PAC, khi thời gian kéo tụ không đổi

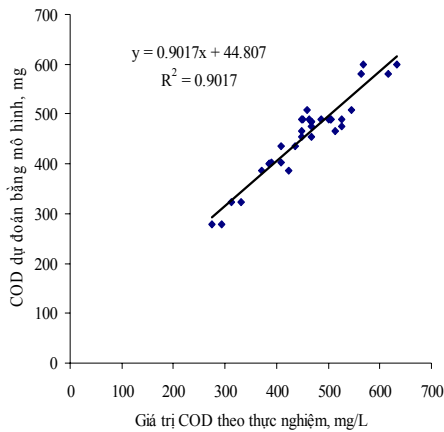


Hình 3. Sự biến thiên của A₅₂₉ theo pH và nồng độ PAC, khi thời gian keo tụ không đổi

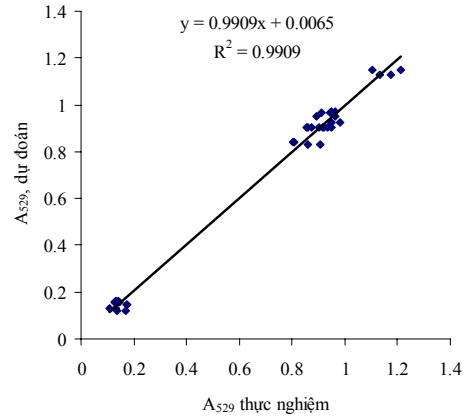
Những kết quả trên bảng 4 và bảng 5; hình 4 và hình 5 cho thấy, mô hình tiên đoán có thể dự đoán giá trị COD và A₅₂₉ với độ chính xác cao, tương ứng là 90.2% và 99.1% ; sự khác biệt giữa những giá trị thu được từ mô hình dự đoán và những giá trị thực nghiệm chỉ có một sự sai khác nhỏ.

Khảo sát điều kiện tối ưu

Dựa trên những số liệu thực nghiệm thu được, với sự hỗ trợ của phần mềm Modde, có thể tìm ra điều kiện tối ưu để tiến hành quá trình keo tụ, loại bỏ phẩm nhuộm cation BR46. Cụ thể, hàm lượng PAC (mg/L), pH và thời gian keo tụ (phút) tương ứng là 785 ; 12 và 105.



Hình 4. Tương quan giữa giá trị COD thực nghiệm và COD dự đoán từ mô hình



Hình 5. Tương quan giữa giá trị độ màu thực nghiệm và độ màu dự đoán từ mô hình

Bảng 6. Điều kiện tối ưu được chỉ ra bằng phương pháp Quy hoạch thực nghiệm

PAC (mg/L)	pH	Thời gian (phút)	COD _{in} (mg/L)	A _{529, in}	COD _{đd} (mg/L)	A _{529, đd}
785	12	105	283	0.146	287	0.143

Ghi chú: in: Thực nghiệm; đd: Dự đoán (từ mô hình).

Ở điều kiện tối ưu trên, giá trị COD và A₅₂₉ có giá trị lần lượt là xấp xỉ 287 mg/L và 0.143. Các giá trị tương ứng thu được khi tiến hành kiểm tra sự phù hợp của mô hình bằng thực nghiệm là 283 mg/L; 0.146 (bảng 6). Kết quả thực nghiệm này cho thấy mô hình dự đoán có độ chính xác khá cao, đảm bảo độ tin cậy. Đây là một công cụ hữu ích trong việc tiên đoán kết quả cũng như tối ưu hóa thực nghiệm.

4.KẾT LUẬN

Phẩm nhuộm BR46 có thể được loại bỏ khỏi nước thải bằng phương pháp keo tụ sử dụng PAC. pH và nồng độ PAC là hai đại lượng có ảnh hưởng mạnh hơn thời gian tới COD và A₅₂₉. Sự khác biệt rất nhỏ giữa những giá trị thu được từ mô hình dự đoán và thực nghiệm cho thấy phương pháp quy hoạch thực nghiệm là một công cụ hữu ích và phù hợp để tối ưu hóa quá trình keo tụ, loại bỏ phẩm nhuộm BR46 khỏi nước thải. Kết quả nghiên cứu chỉ ra điều kiện tối ưu để tiến hành quá trình keo tụ phẩm nhuộm BR46 bằng PAC là 785 mg PAC/L; pH: 12; thời gian keo tụ là 105 phút.

DETERMINING OPTIMIZED CONDITIONS FOR COAGULATION OF BASIC RED 46 DYE IN TEXTILE WASTEWATER BY POLY ALUMINIUM CHLORIDE USING EXPERIMENT PLANNING METHOD

Dao Sy Duc

University of Sciences, VNU-HaNoi

ABSTRACT: *In this study, the coagulation using poly aluminium chloride (PAC) was applied in order to remove Basic Red 46, a cation dye from wastewater. The effects of some key operating parameters such as PAC dose, pH as well as contact time on the COD and color removal were investigated. Response surface methodology (RSM) showed that PAC dose of 785 mg/L; pH of 12; contact time of 105 minutes were optimum conditions for the coagulation of BR46.*

Keywords: *Optimization; Coagulation; Poly aluminium chloride (PAC); Cation dye; Wastewater; RSM*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nguyễn Đắc Vinh, Đào Sỹ Đức, Dương Thạch Quỳnh Hoa, *Nghiên cứu xử lý nước thải chứa phẩm nhuộm cation bằng các phương pháp hấp phụ*. Tạp chí Khoa học ĐHQGHN, T.XXII.,N_o3A AP-2006, trang 237-242, (2006).
- [2]. Nguyễn Đắc Vinh. *Báo cáo tổng kết đề tài Khoa học và Công nghệ: Nghiên cứu đề xuất công nghệ xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải từ Công ty Dệt len mùa Đông*. Sở Khoa học và Công nghệ Hà Nội, (2007).
- [3]. Ahmed, M.N and Ram, R.N., *Removal of basic dye from wastewater using silica as adsorbent*. Environ. Pollut, 77, 79-85, (1992).
- [4]. APHA. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th ed. Washington, DC, (1995).
- [5]. Beulker S., Jekel, M., *Precipitation and coagulation of organic substances and color from industrial wastewater*. Water. Sci. Technol., 28, pp. 193-199, (1993).
- [6]. G. R. Nabi Bidhendi, A. Torabian, H. Ehsami, N. Razmkhah, *Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid*. Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., Vol. 4, No. 1, pp. 29-36, (2007).
- [7]. M. Kashefialast, M. Khosravi, R. Marandi and K. Seyyedi, *Treatment of dye solution containing colored index acid yellow 36 by electrocoagulation using iron electrodes*. Int. J. Environ. Sci. Tech., Vol. 2, pp. 365-371, (2006).
- [8]. Mohamed Tir, Nadji Moulay - Mostefa, *Optimization of oil removal from oily wastewater by electrocoagulation using response surface method*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 158, Issue 1, pp. 107-115, (2008).
- [9]. Qunhui Wang, Hongzhi Ma, Wenlong Xu, Lijuan Gong, Wenyu Zhang, Dexun Zou, *Ethanol production from kitchen garbage using response surface methodology*. Biochemical Engineering Journal 39, pp. 604-610, (2008).
- [10]. Taebi Harandi, A., *Using coagulants in decolorisation of textile wastewater*. Univ. of Tehran, (1986).
- [11]. Zhi-Wen Wang, Xun-Li Liu, *Medium optimization for antifungal active substances production from a newly isolated Paenibacillus sp. Using response surface methodology*. Bioresource Technology, Vol. 99, Issue 17, pp. 8245-8251, (2008).