

XỬ LÝ MÀU THUỐC NHUỘM DƯ TRONG NƯỚC THẢI NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP OZON HÓA

Đến tòa soạn 15 – 7 – 2014

Ngô Hồng Ánh Thu, Vũ Thị Bích Ngọc, Trịnh Lê Hùng

Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

TREATMENTS OF RESIDUAL DYES IN TEXTILE WASTEWATER BY OZONATION METHOD

The effect of ozonation on the decolorization and degradation of two dyes Direct Red 23 and Reactive Blue 19 was studied. Results showed that the ozonation was a very effective method for dye decolorization. Color removal efficiencies greater than 95 % were obtained in all cases. The amount of ozone absorbed by various liquids are different. The effect of ozonation depends on the pH of the solution, the dye concentration and reaction time. Results of decolorization showed that the color is reduced when pH and the reaction times increased. At pH 11, reaction times 90 minutes, the decolorization efficiency of Direct Red 23 and Reactive Blue 19 is 98.31 % and 99.78 %, respectively.

Keywords: ozonation, decolorization, direct red 23, reactive blue 19, dye.

1. MỞ ĐẦU

Nước thải của ngành công nghiệp dệt may là một trong những nguồn thải gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước. Dòng thải này có chứa nồng độ cao các hợp chất hữu cơ, kim loại nặng, có COD cao, nhiệt độ cao, pH cao và độ màu lớn [1], nếu không được xử lý mà thải ra môi trường sẽ gây ảnh

hưởng nghiêm trọng đến hệ sinh thái và con người. Trong nước thải dệt may, phẩm nhuộm là thành phần đặc trưng và khó xử lý nhất, bởi chúng khá bền về mặt hóa học, do đó, cũng khó xử lý bằng các kỹ thuật hóa lý thông thường, và càng khó bị phân hủy bởi vi sinh vật. Vì thế, các phương pháp oxy hóa nâng cao thường được ưu tiên lựa chọn trong quá

trình xử lý màu nước thải dệt nhuộm. Ozon là một trong các chất oxy hóa mạnh, sử dụng nhiều trong xử lý nước ô nhiễm. Ưu điểm của ozon là khả năng tự phân hủy, có thể oxy hóa phẩm nhuộm trong nước thải mà không sinh ra các hợp chất hữu cơ thứ cấp độc hại [1, 2]. Với $\text{pH} < 5$, ozon tồn tại ở dạng O_3 và oxy hóa chọn lọc nối đôi trong phẩm nhuộm. Với $\text{pH} > 8$, ozon phân hủy tạo gốc tự do $^*\text{OH}$ phản ứng không chọn lọc với các chất hữu cơ [3]. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là giá thành

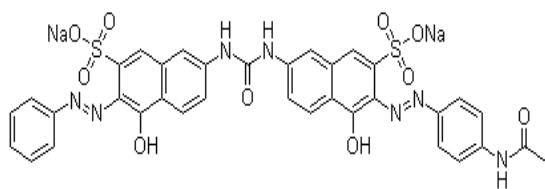
cao và thời gian tồn tại của ozon ngắn, chi phí cho thiết bị tạo ozon cao.

Bài báo này tập trung khảo sát khả năng xử lý màu phẩm nhuộm Direct Red 23 và Reactive Blue 19 bằng phương pháp oxy hóa với tác nhân ozon.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu và hóa chất

Phẩm nhuộm nguyên chất Direct Red 23 và Reactive Blue 19 xuất xứ Trung Quốc, được mua tại công ty Tân Hồng Phát số 296 đường Cầu Am, Vạn Phúc, Hà Đông, Hà Nội.

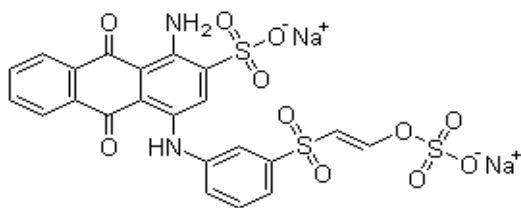


Cấu trúc phân tử của phẩm Direct Red 23

Các hóa chất sử dụng trong quá trình thuộc loại tinh khiết dùng cho phân tích.

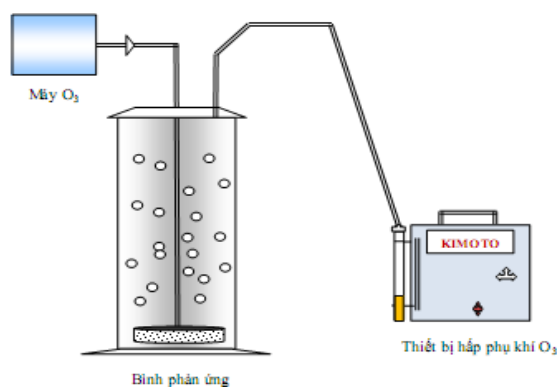
2.2. Quy trình thực nghiệm

Trong mỗi thí nghiệm, lấy 1000 mL mẫu phẩm nhuộm (có nồng độ 500 ppm) đã



Cấu trúc phân tử của phẩm Reactive Blue 19

được chuẩn bị. Khảo sát hiệu quả xử lý màu của quá trình Ozon ở các giá trị pH và thời gian khác nhau. Mô hình thí nghiệm được mô tả như hình sau:



Hình 1. Sơ đồ thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

2.3. Các phương pháp phân tích

Các phép phân tích và xác định độ màu, được tiến hành theo các phương pháp tiêu chuẩn [4]; hàm lượng ozon trong nước được xác định bằng phương pháp indigo [5].

Bảng 1. Giá trị một số thông số ban đầu đối với mẫu phẩm tự pha.

Thông số	Giá trị ban đầu của một số thông số đối với mẫu phẩm tự pha		
	Đơn vị	Direct Red 23	Reactive Blue 19
pH	-	7,51	7,83
TSS	mg/L	13,5	15,1
Độ màu	Pt – Co	4258	4761
COD	mg/L	442	460
BOD ₅	mg/L	30	35

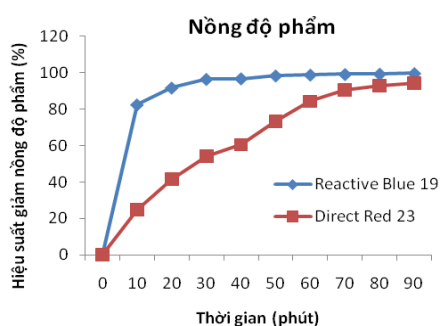
3.1. Đánh giá khả năng xử lý màu phẩm nhuộm của ozon

Thí nghiệm được thực hiện trong bình phản ứng với máy phát ozon, lượng mẫu 1000 mL, nồng độ 500 mg/L, cứ sau 10

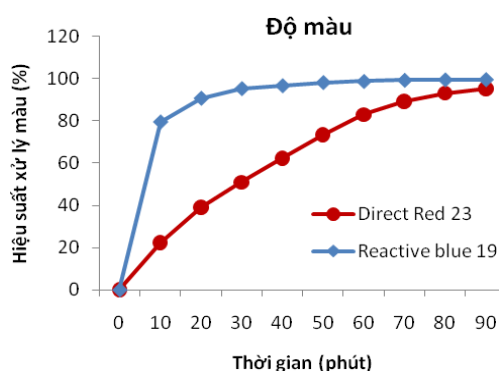
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát khả năng xử lý màu của ozon với hai loại phẩm nhuộm đỏ trực tiếp (Direct Red 23) và xanh hoạt tính (Reactive Blue 19).

phút, độ chuyển hóa của mẫu được xác định một lần theo bước sóng hấp thụ đặc trưng của từng mẫu màu. Thời gian khảo sát là 90 phút.



Hình 2. Hiệu suất giảm nồng độ phẩm theo thời gian



Hình 3. Hiệu suất xử lý màu theo thời gian

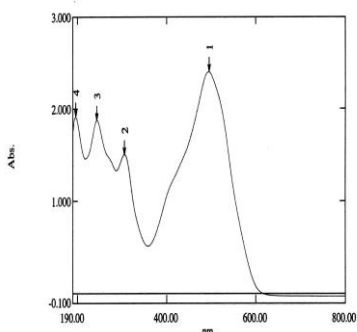
Từ hình 2,3, sau một thời gian xử lý, hai mẫu phẩm Direct Red 23 và Reactive

Blue 19 đều bị mất màu. Điều này khẳng định O_3 là tác nhân có khả năng xử lý

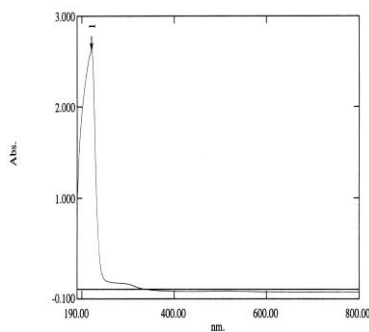
màu của nước thải dệt nhuộm. Có thể giải thích do O_3 là chất có thể oxy hóa tương đối cao (2,07V) có thể oxy hóa từng phần các hợp chất hữu cơ dẫn đến sự hình thành các hợp chất trung gian. Do đó, O_3 đã tấn công các hợp chất

mang màu, bẻ gãy các liên kết đôi trong cấu trúc phân tử – yếu tố tạo ra sự hấp thụ màu của phân tử phẩm nhuộm, phá vỡ cấu trúc của chúng, làm mất màu dung dịch phẩm.

Data Set: 123018 - RawData - C:\Program Files\Shimadzu\UVProbe\Data\5-9-2012\Direct Red 23-lan 2.spc

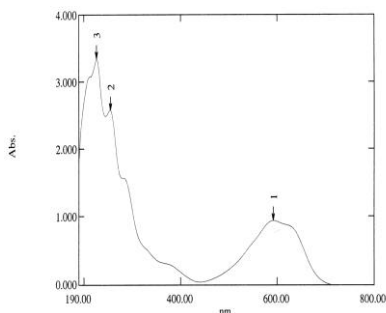


Data Set: 113311 - RawData - C:\Program Files\Shimadzu\UVProbe\Data\5-9-2012\Direct Red 23-sau xu ly.spc

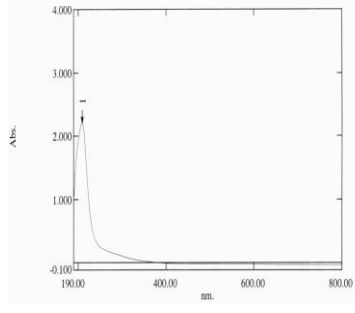


Hình 4. Phổ UV – VIS của phẩm Direct Red 23 trước và sau xử lý bằng ozon

Data Set: 111934 - RawData - C:\Program Files\Shimadzu\UVProbe\Data\5-9-2012\Reactive blue 19.spc



Data Set: 112433 - RawData - C:\Program Files\Shimadzu\UVProbe\Data\5-9-2012\Reactive blue 19-sau xu ly.spc



Hình 5. Phổ UV – VIS của phẩm Reactive Blue 19 trước và sau xử lý bằng ozon

Quá trình xử lý màu đối với hai loại phẩm là khác nhau. Trong khi hiệu quả xử lý màu của phẩm Direct Red 23 tăng dần theo thời gian, thì ở phẩm Reactive Blue 19, ngay trong 10 phút đầu tiên của quá trình, hiệu suất xử lý màu đã rất cao (đạt 87,62%). Để đạt hiệu quả xử lý trên 90% đối với phẩm Reactive Blue 19 chỉ sau 20 phút, còn phẩm Direct Red 23 sau 70 phút. Như vậy, đối với phân tử phẩm nhuộm có cấu trúc hóa học khác

nhau thì quá trình oxy hóa bằng Ozon đối với từng loại phẩm là khác nhau với phẩm Direct Red 23 - cấu trúc phức tạp hơn – ngoài việc cần lượng O_3 nhiều hơn, quá trình oxy hóa đã gặp khó khăn trong việc tấn công trực tiếp bằng O_3 , cần có thêm quá trình oxy hóa gián tiếp bằng gốc $\cdot OH$ nên quá trình oxy hóa diễn ra chậm hơn, thời gian phản ứng kéo dài hơn.

Tuy quá trình oxy hóa để xử lý màu đối với từng loại phẩm có khác nhau, nhưng sau thời gian 90 phút, hiệu quả xử lý màu đều rất cao (Reactive Blue 19 đạt 99,61% - độ màu giảm từ 4761(Pt-Co) xuống còn 19 (Pt-Co) và Direct Red 23 đạt 95,24% - độ màu giảm từ 4258 (Pt-Co) xuống 203 (Pt-Co)). Điều này còn được chứng minh qua việc chụp phổ UV – VIS để đánh giá khả năng hấp thụ màu của dung dịch phẩm đối với mẫu trước và sau xử lý bằng Ozon.

Qua kết quả chụp phổ UV – VIS của hai mẫu phẩm nhuộm Direct Red 23 và Reactive Blue 19 (hình 4 và 5), trên ảnh phổ UV – VIS của cả 2 phẩm trước khi xử lý bằng Ozon đều có các pick đặc trưng cho độ hấp thụ màu cực đại tại bước sóng đặc trưng cho từng loại phẩm nhuộm (do các nhóm mang màu, các liên kết đôi trong cấu trúc hóa học), nhưng sau quá trình xử lý bằng Ozon, tất cả các pick đặc trưng này đều bị mất đi (do đã bị phá vỡ cấu trúc hóa học), chỉ còn lại một pick duy nhất của các hợp chất đơn giản không còn hoặc ít có khả năng hấp thụ màu.

3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý màu đối với mẫu phẩm nhuộm tự pha bằng tác nhân ozon

3.2.1. Nghiên cứu sự tiêu thụ và chuyển hóa ozon trong quá trình ozon

Mục tiêu của việc nghiên cứu này là đánh giá khả năng hấp thụ O_3 của các dạng dung dịch khác nhau. Ozon sau khi sục vào dung dịch nước thải, một phần sẽ tự phân hủy hoặc phản ứng với các chất hữu cơ có trong nước thải tạo thành nhiều sản phẩm trung gian khác nhau,

một phần sẽ thoát ra ngoài chuyển dạng khí.

Để nghiên cứu sự tiêu thụ và chuyển hóa của ozon trong các dung dịch khác nhau, chúng tôi tiến hành xác định gián tiếp thông qua việc xác định hàm lượng ozon cấp vào từ máy phát ozon và lượng ozon thoát ra ngoài sau khi hấp thụ qua dung dịch phẩm, từ đó, xác định lượng ozon đã tiêu thụ trong dung dịch.

Lượng ozon cấp vào từ máy phát được duy trì ổn định, không đổi trong các thí nghiệm. Máy phát ozon đã được chúng tôi xác định có công suất trung bình là 1,72 g/h, với lưu lượng dòng khí là 2 Lít/phút, nồng độ Ozon trung bình máy phát cấp vào trong dung dịch là 14,33 mg/L. Thí nghiệm được bố trí như trong hình 1 với các điều kiện như sau:

- $T_{\text{phản ứng}} = 10$ phút
- $V_{\text{dung dịch}} = 1$ Lít
- $Q_{\text{khí ra từ máy}} = 2$ Lit/phút
- Sử dụng dung dịch phẩm nhuộm tự pha có các thông số ban đầu được trình bày ở bảng 1.

Các thí nghiệm được thực hiện với các dung dịch phẩm nhuộm có nồng độ phẩm khác nhau (100 mg/L và 500 mg/L), nước deion, ở các giá trị pH là 3, 7, 8 và 10.

Kết quả các thí nghiệm xác định hàm lượng Ozon thoát ra khỏi dung dịch sau khi hấp thụ được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Nồng độ Ozon thoát ra ngoài sau 10 phút hấp thụ qua các dung dịch

Lượng ozon thoát ra sau khi hấp thụ qua các dung dịch khác nhau (mg/L)					
pH	Nước deion	Direct Red 23		Reactive Blue 19	
		100 (mg/L)	500 (mg/L)	100 (mg/L)	500 (mg/L)
3	262,47	235,8	212,4	137,9	212,9
7	247,7	226,4	169,5	227,4	171,2
8	237,1	143,2	68,3	144,4	77,3
10	228,27	45,3	3,35	45,8	4,2

Tổng lượng Ozon (trung bình) cấp vào sau 10 phút từ đỉnh theo công thức:

$$\sum O_{3\text{cấp vào}} = C_{O_3} * Q_{\text{khí}} * T_{\text{phản ứng}}$$

Trong đó:

C_{O_3} – nồng độ Ozon trung bình trong 1 Lít khí đầu ra của máy phát Ozon (mg/L)

$Q_{\text{khí}}$ – Lưu lượng khí (Lít/phút)

$T_{\text{phản ứng}}$ – thời gian phản ứng (phút)

Như vậy, trong thí nghiệm này theo tính toán tổng lượng O_3 cấp vào là 286,6 mg (**)

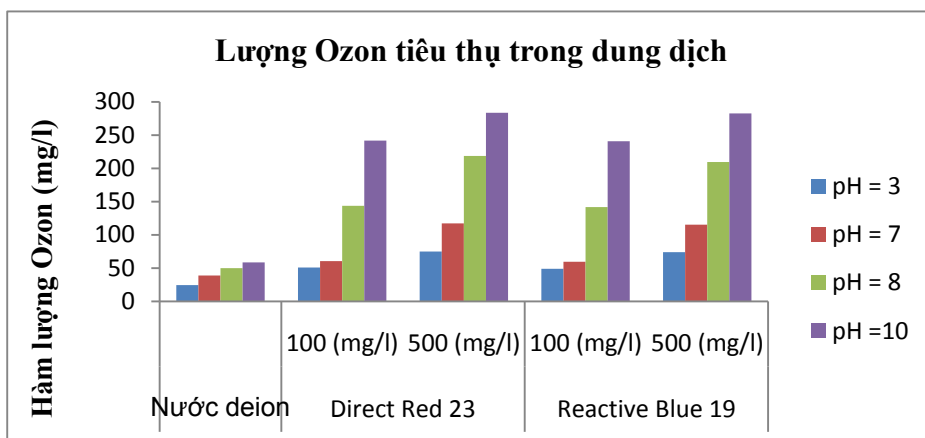
Từ bảng 2 và (**) có thể gián tiếp xác định lượng Ozon đã hấp thụ trong nước deion và các dung dịch phẩm nhuộm sau thời gian phản ứng 10 phút, kết quả thu được thể hiện qua bảng 3 như sau:

Bảng 3. Lượng Ozon tiêu thụ trong các dung dịch khác nhau sau thời gian 10 phút

Lượng ozon tiêu thụ trong dung dịch (mg)					
pH	Nước deion	Direct Red 23		Reactive Blue 19	
		100 (mg/L)	500 (mg/L)	100 (mg/L)	500 (mg/L)
3	24,13	50,8	74,2	48,62	73,62
7	38,9	60,2	117,1	59,23	115,4
8	49,5	143,4	218,3	141,6	209,3
10	58,33	241,3	283,25	240,8	282,4

Kết quả trên được thể hiện qua biểu đồ mô tả ảnh hưởng của pH, loại dung dịch và nồng độ chất ban đầu đến khả năng

hấp thụ Ozon vào trong dung dịch qua hình 6 dưới đây:



Hình 6. Biểu đồ mô tả ảnh hưởng của pH và nồng độ phẩm ban đầu đến khả năng hấp thụ Ozon trong dung dịch.

Từ các kết quả từ thí nghiệm trên, rút ra một số nhận xét sau:

Đối với các loại dung dịch khác nhau thì mức tiêu thụ Ozon khác nhau. Sự hấp thụ Ozon trong dung dịch phẩm Direct Red 23 nhiều hơn so với phẩm Reactive Blue 19 và đều cao hơn rất nhiều so với nước deion. Điều này có thể giải thích: sau khi Ozon được sục vào dung dịch phẩm nhuộm, ngoài việc Ozon tham gia phản ứng với các phân tử phẩm nhuộm, còn có lượng Ozon tiêu tốn cho quá trình tự phân hủy, nên lượng Ozon bị tiêu tốn sẽ nhiều hơn. Còn trong nước deion, lượng Ozon tiêu tốn chỉ do quá trình hòa tan và tự phân hủy mà không có sự tham gia phản ứng với phẩm nhuộm nên lượng Ozon tiêu thụ ít hơn.

- Đối với nước deion, ở điều kiện pH = 3 chỉ xảy ra quá trình tự phân hủy của Ozon nên lượng Ozon tiêu thụ tương đối ít. Khi pH nâng dần từ trung tính (pH = 7), kiềm yếu (pH = 8) và kiềm hơi mạnh (pH = 10) thì lượng Ozon hấp thụ tăng dần và nhiều nhất ở pH = 10 (10,61 mg O₃).

Điều này có thể giải thích: dung dịch kiềm có gốc OH⁻, ngoài quá trình tự phân hủy, còn xảy ra phản ứng giữa Ozon và gốc OH⁻ ($O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^* + O_2^{*-}$) nên tiêu tốn Ozon nhiều hơn. Khi pH càng tăng, gốc OH⁻ càng nhiều thì lượng Ozon tiêu tốn càng tăng.

Cũng xảy ra tương tự như nước deion, ở dung dịch chứa phẩm nhuộm, ngoài các phản ứng trên còn mất thêm lượng Ozon để oxy hóa các phân tử phẩm nhuộm, nên lượng ozon tiêu thụ nhiều hơn. Ở các pH khác nhau, lượng Ozon tiêu thụ là khác nhau, pH càng tăng, lượng tiêu thụ Ozon càng lớn. Lượng O₃ tiêu thụ nhiều nhất ở pH = 10 (cần 241,6 - 283,25 mg O₃ đối với Direct Red 23, cần 240,8 - 282,4 mg O₃ đối với Reactive Blue 19) điều này có thể là trong môi trường pH cao hơn, đã xảy ra các phản ứng tạo gốc *OH [3] làm tăng tốc độ phản ứng, phá vỡ cấu trúc phân tử phẩm nhuộm.

Từ kết quả trên cũng cho thấy, với loại phẩm nhuộm có nồng độ khác nhau thì

sự hấp thụ Ozon vào dung dịch khác nhau. Khi nồng độ phẩm trong dung dịch càng cao, sự hấp thụ Ozon vào dung dịch càng lớn (ví dụ đối với phẩm Direct Red 23: ở pH = 8, với nồng độ phẩm 100 mg/L thì lượng Ozon hấp thụ vào dung dịch là 143,4 mg O₃, còn ở nồng độ phẩm 500 mg/L cần 218,3 mg O₃).

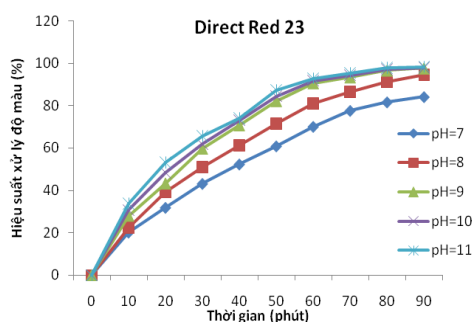
3.2.2. Ảnh hưởng của pH và thời gian đến hiệu quả xử lý màu của phẩm nhuộm trong quá trình oxi hóa bằng tác nhân Ozon.

Từ kết quả thực nghiệm tại mục 3.2.1 ta thấy pH càng cao, khả năng hấp thụ của Ozon vào dung dịch càng tốt và có khả năng tạo ra các phản ứng hình thành gốc *OH làm tăng tốc độ phản ứng. Mặt khác, thông thường nước thải từ các công đoạn nhuộm tại các cơ sở có tính hơi kiềm [4, 5, 7], vì vậy, chúng tôi tiến

hành thí nghiệm trong dải pH từ 7 đến 11.

Đối tượng thí nghiệm là hai loại phẩm nhuộm tự pha: Direct Red 23 và Reactive Blue 19 đều có nồng độ 500 mg/L với các thông số ban đầu như trong bảng 1.

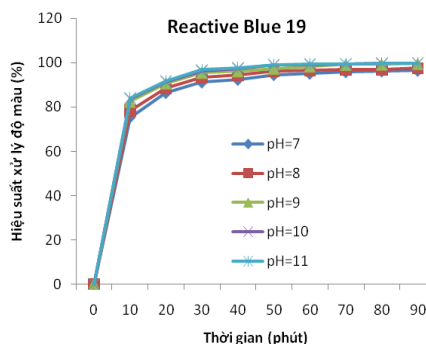
Thí nghiệm được tiến hành bằng cách sục ozon liên tục vào trong dung dịch phẩm nhuộm đã pha sẵn, pH của dung dịch được theo dõi và điều chỉnh (sử dụng dung dịch NaOH 1N) theo các giá trị pH cần nghiên cứu trong suốt quá trình thực nghiệm. Tiến hành thí nghiệm trong vòng 90 phút, cứ sau 10 phút, lấy mẫu 1 lần để xác định độ màu của dung dịch. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH và thời gian đến hiệu quả xử lý màu của quá trình Ozon hóa được trình bày trong các hình sau.



Hình 7. Hiệu suất xử lý độ màu theo thời gian và pH khác nhau của phẩm Direct Red 23

Từ các kết quả phân tích trên, rút ra một số kết luận sau:

- Ở các điều kiện pH khác nhau, quá trình oxy hóa bằng tác nhân Ozon đều làm giảm độ màu của cả hai loại phẩm nhuộm, khi pH càng cao thì hiệu suất xử



Hình 8. Hiệu suất xử lý độ màu theo thời gian và pH khác nhau của phẩm Reactive Blue 19

lý càng tăng. Trong khoảng pH = 7-11, hiệu suất xử lý thấp nhất tại pH = 7, hiệu suất này tăng dần qua pH= 8, 9, 10 và cao nhất ở pH =11 (đạt 97,74 % đối với Direct Red 23 và 98,81 % đối với

Reactive Blue 19). Kết quả này cũng tương ứng với thí nghiệm ở mục 3.2.1.

- Từ các kết quả trên nhận thấy, thời gian phản ứng và loại phẩm nhuộm cũng là các yếu tố quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả xử lý của quá trình oxy hóa bằng tác nhân Ozon. Thời gian phản ứng càng kéo dài thì hiệu suất xử lý càng tăng.

+ Đối với phẩm Direct Red 23, ở pH = 7 và 8, sau thời gian 90 phút phản ứng, tuy hiệu quả xử lý màu khá cao (lần lượt là 84,15 % và 94,52 %) nhưng độ màu của dung dịch còn 683 (Pt-Co) và 236 (Pt-Co) - chưa đạt giới hạn cho phép của quy chuẩn (QCVN 13:2009/BTNMT, cột B = 150(Pt-Co)). Nhưng khi pH = 9, 10 và 11, thời gian phản ứng chỉ cần 80 phút, độ màu của dung dịch phẩm nhuộm đã nằm trong giới hạn cho phép (lần lượt là 148, 123 và 93 (Pt-Co)).

+ Đối với phẩm Reactive Blue 19, sau thời gian 90 phút phản ứng chỉ có độ màu ở pH = 7 vẫn chưa đạt giới hạn cho phép. Khi pH = 8 thì sau 80 phút, đến pH = 9, 10 và 11 chỉ cần 60 phút phản ứng, độ màu của dung dịch phẩm nhuộm đã nằm trong giới hạn cho phép của quy chuẩn (QCVN 13:2009/BTNMT, cột B = 150 Pt-Co). Như vậy, có thể kết luận rằng: pH = 11 cho hiệu quả xử lý màu của quá trình Ozon cao nhất.

Tuy nhiên, do cùng đến một mốc thời gian (80 phút đối với Direct Red 23 và 60 phút đối với Reactive Blue 19) thì độ màu ở pH = 9, 10 và 11 đều đạt tiêu

chuẩn cho phép); vì vậy, khi ứng dụng trong thực tế, để giảm chi phí và dễ tiến hành thực nghiệm hơn, chúng tôi chọn pH = 9 để thực hiện phản ứng. Thời gian càng dài, hiệu quả xử lý càng tăng, thời gian xử lý cho phẩm Reactive Blue 19 là 60 phút, với phẩm Direct Red 23 là 80 phút thì độ màu của dung dịch sau xử lý đạt tiêu chuẩn cho phép.

4. KẾT LUẬN

Ozon có khả năng phản ứng phá vỡ cấu trúc của các hợp chất màu có trong nước thải dệt nhuộm dẫn đến làm mất màu của chúng. Quá trình Ozon đã xử lý được màu của hai loại phẩm nhuộm Direct Red 23 và Reactive Blue 19.

Đã xác định lượng Ozon hấp thụ vào các loại dung dịch khác nhau hay cùng một loại dung dịch nhưng có nồng độ khác nhau là khác nhau, nồng độ chất trong dung dịch càng cao, sự hấp thụ Ozon vào dung dịch càng nhiều.

Hiệu quả của quá trình Ozon phụ thuộc vào pH của dung dịch, nồng độ chất màu và thời gian phản ứng. Độ pH càng cao, thời gian cho quá trình Ozon càng dài thì hiệu suất xử lý màu càng tăng. Đối với thí nghiệm trên mẫu tự pha, tại pH = 11 cho hiệu quả xử lý cao nhất (đạt 98,31% đối với Direct Red 23 và 99,78% với Reactive Blue 19).

LỜI CẢM ƠN

Công trình này nhận được hỗ trợ tài chính từ đề tài TN-14-13 (trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội).

(xem tiếp tr.29)