

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG SẮT KIM LOẠI KẾT HỢP VỚI MUỐI KALI PESUNFAT

Đến tòa soạn 7-12-2016

Hồ Phương Hiền, Nguyễn Bích Ngân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

DEGRADATION OF TEXTILE WASTEWATER BY PERSULFATE ACTIVAED BY ZERO-VALENT IRON

The degradation of methyl orange dye by persulfate ($S_2O_8^{2-}$) activated with zero-valent iron (ZVI) was studied. The parameters examined were pH, reaction time, initial concentrations of ZVI and persulfate. The methyl orange degradation was higher under acidic condition (pH=3.0) in the presence $0.5g.L^{-1}$ of ZVI and 3.5 mM of persulfate. The experiment results showed that ZVI/persulfate was effective in the COD removal from textile wastewater. The maximum COD removal efficiency was achieved 70.2% after 50 min of reaction time.

Từ khóa: *Nước thải dệt nhuộm, oxi hoá nâng cao, phương pháp đo quang.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước thải ngành dệt nhuộm là một trong những loại nước thải có hàm lượng COD cao, chứa các chất hữu cơ bền, khó phân hủy. Đặc biệt, một số thuốc nhuộm có cấu trúc mạch vòng, có chứa nhóm azo còn là tác nhân gây ung thư cho người và động vật. Để nhuộm vải, người ta thường sử dụng các thuốc nhuộm tổng hợp để nhuộm vải và chất phụ trợ để tạo sự bền màu. Tuy nhiên, có khoảng 12-15% thuốc nhuộm không gắn vào vải sợi sẽ đi vào nước thải và gây nên sự ô nhiễm, nếu không được kịp thời xử lý trước khi đi vào môi trường sẽ có thể phá hủy môi trường sống của các sinh vật thủy sinh, đe dọa

khả năng tự làm sạch của nguồn tiếp nhận và ảnh hưởng đến đời sống con người [1].

Hiện nay, nhiều phương pháp khác nhau được áp dụng để xử lý nguồn nước thải của quá trình dệt nhuộm như: phương pháp sinh học, phương pháp hóa học và phương pháp hóa lý. Một trong những phương pháp được các nhà khoa học quan tâm đặc biệt là phương pháp oxi hóa nâng cao. Các chất hữu cơ trong nước thải được phân hủy nhờ quá trình oxi hóa nâng cao bởi gốc tự do OH^* , SO_4^* . Ưu điểm rất lớn của phương pháp này là khả năng phân hủy cao, dễ áp dụng, công nghệ đơn giản và giá thành thấp.

Hệ oxi hoá nâng cao gồm sắt hoá trị không và ion persulfat đã được nghiên cứu cho thấy khả năng oxi hoá phân huỷ các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ trong môi trường như các chất thải dệt nhuộm [6]. Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung tìm điều kiện tối ưu cho quá trình phân huỷ mẫu giả methyl da cam bằng hệ sắt và ion persulfat và ứng dụng xử lý một số mẫu nước thải dệt nhuộm.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất tinh khiết phân tích được dùng trong nghiên cứu: bột Fe, kali persulfat $K_2S_2O_8$, kali hidro phthalat, methyl da cam. Nước thải dệt nhuộm được lấy tại các hộ gia đình ở làng Vạn Phúc, Hà Đông, Hà Nội.

Methyl da cam được chọn để nghiên cứu trong các mẫu tự tạo vì trong cấu trúc phân tử của methyl da cam cũng có nhóm azo ($-N=N-$), tương tự như trong các phân tử thuốc nhuộm azo. Hàm lượng methyl da cam được xác định bằng phương pháp đo quang với thiết bị sử dụng là máy quang phổ UV-Vis Biochrom S60, Anh.

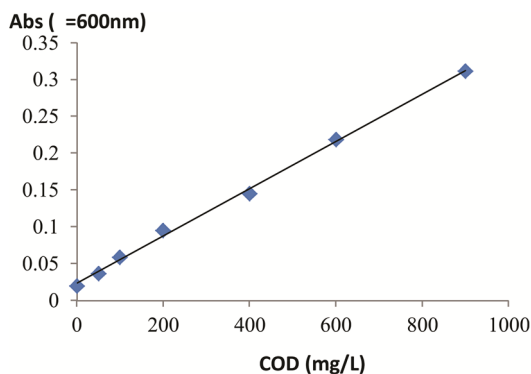
Giá trị COD được xác định bằng phương pháp đo quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đường chuẩn xác định chỉ số COD

Cân 825 mg kali hidro phthalat, hòa tan trong nước cất rồi chuyển sang bình định mức 1000 mL. Dung dịch này được coi là có nồng độ 1000 mgO_2/L . Lấy 9 ống phá mẫu với các thể tích dung dịch kali hidro phthalat và H_2O khác nhau, thu được các mẫu lần lượt ứng với các giá trị COD là 0; 50; 100; 200; 400; 600; 900. Sau khi cùng được thêm 1,5 mL $K_2Cr_2O_7/HgSO_4/H_2SO_4$ và 3,5 mL Ag_2SO_4/H_2SO_4 , các dung dịch này được đun nóng ở $150^\circ C$ trong 2h. Sau khi để nguội, mật độ quang của các dung dịch được xác định tại bước sóng 600 nm. Từ các giá trị mật độ quang đo

được, đường chuẩn xác định COD được thiết lập như Hình 1



Hình 1: Đường chuẩn xác định COD

Xử lý số liệu theo phương pháp bình phương tối thiểu thu được phương trình hồi quy là $Abs = (0,00032 \pm 0,00003) \times COD + (0,023 \pm 0,007)$ với độ tin cậy thống kê là 95% ($R^2 = 0,9979$). Phương trình đường chuẩn này được sử dụng để xác định giá trị COD trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm

lượng Fe đến hiệu suất xử lý methyl da cam

Chuẩn bị 3 mẫu với cùng nồng độ methyl da cam 15 mg/L , kali persulfat $K_2S_2O_8$ 3,5 mM. Hàm lượng sắt Fe trong các mẫu này được thay đổi lần lượt là 0,2; 0,5; 0,7 g/L . Chúng tôi tiến hành khảo sát sự thay đổi nồng độ methyl da cam theo thời gian và kết quả được thể hiện trong Bảng 1.

Bảng 1: Nồng độ methyl da cam còn lại (mg/L) sau các khoảng thời gian xử lý với hàm lượng Fe 0,2; 0,5 và 0,7 g/L .

Thời gian (phút)	$C_{methyl\ da\ cam}$ (mg/L)		
	0,2	0,5	0,7
3	14,63	12,86	11,47
10	10,90	3,64	3,30
15	7,21	1,71	1,55
25	5,05	1,82	1,26

30	2,72	1,14	1,09
35	2,45	1,14	1,06
40	1,29	1,00	0,89
45	1,09	0,88	0,77
50	0,97	0,85	0,74

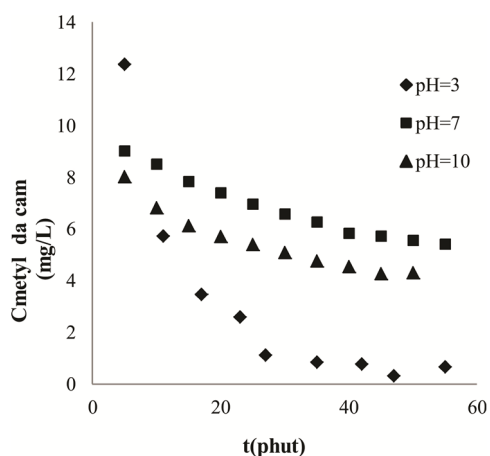
Sau khoảng thời gian 50 phút tiến hành phản ứng giữa dung dịch metyl da cam với sự có mặt của sắt kim loại kết hợp với muối pesunfat, hàm lượng của metyl da cam đã giảm dần theo thời gian. Đồng thời tốc độ chuyển hóa tỉ lệ thuận với khối lượng của bột sắt. Khối lượng bột sắt tăng, tốc độ giảm hàm lượng metyl da cam cũng tăng. Tuy nhiên sau 35 phút, tốc độ giảm của hàm lượng metyl da cam rất chậm. Sau 50 phút xử lý, metyl da cam bị phân hủy 94,3% với hàm lượng sắt là 0,5 g/L. Qua kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng Fe đến quá trình xử lý metyl da cam, chúng tôi chọn sử dụng hàm lượng bột sắt là 0,5g/L cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $K_2S_2O_8$ đến hiệu suất xử lý metyl da cam
Chuẩn bị 5 mẫu với cùng nồng độ metyl da cam 15 mg/L, hàm lượng sắt 0,5 g/L. Nồng độ $K_2S_2O_8$ trong các mẫu này được thay đổi lần lượt là 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5mM. Sự thay đổi nồng độ metyl da cam theo thời gian được khảo sát và kết quả được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2: Nồng độ metyl da cam còn lại (mg/L) sau các khoảng thời gian xử lý với nồng độ $K_2S_2O_8$ là 0,5; 1,5; 2,5; 3,5 và 4,5 mM.

Thời gian (phút)	$C_{\text{metyl da cam}}$ (mg/L)				
	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5
5	15,30	13,08	12,23	12,39	10,59
11	12,06	8,85	5,78	5,75	3,34

17	9,41	6,05	3,61	3,48	1,41
23	6,84	3,75	1,93	1,71	1,30
27	5,92	2,59	1,35	1,14	-
35	4,88	1,92	1,14	0,86	-
42	3,66	1,68	1,11	0,79	-
47	2,82	1,46	1,07	0,74	-
55	1,80	1,26	1,02	0,68	-



Hình 2: Ảnh hưởng của pH tới quá trình xử lý metyl da cam bằng sắt kim loại kết hợp với muối kali pesunfat.

Khi tăng nồng độ của $K_2S_2O_8$ thì nguồn cung cấp gốc tự do $SO_4^{\bullet-}$ tăng lên, làm tốc độ xử lý metyl da cam tăng. Tuy nhiên, do lượng sắt không thay đổi nên lượng gốc tự do được sinh ra khi Fe^{2+} tương tác với anion pesunfat tăng lên không đáng kể khi tiếp tục tăng nồng độ của $K_2S_2O_8$. Vì vậy, khi tiến hành xử lý metyl da cam bằng hệ Fe^0 kết hợp với muối pesunfat chỉ nên dùng lượng thích hợp muối $K_2S_2O_8$. Trong thí nghiệm trên, khi tăng lượng $K_2S_2O_8$ lên tới 4,5 mM, dung dịch trở nên vẫn đục sau thời gian xử lý là 23 phút. Điều này có thể được giải thích rằng: sản phẩm Fe^{3+} của phản ứng oxi hóa sinh ra quá nhiều làm cho dung dịch trở nên vẫn đục. Điều này làm cho việc xác định giá trị mật độ

quang của dung dịch trở nên không chính xác. Từ kết quả của Bảng 2 cho thấy: với nồng độ 3,5 mM $K_2S_2O_8$, sau 55 phút xử lý thì hàm lượng metyl da cam còn lại là ít nhất. Do đó, trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi sử dụng nồng độ $K_2S_2O_8$ là 3,5 mM kết hợp với lượng bột Fe là 0,5 g/L.

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý metyl da cam

Chuẩn bị 3 mẫu với cùng nồng độ metyl da cam 15 mg/L, hàm lượng sắt 0,5 g/L, nồng độ $K_2S_2O_8$ 3,5 mM. Giá trị pH của 3 mẫu này được thay đổi lần lượt là 3,0; 7,0; 10,0. Hình 2 thể hiện sự thay đổi nồng độ metyl da cam theo thời gian với các mẫu có giá trị pH khác nhau.

Kết quả cho thấy: tốc độ phân hủy metyl da cam với sự có mặt của sắt kim loại kết hợp với muối kali pesunfat lớn nhất là ở pH=3,0 và nhỏ nhất ở pH =7,0 nên chúng tôi chọn pH=3,0 là giá trị pH

tối ưu. Điều này có thể được giải thích rằng: ở pH= 3,0, nồng độ Fe^{2+} được sinh ra là lớn nhất và Fe^{2+} đã tham gia thực hiện phản ứng oxi hóa khử với $K_2S_2O_8$ tạo ra các gốc tự do SO_4^{*-} . Các gốc tự do này đã oxi hóa metyl da cam làm cho hàm lượng metyl da cam trong mẫu giảm nhanh.

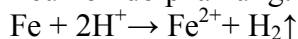
3.5. Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm làng Vạn Phúc, Hà Đông, Hà Nội bằng Fe kim loại kết hợp với $K_2S_2O_8$

Tiến hành xử lý các mẫu nước thải dệt nhuộm tại làng Vạn Phúc, Hà Đông, Hà Nội khi có mặt bột sắt Fe và kali pesunfat $K_2S_2O_8$ tại pH=3,0. Các giá trị COD của nước thải được đánh giá xác định trước và sau 50 phút xử lý. Các mẫu nước thải được pha loãng 2 lần. Hiệu suất xử lý được thể hiện trong Bảng 3

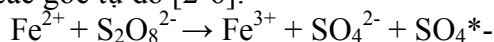
Bảng 3: Hiệu suất xử lý nước thải dệt nhuộm bằng Fe kim loại kết hợp với $K_2S_2O_8$ (mẫu nước thải được pha loãng 2 lần)

Mẫu TN	Ngày lấy mẫu	Màu sắc	COD _{đầu}	COD _{cuối}	Hiệu suất (%)
1	15/4/2016	Xanh tím	498	162	67,5
2	05/06/2016	Đỏ	1085	589	46,7
3	08/06/2016	Xanh đen	409	122	70,2

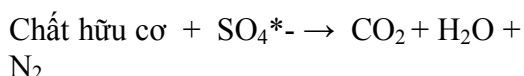
Như vậy, kết quả của Bảng 3 cho thấy, với sự có mặt hệ sắt kim loại và muối kali pesunfat thì hiệu suất xử lý COD trong mẫu nước thải cao nhất đạt 70,2%. Điều này có thể được giải thích như sau: ở giá trị pH= 3,0, lượng Fe^{2+} sinh ra nhiều hơn do phản ứng:



Lượng Fe^{2+} sinh ra đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình hoạt hóa pesunfat thành các gốc tự do [2-6]:



Các gốc tự do này sẽ tương tác với các chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm và phân hủy chúng thành các chất vô cơ như CO_2 và H_2O , N_2 .



Những nghiên cứu bước đầu này mở ra triển vọng áp dụng hệ sắt kim loại kết hợp muối pesunfat để xử lý nhiều nguồn nước thải có chứa các hợp chất hữu cơ là rất lớn, góp phần vào nhiệm vụ xử lý ô nhiễm môi trường đang được đặt ra cấp bách hiện nay.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu độ chuyển hóa metyl da cam sau thời gian 50 phút là 94,3%. Điều kiện tối ưu của phản ứng là: lượng sắt kim loại kết hợp với $K_2S_2O_8$ theo tỉ lệ 0,5g/L sắt: 3,5 mM $K_2S_2O_8$, pH =3,0, thời gian khoảng 50

phút. Với điều kiện này, nồng độ gốc tự do $\text{SO}_4^{\cdot-}$ là lớn nhất.

Hiệu suất của quá trình xử lý COD của nước thải dệt nhuộm đạt giá trị tốt nhất khoảng 70,2%. Trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ tiếp tục khảo sát các điều kiện nhằm tăng hiệu suất của quá trình xử lý này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Xuân Vĩnh, Lý Tiểu Phụng, Tô Thị Hiền, (2015) *Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng UV/Fenton*, Tạp chí phát triển KH&CN, Tập 18, số 6, 201- 211.
2. Deng J., Shao Y., Gao N., Deng Y., Tan C., Zhou S., (2014) *Zero-valent iron/persulfate (Fe^0/PS) oxidation acetaminophen in water*, Int. J. Environ. Sci. Technol. 11, 881–890.
3. Imtyaz Hussain, Yongqing Zhang, Shaobin Huang, Xiaozhe Du, (2012) *Degradation of p-chloroaniline by persulfate activated with zero-valent iron*, Chemical Engineering Journal

203, 2 69-276.

4. Jinying Zhao, Yaobin Zhang, Xie Quan, Shuo Chen, (2010) *Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature*, Separation and Purification Technology 71, 302–307.
5. Seok-Young Oh, Hyeong-Woo Kim, Jun-Mo Park, Hung-Suck Park, Chohee Yoon, (2009) *Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron*, Journal of Hazardous Materials 16, 8, 346–351.
6. Xiang-Rong Xu, Xiang-Zhong Li, (2010) *Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion*, Separation and Purification Technology 72, 105–111.