

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ MÀU PHẨM NHUỘM TAN TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP KẾT HỢP KEO TỤ - QUANG XÚC TÁC

Đến tòa soạn 15-03-2021

**Ngô Hồng Ánh Thu, Đỗ Đình Khải, Nguyễn Thị Minh Thư, Đinh Thanh Tâm,
Vũ Thị Huyền Trang, Nguyễn Thị Thu Hòa, Hoàng Thị Ngọc, Trần Thị Dung**
Khoa Hóa học - Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

EVALUATION ON TREATMENT OF DYE IN WATER BY FLOCCULANT- PHOTOCATALYTIC COMBINING METHOD

In this work, synthesized TiO_2 photocatalyst by a precipitation method using Tetra isopropyl ortho titanate as a precursor and commercial PAC flocculants were used for decolorization of Direct Blue DB71 in water. The flocculation method, photocatalysis method and the combination of these methods were applied to evaluate the degradation of dye through the concentration of PAC, the concentration of TiO_2 and pH. The experimental results showed that by the flocculant - photocatalytic combining method, the decolorization efficiency of DB71 dye can reach 76 % at the TiO_2 content of 800 mg/L and PAC 200 mg/L.

Keywords: decolorization, Direct blue 71, flocculation, photocatalysis TiO_2 .

1. MỞ ĐẦU

Phẩm nhuộm đang ngày càng được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp hiện đại như ngành in, ngành dệt, thuốc da, sản xuất giấy, nhựa, thực phẩm, mỹ phẩm, ... [1,2] Đặc điểm nổi bật của các loại phẩm nhuộm là có độ bền màu cao, khó bị phân hủy bởi điều kiện môi trường. Hiện nay, có đến 100.000 loại phẩm nhuộm khác nhau được sản xuất, trong đó, chỉ riêng ngành dệt nhuộm, trên 36.000 tấn phẩm nhuộm được tiêu thụ mỗi năm [1]. Trong quá trình sử dụng, có đến 20 % lượng phẩm nhuộm bị tổn thất, gây ảnh hưởng lớn đến môi trường, đặc biệt là môi trường nước [1,3].

Để xử lý màu phẩm nhuộm trong nước, có khá nhiều phương pháp được sử dụng như các phương pháp sinh học, phương pháp hóa lý (vi lọc, kết tủa, keo tụ, đông tụ, hấp phụ...), phương pháp oxy hóa sử dụng các chất xúc tác quang, ... [2]. Các phương pháp xử lý sinh học không có hiệu quả với nước thải dệt nhuộm do phẩm nhuộm thường chứa các nhóm azo và

vòng thơm khá bền [2]. Các phương pháp hóa lý chỉ tách loại phẩm nhuộm và chuyển dạng tồn tại trong môi trường, ví như chuyển từ nước vào bùn thải, chứ không làm suy giảm màu cũng như độc tính của chúng [3]. Do đó, để có thể loại bỏ hoàn toàn màu phẩm nhuộm từ nước thải, cần thiết phải kết hợp nhiều phương pháp. Keo tụ là một trong các phương pháp phổ biến được sử dụng để loại bỏ phẩm nhuộm. Tuy nhiên, phương pháp này tạo ra một lượng lớn bùn khó xử lý, do đó, để có thể sử dụng phương pháp keo tụ truyền thống, cần thiết phải kết hợp thêm với một hoặc một vài quá trình khác để nâng cao hiệu suất xử lý màu, cũng như giảm nồng độ của các tác nhân sử dụng.

Ngày nay, phương pháp quang hóa đang là một trong các phương pháp được cho là có hiệu quả trong việc giảm màu phẩm nhuộm và chuyển hóa chúng thành các sản phẩm không độc như CO_2 và H_2O [2,3]. Trong số các chất xúc tác quang thường dùng, TiO_2 được chứng minh là

có hiệu suất cao trong xử lý vi sinh vật và loại bỏ các chất hữu cơ trong nước [3,4]. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ hiệu quả trong trường hợp nồng độ phẩm nhuộm hay nồng độ các chất ô nhiễm thấp [2,5]. Do đó, việc kết hợp phương pháp keo tụ - xúc tác quang sẽ đem lại tiềm năng xử lý màu nước thải dệt nhuộm. Ưu điểm của việc kết hợp này là có thể loại bỏ các chất xúc tác quang hóa cùng với phẩm nhuộm, thiết kế nhỏ gọn, hóa chất sử dụng đơn giản, thuận tiện cho các quá trình xử lý công nghiệp.

Đã có nhiều công trình công bố đánh giá khả năng loại bỏ các chất hữu cơ bằng phương pháp kết hợp keo tụ - xúc tác quang. Lee và cộng sự [4] đã sử dụng phương pháp kết hợp này để loại bỏ 1,4-dioxan trong nước. Kết quả cho thấy việc sử dụng chất xúc tác quang TiO_2 cùng với chất keo tụ đã làm gia tăng hiệu suất loại bỏ 1,4-dioxan. Murcia và cộng sự [5] cũng kết hợp hai phương pháp này (chất xúc tác quang TiO_2) để loại bỏ hoàn toàn vi khuẩn *E.Coli* trong nước thải công nghiệp sữa. Để loại bỏ màu nước thải dệt nhuộm, Wang và cộng sự cũng đã sử dụng sự kết hợp này [2].

Như vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá hiệu suất loại bỏ màu phẩm nhuộm bằng phương pháp keo tụ dùng tác nhân PAC, phương pháp quang hóa, xúc tác sử dụng TiO_2 và kết hợp hai phương pháp này, lựa chọn các điều kiện tối ưu để gia tăng tối đa hiệu suất loại bỏ màu phẩm nhuộm.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu

Dung dịch phẩm xanh trực tiếp (direct blue DB71), Trung Quốc được sử dụng để đánh giá hiệu suất xử lý màu. Bước sóng hấp thụ cực đại ở 583 nm. Chất keo tụ được sử dụng là polyaluminum chloride (PAC) thương mại. TiO_2 điều chế bằng phương pháp kết tủa sử dụng tiền chất Tetra isopropyl ortho titanate (TIOT) $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 98 %.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Đặc trưng tính chất vật liệu TiO_2 điều chế

- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng máy D8 – Advance 5005, đo tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) sử dụng thiết bị JED – 2300 – Analysis station, JEOL, đo tại khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

- Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX) sử dụng thiết bị JED – 2300 - Analysis station, JEOL tại khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

2.2.2. Đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm trong nước

- Keo tụ phẩm nhuộm DB71 sử dụng chất keo tụ PAC: trộn nhanh chất keo tụ vào 25 mL dung dịch phẩm DB71 25 ppm trong 30 giây, để lắng dung dịch trong 15 phút, ly tâm ở tốc độ 4500 vòng/phút trong 10 phút. Gạn bỏ phần cặn, đo quang dung dịch để xác định nồng độ phẩm nhuộm sau keo tụ.

- Sử dụng chất xúc tác quang TiO_2 oxy hóa phẩm nhuộm DB71: cho TiO_2 hàm lượng xác định vào 25 mL dung dịch phẩm DB71 25 ppm, rung siêu âm trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó chiếu dưới đèn UV 254 nm 16 W trong thời gian xác định, khoảng cách từ đèn đến bề mặt mẫu dung dịch là 20 cm). Sau đó, ly tâm ở tốc độ 4500 vòng/phút trong 50 phút. Gạn bỏ phần cặn, đo quang dung dịch để xác định nồng độ phẩm nhuộm sau khi xử lý quang hóa xúc tác.

- Sử dụng kết hợp phương pháp keo tụ - quang hóa: cho TiO_2 hàm lượng xác định vào 25 mL dung dịch phẩm DB71 25 ppm, rung siêu âm trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp phụ, sau đó chiếu dưới đèn UV 254 nm 16 W trong khoảng thời gian xác định. Sau đó, trộn nhanh chất keo tụ vào dung dịch sau xúc tác quang trong 30 giây, để lắng dung dịch trong 15 phút, ly tâm ở tốc độ 4500 vòng/phút trong 10 phút. Gạn bỏ phần cặn, đo quang dung dịch để xác định nồng độ phẩm nhuộm sau khi xử lý.

- Hiệu suất xử lý được đánh giá qua công thức:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\% \text{ trong đó } C_0 \text{ là nồng độ}$$

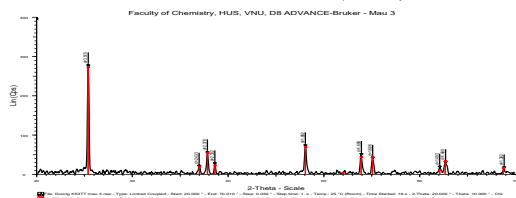
dung dịch DB71 ban đầu (mg/L) và C là nồng độ dung dịch DB71 sau xử lý (mg/L).

- Các thông số khảo sát: hàm lượng chất keo tụ PAC, pH dung dịch phẩm, hàm lượng TiO_2 .

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng tính chất vật liệu TiO_2 điều chế

3.1.1. Giảm độ nhiễu xạ tia X (XRD)

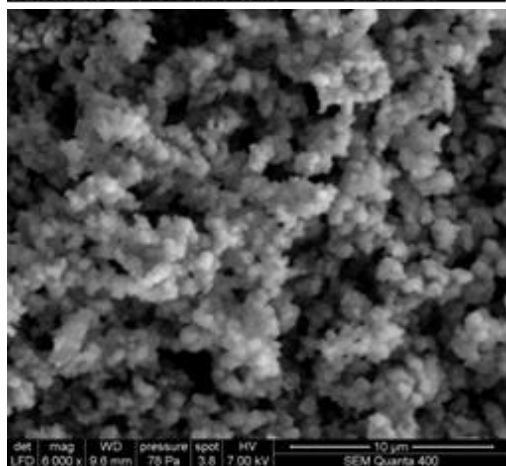
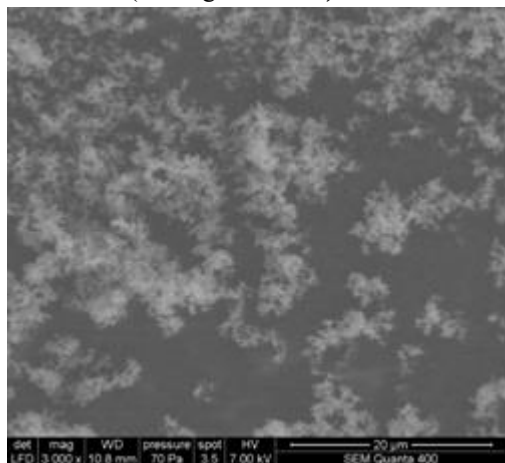


Hình 1. Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu TiO_2 điều chế

Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu vật liệu TiO_2 điều chế được thể hiện trên hình 1 cho thấy mẫu vật liệu TiO_2 điều chế xuất hiện các peak đặc trưng của pha anatase TiO_2 tại vị trí góc nhiễu xạ $2\theta = 25,26^\circ; 37,78^\circ; 38,56^\circ; 48,00^\circ; 53,90^\circ$ [6].

3.1.2. Ảnh SEM mẫu vật liệu TiO_2 điều chế

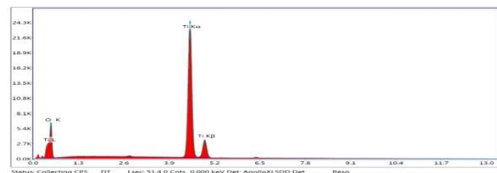
Ảnh SEM mẫu vật liệu TiO_2 điều chế được thể hiện trên Hình 2 cho thấy mẫu vật liệu tổng hợp được có dạng cầu đặc trưng cho dạng anatase của TiO_2 , xốp, mịn, khá đồng đều về kích thước (khoảng 8 - 15 nm).



Hình 2. Ảnh SEM mẫu vật liệu TiO_2 điều chế

3.1.3. Kết quả phân tích EDX

Ảnh EDX mẫu vật liệu TiO_2 điều chế được thể hiện trên Hình 3 với việc chỉ xuất hiện các pic đặc trưng của Ti và O. Kết quả thành phần nguyên tố của mẫu vật liệu TiO_2 điều chế cho thấy phần trăm khối lượng các nguyên tố O và Ti trong mẫu vật liệu lần lượt là 48,08 và 51,92 %.



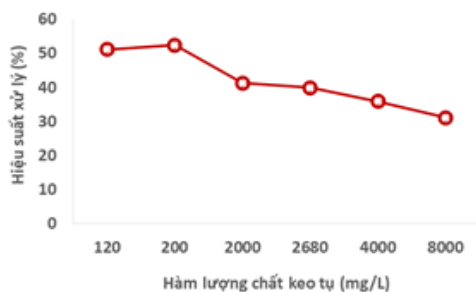
Hình 3. Ảnh EDX mẫu vật liệu điều chế

Như vậy, mẫu vật liệu TiO_2 điều chế chủ yếu tồn tại ở pha anatase dạng cầu, kích thước hạt khá đồng đều, thành phần mẫu chỉ chứa các nguyên tố O và Ti. Điều này dự đoán vật liệu có khả năng xúc tác quang tốt.

3.2. Đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm trong nước bằng phương pháp keo tụ sử dụng chất keo tụ PAC

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng PAC đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm DB71 trong nước

Trộn nhanh PAC các nồng độ khác nhau từ 120 đến 8000 mg/L vào 25 mL dung dịch phẩm nhuộm DB71 25 ppm. Sau thời gian lắng, đem đo quang dung dịch sau keo tụ để đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm DB71. Kết quả thực nghiệm được chỉ ra trên Hình 4 cho thấy hiệu suất xử lý tăng từ 50 % đến khoảng 52,4 % khi tăng hàm lượng chất keo tụ từ 120 đến 200 mg/L, và có xu hướng giảm nếu tiếp tục tăng hàm lượng chất keo tụ PAC.



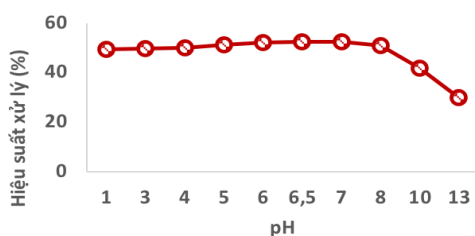
Hình 4. Ảnh hưởng của hàm lượng PAC đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp keo tụ

Thật vậy, PAC là chất keo tụ cation với mật độ điện tích dương cao. Khi trộn PAC vào dung dịch phẩm, PAC sẽ trung hòa điện tích của các

hạt keo điện tích âm trong nước, ngăn cản sự chuyển động hỗn loạn của các ion, giúp cho việc liên kết tạo bông keo tụ thuận lợi, hiệu suất xử lý cao. Tuy nhiên, khi hàm lượng PAC lớn sẽ làm mật độ điện tích dương quá lớn, dẫn đến hiện tượng tự phân hủy cặn, làm giảm hiệu suất xử lý.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm khi sử dụng phương pháp keo tụ

Quá trình keo tụ sử dụng PAC thường bị ảnh hưởng bởi pH dung dịch bởi nó ảnh hưởng đến khả năng hòa tan của hạt keo, đến điện tích hạt keo... Trong thí nghiệm này, pH dung dịch được thay đổi nhờ dung dịch HCl 1 N và dung dịch NaOH 1 N đến các giá trị pH xác định trong khoảng từ 1 đến 13. Hàm lượng PAC được lựa chọn sử dụng là 200 mg/L. Hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp keo tụ trong các môi trường pH khác nhau được thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp keo tụ

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm đạt cao nhất ở pH trung tính (từ 6 đến 7), trong môi trường axit, hiệu suất xử lý có xu hướng ổn định và khá cao (khoảng 50 %) khi tăng pH dung dịch phẩm, tuy nhiên, trong môi trường kiềm, hiệu suất xử lý giảm dần khi tăng pH dung dịch phẩm. Điều này được lý giải là do ở điều kiện pH thấp, các điện tích dương của hạt keo dễ dàng trung hòa các nhóm âm điện trong phẩm DB71 (phẩm anion) để hình thành bông cặn, làm hiệu suất xử lý cao. Tuy nhiên, pH thấp lại gây cản trở sự hoạt động của các hạt keo PAC. Còn trong môi trường kiềm, các nhóm mang điện tích dương

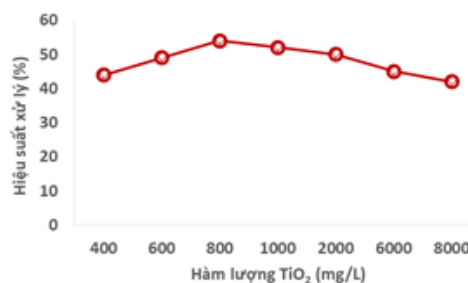
của hạt keo bị tan trong dung dịch, hình thành các ion âm khiến khả năng trung hòa với các nhóm âm điện trong phẩm DB71 giảm đi, dẫn đến hiệu suất xử lý giảm mạnh.

Như vậy, bằng phương pháp keo tụ, hiệu suất xử lý tối đa chỉ đạt khoảng 54 % tại pH 6,5. Do đó, cần kết hợp thêm phương pháp khác để có thể xử lý hoàn toàn dung dịch phẩm DB71.

3.3. Đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm trong nước bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng TiO_2 điều chế

3.3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm DB71 trong nước

Sử dụng TiO_2 với các nồng độ khác nhau từ 400 đến 8000 mg/L dưới bức xạ tử ngoại trong 2 giờ để thực hiện quá trình quang xúc tác 25 mL dung dịch phẩm nhuộm DB71 25 ppm. Kết quả đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp quang xúc tác sử dụng TiO_2 với các hàm lượng khác nhau được chỉ ra trên Hình 6.



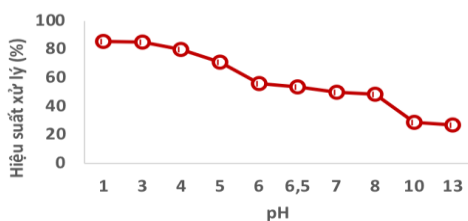
Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng TiO_2 đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp quang xúc tác

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi tăng hàm lượng TiO_2 trong dung dịch, hiệu suất xử lý tăng dần, tuy nhiên, nếu tăng quá 800 mg/L, hiệu suất xử lý lại giảm nếu tiếp tục tăng hàm lượng TiO_2 . Điều này có thể được lý giải là do lượng chất xúc tác tăng quá cao sẽ làm tăng độ đục của dung dịch, hiệu suất chiếu bức xạ UV thấp hơn làm giảm hiệu suất xử lý.

3.3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp quang xúc tác

Phẩm DB71 là phẩm anion, do đó, pH dung dịch có ảnh hưởng khá lớn đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm. Trong thí nghiệm này, pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 1 N và dung dịch NaOH 1 N đến các giá trị pH xác định trong khoảng từ 1 đến 13. Hàm lượng TiO_2 được lựa chọn sử dụng là 800 mg/L. Hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp quang xúc tác trong các môi trường pH khác nhau được thể hiện trên Hình 7.

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự giảm màu phẩm nhuộm thấp hơn trong môi trường bazơ và cao hơn trong môi trường axit. Điều này được lý giải là do trong môi trường axit, TiO_2 có xu hướng tích điện dương, làm gia tăng khả năng tiếp xúc giữa chất xúc tác và dung dịch phẩm, tăng hiệu suất xử lý; và ngược lại, trong môi trường kiềm, TiO_2 có xu hướng tích điện âm, làm giảm khả năng tiếp xúc giữa chất xúc tác và dung dịch phẩm, giảm hiệu suất xử lý [7]. Tuy nhiên, trong thực tế sử dụng, việc loại bỏ màu phẩm nhuộm DB71 bằng cách giảm pH của dung dịch gây ra nhiều bất cập sau đó, do phải trung hòa dung dịch sau xử lý về môi trường trung tính thì mới có thể đáp ứng tiêu chuẩn xả thải. Tại pH dung dịch = 6,5, hiệu suất xử lý đạt khoảng 52 %.

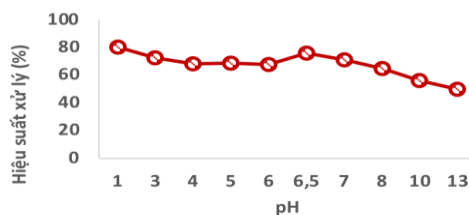


Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp quang xúc tác

3.4. Đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm trong nước bằng phương pháp kết hợp keo tụ - quang xúc tác sử dụng TiO_2 điều chế và PAC thương mại

Trong thí nghiệm này, chất keo tụ PAC nồng độ 200 mg/L và hàm lượng TiO_2 nồng độ 800 mg/L dưới bức xạ tử ngoại trong 2 giờ được

lựa chọn để thực hiện quá trình xử lý 25 mL dung dịch phẩm nhuộm DB71 25 ppm. Kết quả đánh giá hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp kết hợp keo tụ - quang xúc tác sử dụng TiO_2 trong các môi trường pH khác nhau được chỉ ra trên Hình 8.



Hình 8. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý màu phẩm nhuộm bằng phương pháp kết hợp keo tụ - quang xúc tác

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự kết hợp hai phương pháp này cho hiệu suất xử lý cao hơn (khoảng 76 %) so với từng phương pháp riêng rẽ. Có thể thấy, pH 6,5 cho hiệu suất xử lý khá tốt và khoảng pH này cũng thuận lợi về khía cạnh môi trường khi triển khai ứng dụng.

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành điều chế và đánh giá các đặc trưng của vật liệu TiO_2 , sử dụng vật liệu TiO_2 điều chế và vật liệu PAC thương mại xử lý màu phẩm nhuộm tan trong nước. Kết quả thực nghiệm cho thấy, việc kết hợp các phương pháp keo tụ và quang xúc tác cho hiệu suất xử lý cao hơn so với khi sử dụng riêng từng phương pháp. Trong nghiên cứu này, tại pH 6,5, khi sử dụng TiO_2 tự điều chế để xử lý màu phẩm nhuộm DB71 tan trong nước, hiệu suất xử lý đạt 52 % ở hàm lượng TiO_2 800 mg/L; khi sử dụng chất keo tụ PAC thương mại, hiệu suất xử lý đạt 54 % ở hàm lượng PAC 200 mg/L; nếu kết hợp keo tụ và quang xúc tác ở điều kiện pH 6,5 với hàm lượng TiO_2 và PAC tương tự, hiệu suất xử lý đạt 76 %.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Khan Mamun Reza, ASW Kurny, Fahmida Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO_2 :

a review, *Applied Water Science* 7, 1569-1578 (2017).

[2] Yuanfang Wang, Qijin Geng, Jinmei Yang, Ying Liu, Chen Liu, Hybrid system of Flocculation – Photocatalysis for the decolorization of Crystal Violet, Reactive Red X-3B, and Acid Orange II Dye, *American Chemical Society* 5, 31137-31145 (2020).

[3] Soroosh Mortazavian, Ali Saber, David E. James, Optimization of photocatalytic degradation of Acid blue 113 and Acid Red 88 textile Dyes in a UV-C/TiO₂ suspension system: application of response surface methodology (RSM), *Catalysts* 9, 360-379 (2019).

[4] Ki-Chang Lee, Kwang-Ho Choo, Hybridization of TiO₂ photocatalysis with coagulation and flocculation for 1,4-dioxane removal in drinking water treatment, *Chemical Engineering Journal* 231, 227-235 (2013).

[5] J.J.Murcia, M.Hernández-Laverde, H.Rojas, E.Munoz, J.A.Navio, M.C.Hidalgo, Study of the effectiveness of the flocculation-photocatalysis in the treatment of wastewater coming from dairy industries, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 358, 256-264 (2018).

[6] Samira Bagheri, Kamyar Shameli, Sharifah Bee Abd Hamid, Synthesis and Characterization of Anatase Titanium dioxide nanoparticles using egg white solution via sol-gel method, *Journal of Chemistry Hindawi* 2013, 848205-848212 (2013).

[7] Priti Bansal, Dhiraj Sud, Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts, *Desalination* 267, 244–249 (2011).