Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Tập 32, Số 4 (2016) 97-103

Xử lý màu nước thải dệt nhuộm thực tế bằng phương pháp oxy hóa nâng cao

Vũ Thị Bích Ngọc*, Hoàng Thị Hương Huế, Trịnh Lê Hùng

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội

Nhận ngày 08 tháng 7 năm 2016
Chỉnh sửa ngày 09 tháng 8 năm 2016; Chấp nhận đăng ngày 01 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Phương pháp Peroxon cho hiệu quả xử lý màu cao hơn, với thời gian xử lý ngắn hơn. Tuy nhiên, với mục đích ứng dụng xử lý màu nước thải dệt nhuộm trong thực tế, cần thiết phải lựa chọn phương pháp phù hợp (dễ vận hành, không cầu kỳ về thiết bị và các bước tiến hành), bài báo lựa chọn phương pháp Ozon hóa để tiến hành nghiên cứu đánh giá hiệu quả xử lý màu nước thải nhuộm thực tế tại làng nghề Vạn Phúc. Để tăng hiệu quả và giảm thời gian xử lý, cũng như tận dụng và hạn chế lượng khí Ozon dư thoát ra ngoài, bài báo lựa chọn cấp Ozon vào dung dịch qua hệ Injector - ống dòng thay cho sục Ozon trực tiếp. Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng, với hệ Injector - ống dòng, thời gian xử lý giảm từ 10 giờ xuống 8 giờ, trong khi hiệu quả xử lý màu tăng từ 95.03 % lên đến 98.05 %, lượng O_3 thoát ra ngoài giảm từ 56.82 mg/h còn 8.16 mg/h khi so sánh với hệ sục khí ozon trực tiếp.

Từ khóa: Oxy hóa nâng cao, ozon, peroxon, phẩm đỏ trực tiếp, ống dòng.

1. Đặt vấn đề

Ở Việt Nam, ngành công nghiệp dệt may đang trở thành một trong những ngành công nghiệp mũi nhọn, hàng năm sản xuất khoảng trên 2000 triệu mét vải. Quá trình sản xuất hàng dệt gây ra vấn đề lớn về môi trường, trong đó có nước thải. Nước thải phát sinh trong ngành công nghiệp dệt nhuộm xuất phát từ các công đoạn như hồ sợi, giũ hồ, nấu, tẩy, nhuộm... Thành phần nước thải rất phức tạp, bao gồm nhiều loại hóa chất, đặc biệt là các loại phẩm màu đều bền trong môi trường, khó phân hủy sinh học, làm giảm khả năng truyền ánh sáng vào nước, ảnh hưởng nghiêm trọng tới các loài sinh vật thủy sinh, gây ô nhiễm môi trường. Ngày nay, các quá trình oxy hóa nâng cao, đặc biệt là quá trình sử dụng tác nhân oxy hóa là Ozon (O_3) và Peroxon (H_2O_2 và O_3) đang được ưu tiên lựa chọn để xử lý màu nước thải dệt nhuộm [1, 2]. Nguyên nhân là do O_3 và H_2O_2 là các chất oxy hóa mạnh, với thế oxy hóa khá cao (2.07 và 1.77 V), có khả năng oxy hóa từng phần các hợp chất hữu cơ, dẫn đến sự hình thành các hợp chất trung gian; bên cạnh đó, chúng cũng có khả năng sinh ra các gốc OH* (thế oxy hóa cao hơn, 2.80 V) theo các phương trình phản ứng $3O_3+H_2O \rightarrow 2^*HO+4O_2$ và $H_2O_2 + 2O_3 \rightarrow 2^*HO + 3O_2$ [2, 3].

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84- 1233624684
Email: ngoc.vubich0684@gmail.com

Chính vì thế, bài báo tập trung so sánh hiệu quả xử lý màu dung dịch phẩm đỏ trực tiếp Direct red 23 bằng phương pháp Ozon hóa và Peroxon; từ đó, lựa chọn phương án và hệ thiết bị thích hợp để xử lý màu nước thải nhuộm thực tế tại làng nghề Vạn Phúc.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu và hóa chất

Phẩm đỏ trực tiếp Direct red 23 (Trung Quốc, 98 %) có công thức phân tử là $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$. Nước thải nhuộm thực tế lấy tại làng nghề Vạn Phúc. Các hóa chất sử dụng trong quá trình khảo sát thuộc loại tinh khiết dùng cho phân tích.

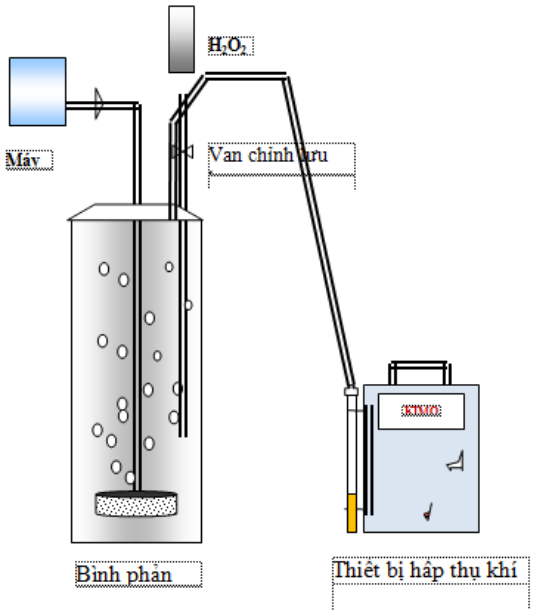
2.2. Quy trình thực nghiệm

2.2.1. Thí nghiệm so sánh hiệu quả xử lý màu giữa phương pháp Ozon hóa và Peroxon trên mẫu phẩm Direct red 23 tự pha

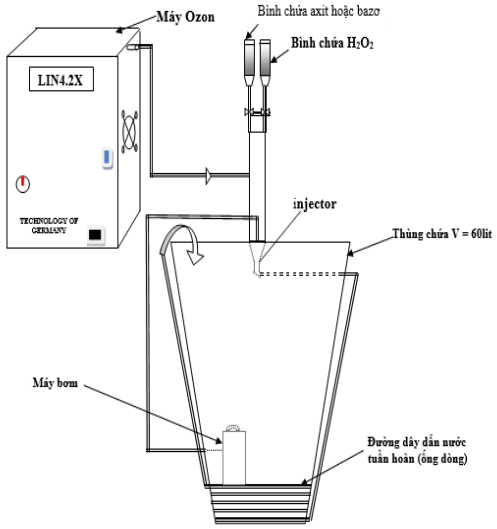
Mỗi thí nghiệm đều lấy 1000 mL mẫu phẩm nhuộm nồng độ 500 ppm. Quá trình Ozon hóa: thực hiện tại pH 9 (do sau 80 phút xử lý, độ màu của dung dịch phẩm ở pH 9, 10 và 11 đạt QCVN 13:2009/BTNMT) [5]; nhưng để dễ áp dụng trong thực tế, bài báo lựa chọn pH 9). Quá trình Peroxon được thực hiện tại pH 8, tỉ lệ nồng độ H_2O_2/O_3 là 0.5 [1-4].

2.2.2. Thí nghiệm trên mẫu thực tế

Nghiên cứu được thực hiện trên hai hệ thiết bị: sục khí ozon trực tiếp và cấp khí ozon qua Injector - ống dòng. Các mô hình thực nghiệm được mô tả như sau:



Hình 1. Mô hình thí nghiệm phương pháp Ozon hóa và Peroxon trên mẫu phẩm tự pha Direct Red 23 (Hệ Ozon hóa không có bộ phận cấp dung dịch H_2O_2).



Hình 2. Mô hình thực nghiệm với mẫu nước thải thực tế (Hệ sục trực tiếp không có bộ phận Injector và ống dòng).

Máy phát Ozon (LIN 4.2X) với lưu lượng dòng khí ra là 2.00 Lít/phút, công suất trung bình của máy đạt 1.72 g/h; nồng độ Ozon trung bình máy phát cấp vào trong dung dịch là 14.33 mg/L.

Với hệ Injector - ống dòng, thiết kế thêm bộ phận injector ngay đầu đường ống dẫn nước.

+ Hệ thống dây dẫn nước tuần hoàn có chiều dài 25 m, đường kính ống 2 cm.

+ Máy bơm (Invitec - Đài Loan) có các thông số: cao vị 5 m, tốc độ đẩy 5 m^3/h, công suất P = 300 W

Trong các thí nghiệm, thể tích mẫu nước thải thực tế là 50 Lít, pH của nước thải trong suốt quá trình phản ứng được giữ tại giá trị 9.Tiến hành sục Ozon trực tiếp và đưa Ozon qua hệ Injector vào dung dịch nước thải thực tế, sau 30 phút, lấy mẫu phân tích đánh giá hiệu quả xử lý màu. Thí nghiệm được khảo sát liên tục trong 10 giờ. Lượng Ozon thoát ra được hấp thụ vào dung dịch KI (2 %) để tránh bị phát tán ra môi trường.

2.3. Các phương pháp phân tích

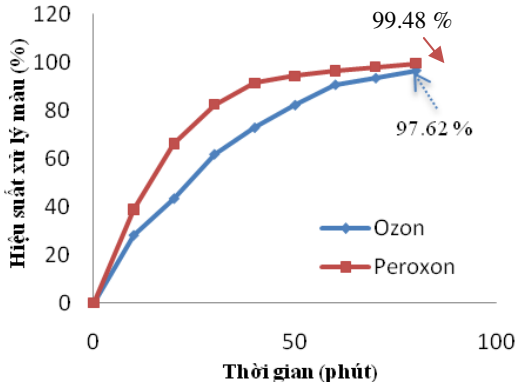
Các phép phân tích thực hiện trong nghiên cứu được tiến hành theo các phương pháp tiêu chuẩn [1], hàm lượng ozon trong nước được xác định bằng thuốc thử Indigo, hàm lượng H_2O_2 trong nước được xác định bằng thuốc thử $KMnO_4$.

3. Kết quả và thảo luận

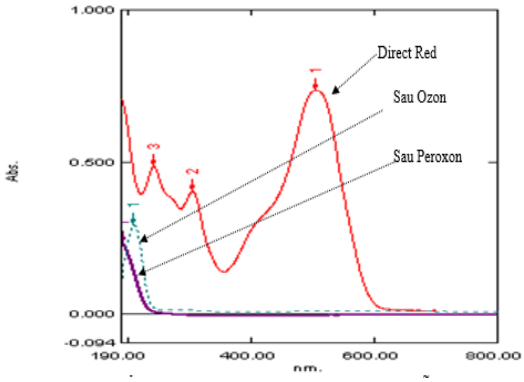
Đánh giá hiệu quả xử lý màu giữa phương pháp Ozon hóa và Peroxon đối với mẫu phẩm trực tiếp Direct Red 23 tự pha. Các thông số đầu đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Giá trị một số thông số ban đầu đối với mẫu phẩm tự pha và mẫu nước thải thực tế

Thông số	Giá trị một số thông số ban đầu		
	Đơn vị	Mẫu phẩm Direct Red 23	Mẫu phẩm nhuộm thực tế
pH	-	7.51	8.86
TSS	mg/L	13.5	50.3
Độ màu	Pt – Co	4258	5350
COD	mg/L	442	410
BOD_5	mg/L	30	46



Hình 3. So sánh hiệu quả xử lý màu giữa phương pháp Ozon hóa và Peroxon.



Hình 4. Phổ UV-VIS so sánh hiệu quả xử lý màu giữa phương pháp Ozon hóa và Peroxon.

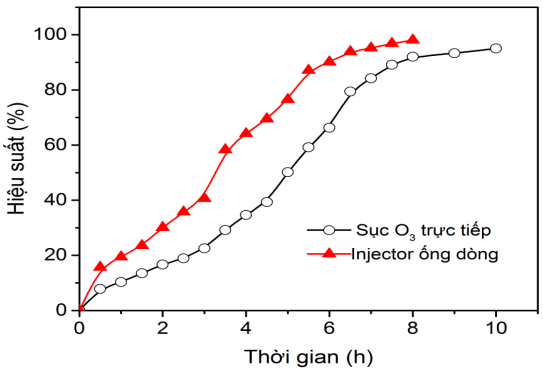
3.1. Đánh giá hiệu quả xử lý màu dung dịch phẩm Direct red 23 giữa phương pháp Ozon hóa và Peroxon

Kết quả thực nghiệm được thể hiện trên hình 3 cho thấy, sau 80 phút, hiệu quả xử lý màu dung dịch phẩm đỏ trực tiếp Direct red 23 bằng phương pháp Peroxon cao hơn phương pháp ozon hóa (99.48 % so với 97.62 %). Việc đánh giá hiệu quả xử lý của hai quá trình này còn được chứng minh qua việc đo phổ UV - VIS của dung dịch phẩm trước và sau xử lý. Kết quả thực nghiệm trên hình 4 cho thấy ảnh phổ UV - VIS của dung dịch phẩm Direct red 23 trước xử lý có xuất hiện các pic đặc trưng của các nhóm mang màu và liên kết đôi, sau xử lý, tất cả các pic đặc trưng này đều bị mất đi do dung dịch phẩm ban đầu đã bị phá vỡ cấu trúc hóa học, và chuyển về dạng các hợp chất trung gian đơn giản, không còn hoặc ít có khả năng hấp thụ màu. Thêm nữa, pic đặc trưng của dung dịch phẩm sau xử lý khi sử dụng phương pháp Peroxon thấp hơn so với khi sử dụng phương pháp Ozon hóa. Điều này có thể giải thích là do quá trình Peroxon tạo nhiều gốc *OH hơn quá trình Ozon hóa. Sự xuất hiện nhiều các gốc *OH dẫn đến sự gia tăng các phản ứng dây chuyền, làm tốc độ phản ứng nhanh hơn, nên các hợp chất trong dung dịch bị oxy hóa mạnh hơn [2, 6].

Để xử lý độ màu của dung dịch phẩm Direct Red 23 (500 ppm, có độ màu 4258 Pt - Co) nằm trong giới hạn cho phép của QCVN 13:2009/BTNMT (cột B là 150 Pt - Co) thì quá trình Ozon hóa cần 80 phút (độ màu còn 142 Pt-Co), trong khi đó, quá trình Peroxon cần 70 phút (độ màu chỉ còn 84 Pt - Co).

Tuy nhiên, với mục đích ứng dụng xử lý màu nước thải dệt nhuộm thực tế, cần thiết phải lựa chọn phương pháp phù hợp (dễ vận hành, không cầu kỳ về thiết bị và các bước tiến hành). Trong khi đó, quá trình Peroxon có sử dụng dung dịch H_2O_2, nên việc sử dụng, cũng như điều chỉnh cho đúng tỷ lệ nồng độ (H_2O_2/O_3 = 0.5) đối với người vận hành ở các cơ sở thực tế sẽ khá phức tạp. Mặt khác, tuy quá trình Ozon cho hiệu quả thấp và thời gian kéo dài hơn so với Peroxon, nhưng để xử lý cho độ màu đạt ngưỡng tiêu chuẩn cho phép xả thải thì quá trình Ozon có thể đáp ứng được, mà không bị kéo dài thời gian phản ứng quá nhiều so với quá trình Peroxon. Chính vì thế, bài báo lựa chọn phương pháp Ozon hóa để tiến hành nghiên cứu đánh giá hiệu quả xử lý màu nước thải nhuộm thực tế tại cơ sở dệt nhuộm làng nghề Vạn Phúc.

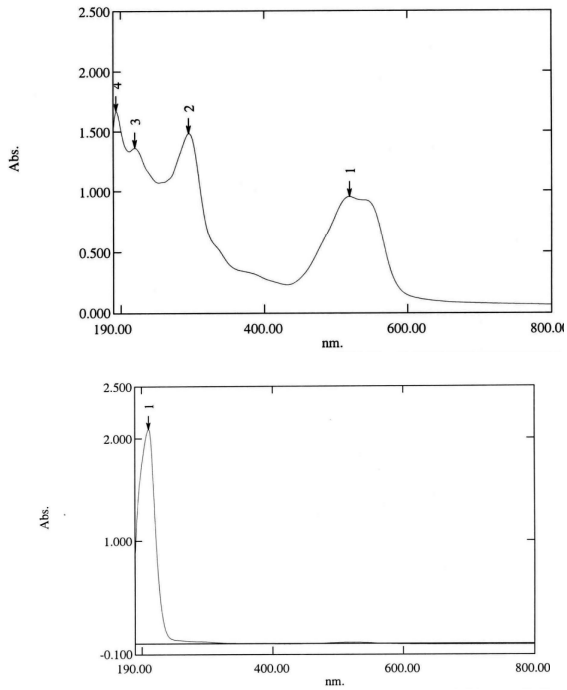
3.2. Đánh giá khả năng xử lý màu bằng phương pháp Ozon hóa đối với mẫu nước thải dệt nhuộm thực tế tại làng nghề Vạn Phúc – Hà Đông trên hai hệ thiết bị (sục ozon trực tiếp và cấp ozon qua hệ Injector-ống dòng)



Hình 5. So sánh hiệu quả xử lý màu nước thải nhuộm thực tế trên hai hệ thiết bị: sục Ozon trực tiếp và cấp Ozon qua hệ Injector-ống dòng.

Kết quả thực nghiệm trên hình 5 cho thấy: với mẫu nước thải nhuộm thực tế, phương pháp cấp Ozon qua hệ Injector-ống dòng cho hiệu quả xử lý màu cao hơn (đạt 98.05 % sau 8 giờ), trong khi hệ sục Ozon trực tiếp cho hiệu quả xử

lý màu đạt 95.03 % sau 10 giờ (sau 8 giờ chỉ đạt được 92.03 %). Khi sục Ozon trực tiếp vào dung dịch nước thải, sau 10 giờ, độ màu vẫn còn 264 Pt - Co (chưa đạt tiêu chuẩn xả thải QCVN 13:2009/BTNMT). Trong khi đó, khi cấp Ozon qua hệ Injector - ống dòng, chỉ sau 8 giờ xử lý, độ màu còn 104 Pt - Co, dưới mức tiêu chuẩn xả thải.



Hình 6. Phổ UV - VIS của mẫu nước thải nhuộm thực tế trước và sau quá trình Ozon hóa.

Ảnh phổ UV-VIS trên hình 6 khẳng định Ozon đã oxy hóa được các hợp chất màu có trong nước thải thực tế, sau quá trình Ozon hóa, tất cả các pic đặc trưng của các nhóm mang màu, các cấu trúc mạch vòng của phân tử phẩm nhuộm đều không còn, do quá trình Ozon hóa đã oxy hóa và phá vỡ cấu trúc của các nhóm này.

Khi xử lý màu nước thải nhuộm thực tế bằng hệ sục Ozon trực tiếp, lượng Ozon bị thoát ra ở dạng khí tương đối nhiều, nhất là khi thời gian phản ứng kéo dài, là do ban đầu, nồng độ phẩm nhuộm trong nước thải còn cao, nên ngoài quá trình tự phân hủy, ozon còn làm phá vỡ cấu trúc của phân tử phẩm nhuộm, theo thời gian, do bị phá vỡ cấu trúc, nồng độ các phân tử phẩm nhuộm ban đầu giảm dần, lượng Ozon tiêu thụ cho các phản ứng với phẩm nhuộm dần ít hơn.

Việc cải tiến thiết bị bằng cách cấp Ozon qua Injector kết hợp với hệ thống ống dòng với mục đích làm tăng khả năng hòa tan Ozon vào dung dịch nước thải (nước thải chạy qua làm tăng áp suất hút khí Ozon đi vào dung dịch, khả năng xáo trộn và hòa tan ozon vào nước cao hơn). Mặt khác, thời gian tồn tại của Ozon trong ống kín lâu hơn sẽ tận dụng được hết khả năng oxy hóa của Ozon đối với phẩm nhuộm để hạn chế lượng Ozon thoát ra ngoài. Lượng Ozon dư thoát ra ngoài trên hai hệ thiết bị của mẫu thí nghiệm trên và thu được kết quả như sau:

+ Đối với phương thức sục Ozon trực tiếp, lượng ozon dư thoát ra là 56.82 mg/h.

+ Đối với phương thức cấp ozon qua hệ Injector - ống dòng, lượng ozon dư thoát ra là 8.16 mg/h.

Như vậy, sử dụng hệ injector - ống dòng cũng làm giảm sự thất thoát Ozon ra ngoài không khí, tăng hiệu quả xử lý màu của nước thải nhuộm.

4. Kết luận

Quá trình Ozon hóa và Peroxon đều có khả năng oxy hóa, phá vỡ cấu trúc của các hợp chất mang màu để xử lý màu của dung dịch phẩm Direct red 23 với hiệu quả cao.

Bài báo đã so sánh và xác định được quá trình Peroxon cho hiệu quả xử lý màu cao hơn. Sau thời gian xử lý 80 phút, quá trình Peroxon cho hiệu suất xử lý màu đạt 99.48 %, quá trình Ozon hóa cho hiệu suất xử lý màu đạt 97.62 %.

Để dễ ứng dụng vào thực tế, chọn pH 9 cho quá trình Ozon hóa nhằm xử lý nước thải sau công đoạn nhuộm từ làng nghề Vạn Phúc. Lựa chọn cấp Ozon vào dung dịch qua hệ Injector - ống dòng thay cho sục Ozon trực tiếp vào dung dịch nước thải phẩm nhuộm đã tận dụng và hạn chế lượng khí Ozon dư thoát ra ngoài, đồng thời, làm giảm thời gian phản ứng, nâng cao hiệu quả của quá trình Ozon hóa (thời gian phản ứng giảm từ 10 giờ xuống 8 giờ, mà hiệu quả xử lý màu tăng từ 95.03 % lên đến 98.05 %). Độ màu của dung dịch sau xử lý đạt 104 Pt - Co, phù hợp tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 13:2009/BTNMT (cột B, 150 Pt - Co).

Lời cảm ơn

Công trình này nhận được sự hỗ trợ tài chính từ đề tài TN-16-09 (Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội).

Tài liệu tham khảo

[1] Tập đoàn dệt may Việt Nam (2006), Xây dựng, rà soát các chỉ tiêu, định mức phát thải nước thải đặc trưng cho các loại nguyên liệu, Ban Kỹ thuật công nghệ và môi trường, Hà Nội.

[2] Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2006), Các quá trình oxi hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải, NXB khoa học kĩ thuật, Hà Nội.

[3] Assalin M.R., dos Santos A.E., Duran N (2009), "Combined System of Activated Sludge and Ozonation for the Treatment of Kraft E1 Effluent", International Journal Environmental Research and Public Health, pp.1145-1154.

[4] Baban A., Yediler A., Lienert D., Kemerdere N., Kettrup A (2003), "Ozonation of high strength segregated effluents from a woollen textile dyeing and finishing plant", Dyes and Pigments, 58, pp.93-98.

[5] Ngô Hồng Ánh Thu, Vũ Thị Bích Ngọc, Trịnh Lê Hùng, Xử lý màu thuốc nhuộm dư trong nước thải nhuộm bằng phương pháp Ozon hóa, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học – Tập 20, số 1/2015.

[6] Akmehmet Balcıoğlu I., Arslan Alaton I (2001), "Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O_3 and O_3/H_2O_2 processes", WaterScience Technology, 43 (2), pp.221-228.

Decolorization of Textile Wastewater by an Advanced Oxidation Process

Vu Thi Bich Ngoc, Hoang Thi Huong Hue, Trinh Le Hung

Faculty of Chemistry, VNU University of Science,
19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi

Abstract: Peroxone process has recently been considered as an effective method for textile wastewater treatment due to higher color removal efficiency and shorter treatment time. This study investigated color removal efficiency between ozonation and peroxone method for textile wastewater treatment. The removal efficiency for residual dyes Direct red 23 using peroxone method were higher than ozonation. However, ozonation method proved to be simple, easy to operate and relatively fast in practical conditions in Vietnam. This method was applied for removal of residual dyes in wastewater from Van Phuc, a textile village from northern Vietnam. To increase efficiency, reduce the treatment

time and lessen the amount the amount of excess ozone, an injector system was used in the wastewater treatment equipment. The color removal efficiency for residual dyes in textile wastewater was 98.05 % in 8 hours treatment time with the aid of the injector system. The amount of ozone escaped was reduced from 56.82 mg/h to 8.16 mg/h, compared with direct ozone supply.

Keywords: Advanced oxidation processes, ozonation, peroxone, Direct red 23, injector.