

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ MÀU NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM HOẠT TÍNH BẰNG KEO TỤ - TẠO BÔNG VỚI SẮT SUNPHAT/ZEOLITE

Phan Kiêm Hào*, Nguyễn Xuân Hoàn, Lê Huy Bá

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP.HCM

**Email: mtngoclanco@gmail.com*

Ngày gửi bài: 07/01/2019; Ngày chấp nhận đăng: 06/3/2019

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, màu hoạt tính từ nước thải dệt nhuộm được xử lý bằng phèn sắt sulphate/zeolite. Nghiên cứu được tiến hành trên mẫu nước thải nhân tạo với màu nhuộm hoạt tính Sunzol Black B (SBB) 150%, Sunfix Red S3B (SRS) 100%. Kết quả cho thấy sử dụng phèn sắt sunphate/zeolite có khả năng xử lý được độ màu cao, độ màu giảm từ 1000-3000 Pt-Co xuống 50-150 Pt-Co với hiệu suất xử lý đạt 90-95%; hiệu suất xử lý COD đạt 70-72%. Điều kiện tối ưu để xử lý màu thuốc nhuộm và khoáng hóa thuốc nhuộm là: pH 12, tốc độ khuấy 80 vòng/phút, thời gian khuấy 5 phút, nồng độ phèn sắt sulphate 800 mg/L và zeolite là 600 mg/L.

Từ khóa: Xử lý màu, nước thải, phèn sắt, keo tụ tạo bông, nhu cầu oxy hóa học (COD).

1. MỞ ĐẦU

Theo báo cáo của ICAC (International Cotton Advisory Committee) năm 2003, lượng nước thải ra từ quá trình dệt nhuộm bình quân từ 40 m³/tấn vải đến 300 m³/tấn vải [1]. Nước thải nhuộm vải thải ra các hợp chất hữu cơ có phân tử lượng lớn, có chứa nhiều mạch vòng thơm (dị vòng, đơn vòng và đa vòng) nên rất khó xử lý bằng biện pháp sinh học. Lượng nước sử dụng cho các công đoạn sản xuất chiếm khoảng 72,3% với lượng lớn nhất cho công đoạn nhuộm [2]. Công đoạn nhuộm thường sử dụng một lượng lớn các loại thuốc nhuộm tổng hợp và các loại chất trợ để tạo màu sắc khác nhau cho vải. Nước thải ngành dệt thường có độ màu và nồng độ chất hữu cơ cao, gây ô nhiễm nghiêm trọng cho môi trường do số lượng lớn và nồng độ chất ô nhiễm cao trong nước thải [3].

Thuốc nhuộm hoạt tính là một trong những loại thuốc nhuộm quan trọng nhất dùng để nhuộm vải sợi bông và thành phần bông trong vải sợi pha, chúng có một số ưu điểm như: màu sắc tươi sáng, gam màu rộng và phong phú, có độ bền giặt cao, nhuộm dễ dàng và dễ đều màu [3]. Trong tổng số các loại thuốc nhuộm mà ngành dệt nhuộm sử dụng, màu nhuộm hoạt tính chiếm trên 50% màu nhuộm vải [4]. Để nhuộm các loại vật liệu dệt ưa nước, người ta dùng những lớp thuốc nhuộm hoà tan trong nước, chúng khuếch tán và gắn màu vào xơ sợi nhờ các lực liên kết hoá lý, liên kết ion hoặc liên kết đồng hoá trị với thuốc nhuộm hoạt tính [5]. Trong quá trình nhuộm vải, lượng thuốc nhuộm hoạt tính thất thoát và đi vào dòng thải khoảng 10-50%, nhiều nhất so với các loại màu nhuộm khác [6].

Nghiên cứu đã tiến hành xây dựng mẫu giả lập với 2 loại thuốc nhuộm hoạt tính là Sunzol Black B 150% (SBB), Sunfix Red S3B 100% (SRS). Thí nghiệm nghiên cứu khả năng loại bỏ độ màu và COD bằng phương pháp keo tụ trong điều kiện đồng kết tủa phèn sắt sulphate/zeolite và đối chứng với các chất keo tụ như phèn sắt sulphate và zeolite trên nước

thải giả lập được pha chế giống mẫu nước thải thật lấy từ trạm xử lý nước thải Công ty Cổ phần Dệt nhuộm Liên Phương (số 18, đường Tăng Nhơn Phú, Phước Long B, Quận 9, TP. Hồ Chí Minh). Nghiên cứu chỉ ra hỗn hợp sắt sulphate/zeolite là chất keo tụ mang lại hiệu quả cao để loại bỏ độ màu thuốc nhuộm hoạt tính, đồng thời làm giảm COD của nước thải dệt nhuộm, tăng tỷ lệ BOD₅/COD thuận lợi cho việc áp dụng các phương pháp xử lý sinh học bậc 2.

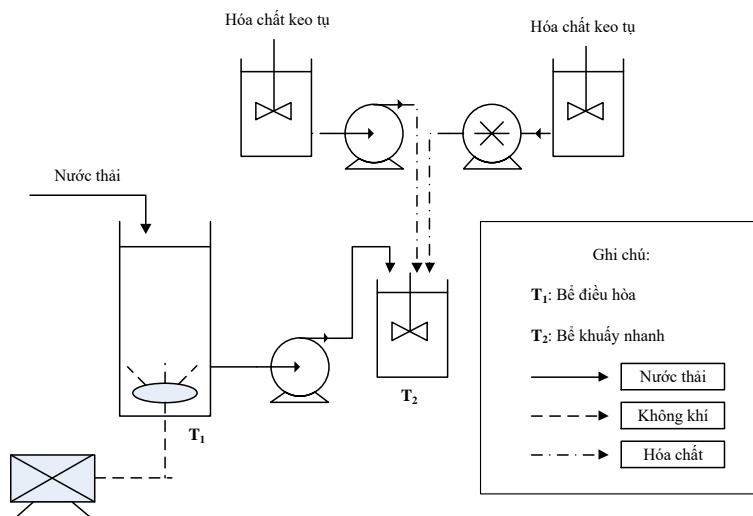
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Pha chế nước thải giả lập và mô hình thí nghiệm

Quy trình pha chế nước thải giả định: cân mỗi loại bột màu là Sunzol Black B 150% (SBB) và Sunfix Red S3B 100% (SRS) với lượng 4 g. Hòa tan chúng với 1000 mL nước cất, sau đó cho thêm dung dịch NaOH để điều chỉnh lên pH 13. Dung dịch được định mức lên thành 2 L. Tiến hành thủy phân bằng cách đun trong bình cầu thủy tinh trong 2 giờ ở nhiệt độ 100 °C (tương tự quá trình nhuộm trong thực tế). Để nguội các dung dịch màu nhuộm hoạt tính này đến dưới 30 °C, sau đó sử dụng cho các thí nghiệm nghiên cứu. Dung dịch thuốc nhuộm hoạt tính thủy phân trên nhằm tạo ra nước thải gần giống với nước thải thực tương ứng với nồng độ thuốc nhuộm thủy phân khi nhuộm 2% (tỷ lệ thuốc nhuộm hoạt tính so với vật liệu nhuộm), tỷ lệ 1:10 và trên cơ sở tính toán 80% thuốc nhuộm hoạt tính được gắn màu lên xơ sợi, khoảng 20% còn lại bị thủy phân và đi vào dòng thải trong quá trình giặt [7].

Dung dịch các chất keo tụ: Dung dịch gốc được chuẩn bị bằng cách hòa tan 200 ± 1 mg bột hóa chất (FeSO₄, Zeolite) trong 100 mL nước cất khuấy từ trong 5-30 phút, sau đó siêu âm trong 70 phút để tạo hỗn hợp đồng nhất. Dung dịch gốc được trữ lạnh ở 5 °C và được pha loãng đến nồng độ thích hợp sử dụng cho các thí nghiệm khác nhau (từ 80-350 mg/L).

Tất cả các thí nghiệm được thực hiện trên mô hình keo tụ - tạo bông quy mô phòng thí nghiệm để xử lý nước thải dệt nhuộm. Sơ đồ mô hình thí nghiệm được trình bày trong Hình 1. Đầu tiên, nước thải được cho qua bể điều hòa, trong bể được cấp khí bằng máy nén khí và đĩa thổi khí, mục đích điều hòa lưu lượng và nồng độ nước thải. Sau đó, nước thải được bơm từ bể điều hòa sang bể khuấy nhanh bằng bơm định lượng, ở đó hóa chất keo tụ (zeolite, phèn sắt) với các liều lượng khác nhau được bơm vào và khuấy trộn với nước thải. Thời gian lưu nước trong bể khuấy nhanh dao động trong khoảng 1-10 phút. Mẫu nước thải được lấy từ bể điều hòa và đầu ra của mô hình thí nghiệm để phân tích độ màu và giá trị COD để đánh giá hiệu quả khử màu và khoáng hóa dưới thuật ngữ COD.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm

2.2. Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Nước thải dệt nhuộm giả lập chứa 1 trong 2 hoặc đồng thời cả 2 loại thuốc nhuộm hoạt tính (theo tỷ lệ 1:1) là Sunfix Red (SRS) và Sunzol Black B (SBB).

Nội dung nghiên cứu: Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ - tạo bông với các chất keo tụ là phèn sắt sulphate - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Ferrous Sulphate Heptahydrate Iron II) nồng độ 98%, zeolite ($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$) nồng độ 99% và hỗn hợp cả phèn sắt sulphate/zeolite. Thí nghiệm được thực hiện nhằm xác định ảnh hưởng của pH dung dịch, liều lượng chất keo tụ, tốc độ khuấy, thời gian phản ứng lên hiệu quả loại bỏ COD và độ màu của nước thải dệt nhuộm.

2.3. Phương pháp phân tích

- Phương pháp đo pH: Đo bằng máy pH Metter Toledo;
- Phương pháp đo độ màu: Đo bằng máy quang phổ UV-VIS DR 5000;
- Phương pháp đo COD: Xác định theo phương pháp được trình bày trong tiêu chuẩn Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW 5220C:2012).

2.4. Phương pháp xử lý số liệu

Tất cả số liệu được xử lý dùng công cụ Microsoft Excel.

2.4.1. Phương pháp thống kê toán học

Các phương pháp thống kê được thực hiện gồm các trị số trung bình và độ lệch chuẩn của 3 lần lặp lại các giá trị đo đạc và phân tích.

- Trị số trung bình số học \bar{x} được tính:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n}$$

- Độ lệch chuẩn S được tính bởi công thức:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Trong đó: \bar{x} là số bình quân; x_i là giá trị thu được lần thứ i khi thí nghiệm được lặp lại n lần; n là số đơn vị tổng thể.

2.4.2. Tính toán hiệu suất xử lý COD, độ màu

Hiệu quả xử lý COD được tính theo phương trình

$$\text{Hiệu suất xử lý (\%)}: \frac{\text{COD}_o - \text{COD}}{\text{COD}_o} \times 100\%$$

Trong đó: COD_o : nồng độ COD đầu vào; COD: nồng độ COD sau xử lý.

Hiệu quả xử lý màu được tính theo phương trình:

$$\text{Hiệu suất xử lý (\%)}: \frac{A_o - A}{A_o} \times 100\%$$

Trong đó: A_o : Độ màu đầu vào; A: Độ màu sau xử lý.

2.5. Phương pháp thí nghiệm

Thí nghiệm sử dụng hóa chất keo tụ như zeolite, phèn sắt sulphate, hỗn hợp phèn sắt sulphate/zeolite để xác định ảnh hưởng của pH, tốc độ khuấy, thời gian phản ứng, liều lượng chất keo tụ lên hiệu quả loại bỏ độ màu và COD của nước thải dệt nhuộm.

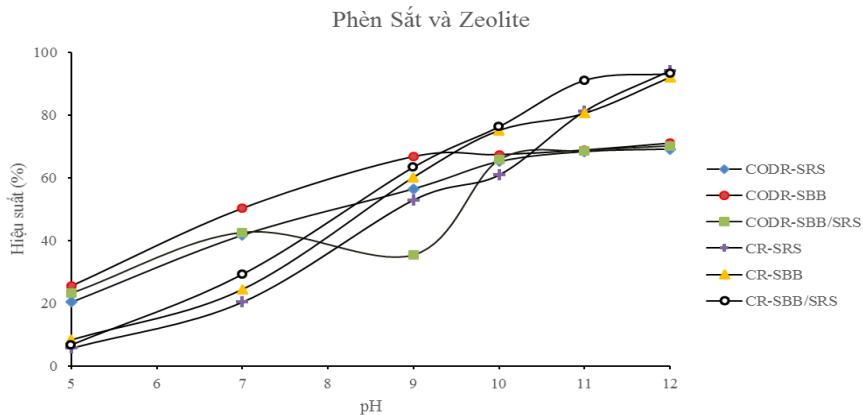
Bảng 1. Các điều kiện khảo sát với hóa chất keo tụ

Bước thí nghiệm	Yếu tố	Khoảng khảo sát
1	pH	5-12
2	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	40-80
3	Thời gian khuấy phản ứng (phút)	1-5
4	Nồng độ chất keo tụ (mg/L)	600-800
5	Độ màu (Pt-Co)	1000-3000

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

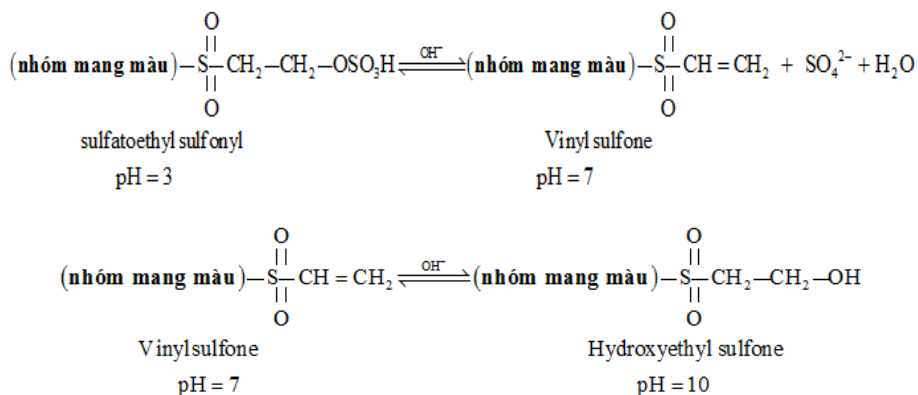
3.1. Ảnh hưởng của pH ban đầu lên hiệu quả loại bỏ COD và độ màu

Nghiên cứu tiến hành khảo sát hiệu quả xử lý COD và độ màu với các giá trị pH khác nhau từ 5-12 ở các điều kiện như: tốc độ khuấy 80 vòng/phút, thời gian khuấy 3 phút, liều lượng phèn sắt/zeolite 1400 mg/L, độ màu 1000 Pt-Co.



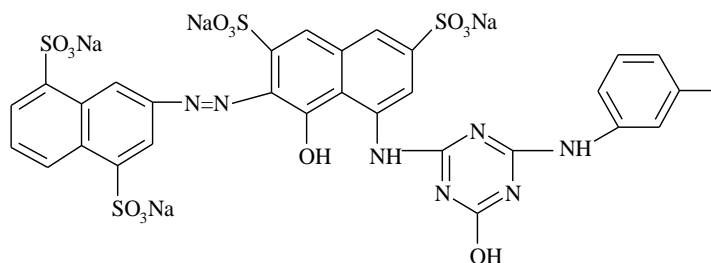
Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại bỏ COD và độ màu của phèn sắt và zeolite

Từ Hình 2, thấy rằng tại pH > 9, cấu trúc của các loại thuốc nhuộm hoạt tính chủ yếu ở dạng hydroxyethyl sulfone như miêu tả trong Hình 3. Dạng tồn tại này có thể dễ dàng tạo liên kết giữa π electron của màu nhuộm với nhóm cis-hydroxyl trong chất keo tụ. Vì thế, màu nhuộm có thể bị loại trừ bởi các chất keo tụ (phèn sắt sulphate, zeolite).

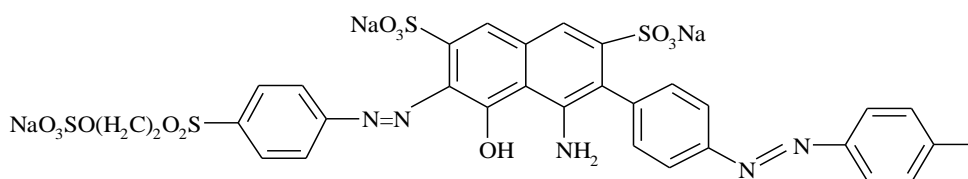


Hình 3. Quá trình thay đổi cấu trúc phân tử của vinylsulfone ở các pH khác nhau

Ngược lại, tại pH trung tính và acid, phân tử màu nhuộm bị proton hóa, trên phân tử màu xuất hiện các gốc mang điện tích dương tại vị trí của nhóm amine (Hình 4). Tương tác đẩy giữa chất keo tụ mang điện tích dương cùng dấu với màu nhuộm dẫn đến hiệu suất khử màu hầu như không đáng kể tại các giá trị pH này.



Thuốc nhuộm SRS



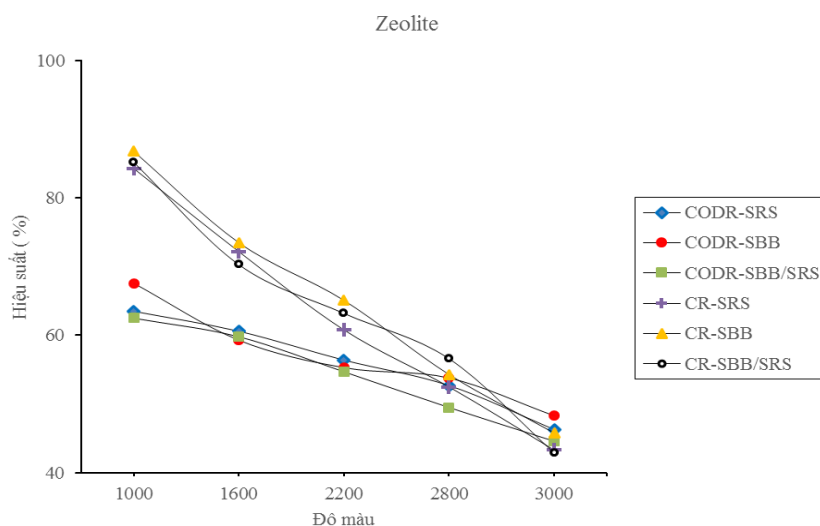
Thuốc nhuộm SBB

Hình 4. Cấu trúc thuốc nhuộm SRS và SBB

Vậy pH tối ưu để thực hiện quá trình keo tụ tạo bông là 12 với các loại nước thải chứa màu hoạt tính SRS, SBB và SRS/SBB.

3.2. Hiệu quả xử lý màu, COD đối với zeolite

Hình 5 cho thấy được hiệu quả xử lý tốt nhất của hóa chất Zeolite (nồng độ 600 mg/L) ở độ màu 1000 Pt-Co với 03 loại nước thải SRS, SBB, SRS/SBB lần lượt là 84,3%, 86,8%, 85,2% và hiệu quả xử lý COD là 63,5%, 67,6%, 62,5%. Tuy nhiên, khi độ màu tăng lên cao trên 1000 Pt-Co, hiệu suất xử lý màu giảm xuống một cách rõ rệt (độ màu tăng từ 1000 đến 3000 Pt-Co thì hiệu suất loại bỏ màu giảm từ 85% xuống 45%).

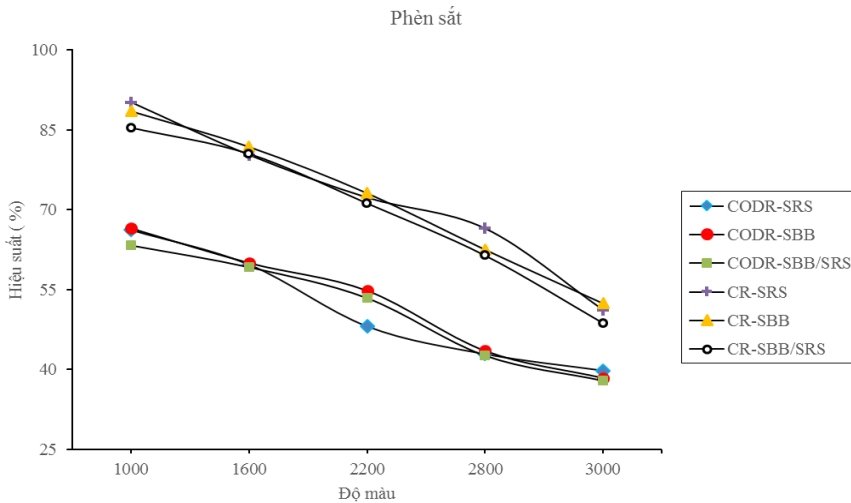
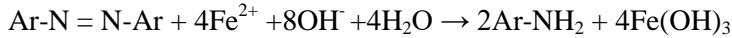


Hình 5. Ảnh hưởng của độ màu ban đầu đến hiệu suất loại bỏ màu và COD khi sử dụng zeolite làm chất keo tụ

3.3. Hiệu quả xử lý màu, COD đối với phèn sắt

Hình 6 chỉ ra rằng hiệu quả xử lý tốt nhất của hóa chất keo tụ phèn sắt sulphate (nồng độ ban đầu 800 mg/L) ở độ màu 1000 Pt-Co với 03 loại nước thải SRS, SBB, SRS/SBB lần lượt là 90,2%, 88,5%, 85,4% và hiệu quả xử lý COD là 66,2%, 66,5%, 63,3%. Cũng giống như xử lý nước thải dệt nhuộm bằng zeolite, khi độ màu tăng lên cao trên 1000 Pt-Co, hiệu suất xử lý màu giảm xuống một cách nhanh chóng.

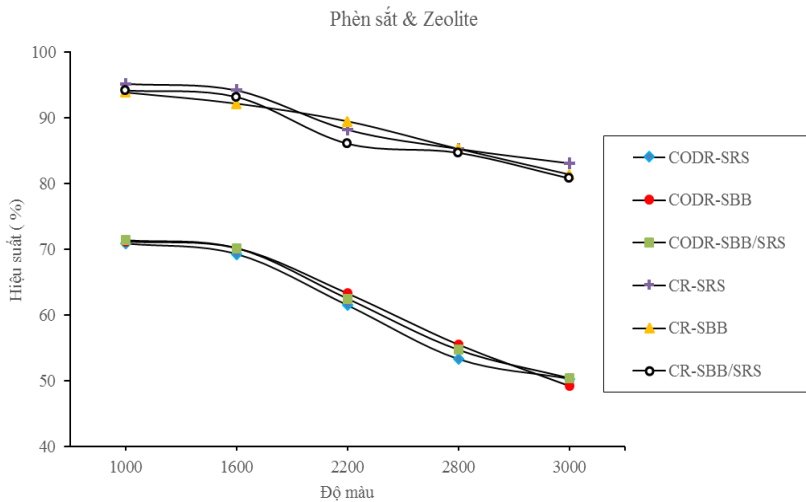
Nghiên cứu cho thấy màu nước thải dệt nhuộm bị loại bỏ bằng cách phá vỡ phần chromophore của thuốc nhuộm hoạt tính, liên kết đôi nitơ (-N=N-). Phản ứng oxy hóa khử sau đây cho thấy cơ chế tẩy màu:



Hình 6. Ảnh hưởng của độ màu ban đầu đến hiệu suất loại bỏ màu và COD khi sử dụng phèn sắt làm chất keo tụ

3.4. Hiệu quả xử lý màu, COD của hỗn hợp zeolite/phèn sắt

Hiệu quả xử lý ít chênh lệch khi thay đổi độ màu trong trường hợp kết hợp phèn sắt và zeolite theo tỷ lệ 4:3 (Hình 7).



Hình 7. Ảnh hưởng của độ màu ban đầu đến hiệu suất loại bỏ màu và COD khi sử dụng hỗn hợp phèn sắt/zeolite làm chất keo tụ

Hỗn hợp này xử lý hiệu quả ở độ màu 1000-3000 Pt-Co với hiệu suất xử lý màu đạt trên 90% khi sử dụng zeolite với nồng độ 600 mg/L kết hợp với phèn sắt nồng độ 800 mg/L. Khi độ màu gia tăng trên ngưỡng 1600 Pt-Co thì hiệu suất loại bỏ màu bắt đầu giảm dần. Ở độ màu 3000 Pt-Co, hiệu suất xử lý đối với các loại màu SRS, SBB, SRS/SBB lần lượt là 83,1%, 81,4%, 80,8%, hiệu suất xử lý COD lần lượt 50,3%, 49,2%, 50,4%.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu loại bỏ độ màu và COD nước thải dệt nhuộm với màu hoạt tính giả định bằng hóa chất keo tụ zeolite, sắt sulfate, sắt sulfate kết hợp zeolite cho thấy: hỗn hợp chất keo tụ phèn sắt sulphate/zeolite có khả năng xử lý độ màu cao lên đến 3000 Pt-Co. Trong khi, ở các thí nghiệm chỉ sử dụng hoặc phèn sắt hoặc zeolite chỉ xử lý hiệu quả ở độ màu dưới 1000 Pt-Co. Tại pH ≥ 10 , cấu trúc màu của thuốc nhuộm chuyển sang dạng hydroxyethyl sulfone và dễ phản ứng với các hóa chất keo tụ, do đó hiệu quả loại bỏ màu và COD được cải thiện đáng kể. Trong nghiên cứu này, zeolite đóng vai trò là chất ổn định pH và đồng keo tụ với phèn sắt. Nghiên cứu chỉ ra rằng sử dụng hỗn hợp phèn sắt/zeolite cho hiệu quả loại bỏ màu và COD cao nhất tại pH 12, tốc độ khuấy 80 vòng/phút, thời gian khuấy 5 phút, nồng độ phèn sắt 600 mg/L và zeolite 800 mg/L. Chi phí xử lý nước thải dệt nhuộm bởi keo tụ bằng phèn sắt kết hợp zeolite là 0,403 USD/m³, thấp hơn so với các phương pháp oxy hóa và keo tụ thông thường khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Georgiou D., Aivazidis A. - Cotton-textile wastewater management: Investigating different treatment methods, *Water Environment Research* **84** (1) (2012) 54-64.
2. Kariyajjanavar P., Jogtappa N., Nayaka Y.A. - Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method, *Journal of Hazardous Materials* **190** (1-3) (2011) 952-961.
3. Nguyen Thi Phuong Loan - Greening textile industry in Vietnam, Thesis, Wageningen University, Wageningen, Netherlands (2011).
4. Sanja Papic, Natalija Koprivanac, Ana Loncaric Bozic, Azra Metes. - Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process, *Dyes and Pigments* **62** (3) (2004) 291-298.
5. Cao Hữu Trọng, Hoàng Thị Linh - Hóa học Thuốc nhuộm, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1995) tr.5.
6. Elodie Guivarch, Stephane Trevin, Claude Lahitte, Mehmet A. Oturan. - Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, *Environmental Chemistry Letters* (2003) 38-44.
7. Nguyễn Thị Lan Phương - Nghiên cứu xử lý nâng cao nước thải chứa thuốc nhuộm hoạt tính bằng phương pháp điện hóa với điện cực chọn lọc, Luận án Tiến sĩ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (2017) tr.40.

ABSTRACT

TREATMENT OF REACTIVE TEXTILE WASTEWATER USING FERROUS SULFATE AND ZEOLITE

Phan Kiem Hao*, Nguyen Xuan Hoan, Le Huy Ba

Ho Chi Minh City University of Food Industry

*Email: *mtngoclenco@gmail.com*

In this study, activated color contained in textile wastewater is treated by the use of Sulfate iron only, zeolite only and a mixture of sulfate iron and zeolite in coagulation-flocculation processes. This study used Sunzol Black B (SBB) 150%, Sulfix Red S3B (SRS) 100% to make artificial wastewater with various concentrations. The results show that among used coagulants, mixture of sulfate iron and zeolite gave the highest efficiency in removal of color and COD from textile wastewater, namely, color declined from 1000-3000 Pt-Co to 50-150 Pt-Co in corresponding with 90-95% in removal efficiency of color, the COD removal efficiency reached 70-72%. The optimal conditions for removal of color and COD in this study obtained at pH 12, turbulent rate of 80 rpm, contact time of 5 minutes, dose of iron sulfate of 800 mg/L and zeolite with 600 mg/L.

Keywords: Textile treatment, wastewater, iron coagulant, coagulation-flocculation, chemical oxygen demand (COD).