

XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA VỚI ĐIỆN CỰC ANOT THÉP 304

Đến tòa soạn 15 - 3 - 2016

Nguyễn Thị Lan Phương, Nguyễn Ngọc Lân, Trần Thị Hiền, Trần Thị Ánh Ngọc
Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường - Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF REACTIVE DYE USING A 304 STAINLESS STEEL ELECTRODE

The present study was carried out to evaluate the efficiency of electrochemical oxidation using a 304 stainless steel anode for removing Chemical Oxygen Demand (COD) and color from wastewater, which is containing synthetic reactive dyes (RD) (Red 198, Yellow 142 and Blue 21) and treated by flocculation. Factors affecting the electrochemical processes such as current density, pH, electrolyte concentration, reaction time, temperature, initial concentration of dyes and energy consumption were studied. The results showed that under optimal conditions in terms of current density (30 mA/cm^2), pH (6), and NaCl concentration (0,25g/l), after 6 minutes, removal efficiencies for COD and color were over 17% and 90%, respectively. The level of energy consumption for dye degradation under these conditions was about 140 kWh/kg COD. The loss of dye due to its degradation during of electrochemical oxidation process was preliminary measured by Ultraviolet radiation Visible (UV – Vis). The results of UV – Vis analysis showed that, after electrochemical oxidation treatment, the azo groups and the aromatic rings were decomposed into simpler substances.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Thuốc nhuộm hoạt tính (TNHT) là một trong những tiến bộ về kỹ thuật quan trọng nhất ở thế kỷ 20 trong lĩnh vực

thuốc nhuộm. Phần lớn thuốc nhuộm hoạt tính được tổng hợp từ các hợp chất hữu cơ có phân tử lượng khá lớn, chứa nhiều vòng thơm (đơn vòng, đa vòng, dị

vòng), nhiều nhóm chức khác nhau nên ở dạng thông thường và dạng bị thủy phân đều không dễ dàng phân hủy được bằng phương pháp sinh học. Do đó, tách TNHT ra khỏi dòng thải đã trở thành một thách thức đối với ngành công nghệ dệt nhuộm và là vấn đề quan trọng trong bảo vệ môi trường. Hiện nay quá trình điện hóa đang là một xu hướng thay thế trong xử lý màu của nước thải dệt nhuộm. Dòng điện gây ra phản ứng oxy hóa khử trên bề mặt các điện cực dẫn đến sự phân hủy các hợp chất hữu cơ. Phương pháp này phù hợp với môi trường vì các điện tử - tác nhân chính của quá trình - là một tác nhân sạch.

Phương pháp điện hóa áp dụng trong nghiên cứu có điện cực anot và catot là thép 304. Trong quá trình điện hóa xảy ra phản ứng oxy hóa trực tiếp trên bề mặt điện cực hay gián tiếp trong dung dịch thông qua gốc OH^* có khả năng oxy hóa mạnh nên có thể xử lý được các chất ô nhiễm và độ màu với hiệu suất cao. Ngoài ra, trong quá trình xử lý điện

cực thép 304 cũng bị tan một phần tạo Fe^{2+} tham gia vào quá trình keo tụ điện hóa và fenton điện hóa làm dung dịch mất màu nhanh chóng.

Các loại TNHT Yellow 145, Red 198 và Blue 21 được lựa chọn để nghiên cứu vì chúng mang những nhóm màu đặc trưng cho các TNHT được sử dụng phổ biến hiện nay, là những màu cơ bản (đỏ, xanh, vàng) được sử dụng để phối ghép màu trong sản xuất.

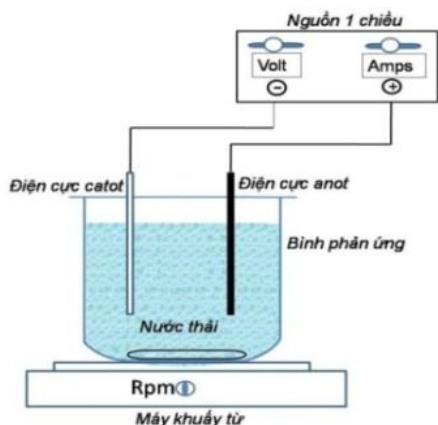
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Dung dịch hỗn hợp chứa các TNHT Yellow 145 - $C_{28}H_{20}ClN_9O_{16}S_5Na_4$, Red 198 - $C_{27}H_{18}ClN_7O_{15}S_5Na_4$, Blue 21 - $C_{18}H_{15}N_7OS$ tự pha chế với nồng độ 0,6 g/l (tỷ lệ 1:1:1), hòa tan trong nước cất rồi điều chỉnh pH bằng NaOH 20M đến 11 tiến hành đun trong bình cầu thủy tinh trong 2h ở nhiệt độ 100 °C (theo các bước tương tự quá trình nhuộm). Dung dịch TNHT trước và sau keo tụ có các thông số như sau:

Bảng 1. Các thông số nước thải chứa TNHT trước và sau keo tụ bằng PAC

Trước keo tụ			Sau keo tụ PAC		
COD (mg/L)	Độ màu (Pt – Co)	pH	COD (mg/L)	Độ màu (Pt – Co)	pH
806	45480	9,5	141	534	4,8



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý hệ thống thí nghiệm oxi hóa điện hóa

2.2. Tiến hành thí nghiệm oxi hóa điện hóa.

Hệ thống thí nghiệm được thể hiện trên hình 1. Lắp điện cực vào bình điện phân có dung tích 250 ml, nối điện cực với thiết bị điều chỉnh dòng điện. Cho nước thải (200 ml) vào bình điện phân, bật máy khuấy với tốc độ 100 vòng/phút. Điều chỉnh pH tới giá trị khảo sát bằng axit H_2SO_4 98%. Cho một lượng nhỏ NaCl vào và bật thiết bị điều chỉnh dòng điện. Chỉnh dòng tới giá trị khảo sát. Tiến hành thí nghiệm, trong thời gian thí nghiệm luôn giữ ổn định dòng bằng thiết bị điều chỉnh dòng. Các mẫu sau khi lấy được tiến hành loại bỏ Cl⁻ trước khi phân tích COD và xác định độ màu bằng máy đo màu UV – Vis. Độ màu được xác định thông qua đo mật độ quang của mẫu cần phân tích. Sau đó dựa vào đường chuẩn sẽ xác định được độ màu (Pt – Co) của mẫu cần phân tích.

2.3. Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu

NaCl 200 g/l chất tạo môi trường điện ly; H_2SO_4 đ 98%, NaOH (10M) để điều chỉnh pH; Dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0417M, Acid sunfuric, HgSO_4 dùng pha hỗn hợp COD; Chỉ thị màu Feroiin, dung dịch FAS ($\text{Fe}[\text{SO}_4].[\text{NH}_4]_2[\text{SO}_4].6\text{H}_2\text{O}$) 0,1M dùng để phân tích COD, dung dịch AgNO_3 0,02 mol/L, chỉ thị kali cromat 100 g/L, NaCl 0,02 mol/L dùng để xác định clorua.

2.4. Các phương pháp phân tích

- Đo độ màu Pt – Co được xác định theo phương pháp 2120 – Standard Methods [1]
- Phân tích COD của mẫu nước thải theo phương pháp “Hồi lưu đóng” [1]
- Xác định lượng ion Clo dư theo phương pháp chuẩn độ bạc nitrat với chỉ thị Cromat
- Công thức tính tiêu thụ năng lượng điện (Energy Consumption) [2].

$$EC = \frac{U.I.t}{3,6.V.(COD_t - COD_s)}$$

Trong đó:

U : Hiệu điện thế cấp cho hệ thống (V).

I : Cường độ dòng điện (A).

t : Thời gian điện hóa (s).

V : Thể tích mẫu (L).

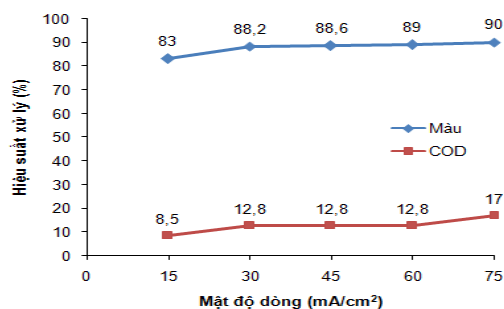
COD_t, COD_s: COD trước và sau điện hóa (mg/l).

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện

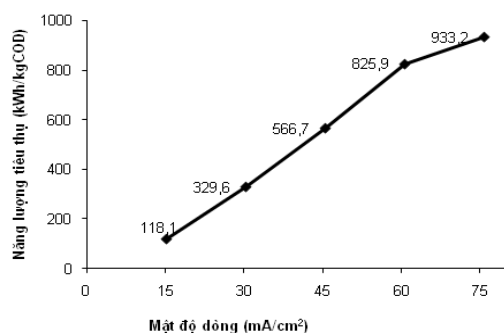
Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến khả năng xử lý COD và độ màu của

nước thải dệt nhuộm tự tạo chứa các TNHT (Yellow 145, Red 198 và Blue 21) được nghiên cứu trong dung dịch 0,25g/l NaCl, nhiệt độ phòng (25⁰C), pH = 5, thời gian điện phân 5 phút. Mật độ dòng khảo sát lần lượt tại các giá trị 15, 30, 45, 60, 75 mA/cm².



Hình 2. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến hiệu suất xử lý

Từ kết quả thu được trên đồ thị 2 cho thấy khi mật độ dòng điện tăng, hiệu suất xử lý COD và độ màu của Thép 304 đều có xu hướng tăng. Do khi tăng mật độ dòng điện, cũng làm tăng khả năng tạo thành các tác nhân oxy hóa, như Cl₂/HClO hay *OH dẫn đến hiệu suất xử lý COD và khử màu tăng. Ngoài ra khi tăng mật độ dòng điện, tác nhân keo tụ Fe²⁺ tan nhiều hơn dẫn đến hiệu suất xử lý màu và COD tăng.



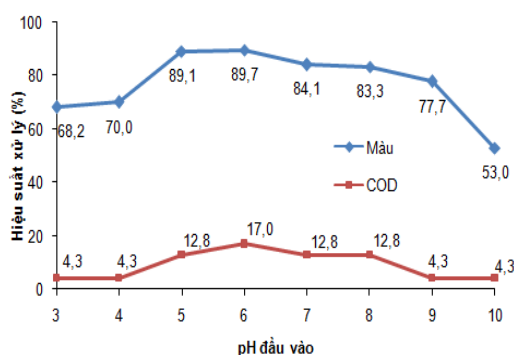
Hình 3. Ảnh hưởng của mật độ dòng điện đến điện năng tiêu thụ

Đồng thời khi mật độ dòng điện tăng phản ứng thoát khí H₂, O₂ có thể xảy ra mạnh tạo ra sự khuấy trộn làm tăng tốc độ khuếch tán của các phần tử tương tác.

Khi mật độ dòng tăng trên 30mA/cm² thì hiệu quả xử lý màu và COD gần như không tăng thêm (1-5%). Trong khi đó, theo hình 3, điện năng tiêu thụ lại tăng vọt khi tăng mật độ dòng. Vậy để tiết kiệm năng lượng mà vẫn đạt hiệu suất cao ta chọn giá trị mật độ dòng là 30 mA/cm² để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của pH

Các thí nghiệm được thực hiện dưới điều kiện NaCl là 0,25g/l, mật độ dòng điện 30mA/cm², thời gian điện phân 5 phút, nhiệt độ phòng (25⁰C). pH ban đầu được thay đổi ứng với các giá trị : 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10.



Hình 4. Ảnh hưởng của pH ban đầu đến hiệu suất xử lý

Trên đồ thị 4 cho thấy khi thay đổi pH ban đầu trong dải từ 5-8 hiệu suất xử lý COD và khử màu của thép 304 là cao nhất (83 - 89%). Trong dải pH này quá trình phóng điện xảy ra thuận lợi, làm

tăng lượng tác nhân oxy hóa dẫn đến hiệu quả khử tăng cao. Bên cạnh đó, điện cực thép 304 cũng bị tan một phần tạo ra Fe^{2+} , tham gia vào quá trình keo tụ điện hóa và fenton điện hóa làm dung dịch mất màu nhanh chóng. Dải pH tối ưu rộng làm cho phương pháp điện hóa trở nên linh hoạt hơn so với phương pháp sinh học, oxi hóa và ozon hóa cần dải pH hẹp [3].

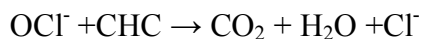
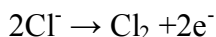
Còn ở môi trường pH quá cao (trên 9), quá trình kết tủa các ion Fe^{3+} diễn ra nhanh hơn, làm giảm đáng kể hiệu suất quá trình keo tụ điện hóa. Quá trình fenton điện hoá cũng không xảy ra ở khoảng này, chỉ còn oxy hóa gián tiếp trong dung dịch với tác nhân chính là ClO^- (một trong những tác nhân oxy hóa yếu nhất trong các tác nhân chứa clo).

Ta chọn giá trị pH làm việc thích hợp là 6. Ở điều kiện pH ban đầu này, pH sau quá trình xử lý ở môi trường trung tính rất có lợi cho quá trình xử lý tiếp theo và không gây vấn đề cho môi trường tiếp nhận.

3.3. Ảnh hưởng của chất điện ly

NaCl là chất điện ly mạnh, do đó, khi thêm vào một lượng nhỏ, cũng làm tăng độ dẫn điện của dung dịch và giảm tiêu thụ năng lượng cấp vào cho hệ [4].

Ngoài ra khi sử dụng NaCl làm chất điện ly thì quá trình oxy hóa gián tiếp trong dung dịch còn có thể thực hiện nhờ Cl_2 (Cl_2) và hypochlorite (ClO^-) được hình thành theo cơ chế sau [4]:

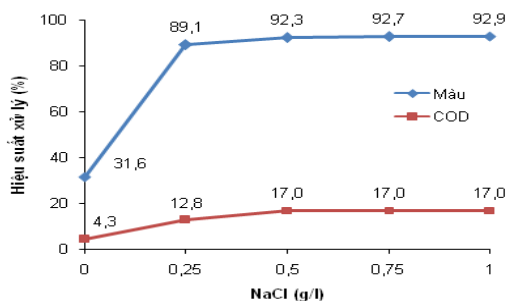


Tuy nhiên, khi lượng NaCl này quá lớn, có thể tạo ra các hợp chất AOX là nhóm chất độc hại đối với môi trường. Hợp chất AOX ngoài tính độc hại với môi trường, trong quá trình điện hóa, nó cũng phá hủy $\cdot\text{OH}$ làm giảm hiệu quả điện phân nếu thời gian điện phân kéo dài. Như vậy cần khảo sát nồng độ NaCl đưa vào để giảm năng lượng tiêu thụ, nhưng không gây ra chất thải thứ cấp độc hại như AOX hay phải xử lý lượng Clo dư. Nghiên cứu ảnh hưởng của chất điện ly NaCl lên hiệu quả xử lý của phương pháp được thực hiện dưới các điều kiện pH = 6, thời gian điện phân 6 phút, nhiệt độ 25°C , mật độ dòng 30 mA/cm^2 . Hàm lượng NaCl thay đổi ứng với các giá trị 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1 g/l.

Kết quả nghiên cứu trên hình 5 cho thấy khi tăng nồng độ NaCl trong khoảng từ 0 – 0,25g/l hiệu suất xử lý COD và hiệu suất xử lý màu của NTHH tăng rõ rệt. Tuy nhiên, khi nồng độ NaCl vượt quá 0.25 g/l thì hiệu suất xử lý gần như không tăng nữa (hiệu suất xử lý màu chỉ tăng thêm xấp xỉ 1%, hiệu suất xử lý COD chỉ tăng thêm 3%). Vậy dựa vào các kết quả khảo sát ta lựa chọn giá trị 0.25g/l NaCl cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Giữ nguyên các điều kiện như trên về NaCl, nhiệt độ, mật độ dòng và pH. Tiến hành lấy mẫu tại các thời điểm 2', 4', 6', 8' và 10' để phân tích COD và độ màu.

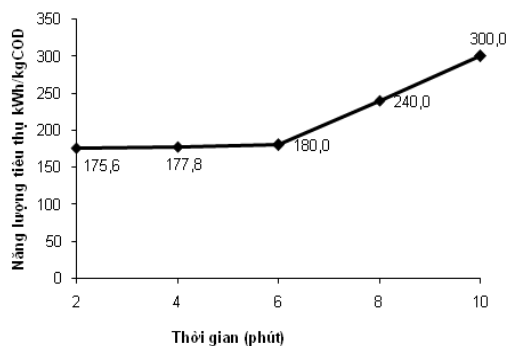


Hình 5. Ảnh hưởng của NaCl đến hiệu suất xử lý

Từ đồ thị trên hình 6 ta thấy hiệu quả xử lý màu và COD của thép 304 tăng rất nhanh theo thời gian. Quá trình xử lý ở đây ngoài cơ chế oxy hóa điện hoá trực tiếp và gián tiếp, điện cực thép 304 còn bao gồm một chuỗi các phản ứng gây mất màu nhờ vào lượng Fe^{2+} tan ra từ điện cực.

Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian điện hóa đến hiệu suất xử lý

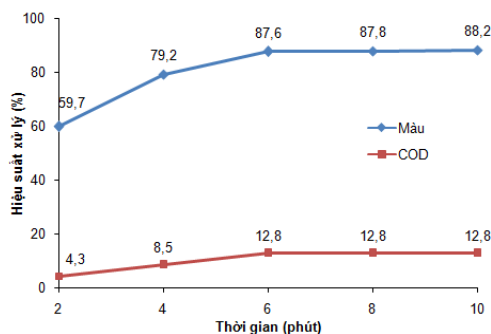
Tuy nhiên giai đoạn từ 6-10 phút hiệu quả xử lý COD và độ màu gần như không thay đổi (xấp xỉ 1%). Vì khi tăng thời gian điện hóa quan sát thấy lượng khí và lượng sắt sinh ra nhiều, lớp bùn tăng lên, bám vào bề mặt điện cực gây tụ động điện cực làm giảm hiệu suất quá trình xử lý.



Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian điện hóa đến điện năng tiêu thụ

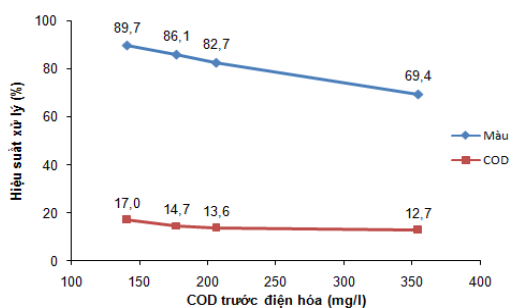
Từ đồ thị hình 6 ta thấy tại phút thứ 4 NTHH đã mất màu nhanh chóng (khử gần 80% màu) và tới phút thứ 6 hiệu suất xử lý độ màu đạt giá trị ổn định 87.6% mà năng lượng tiêu thụ chỉ xấp xỉ 60% so với phút thứ 10 (hình 7). Vậy ta chọn thời gian xử lý thích hợp là 6 phút.

3.5. Ảnh hưởng nồng độ đầu vào



Nồng độ COD của nước thải trước điện hóa cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình điện hóa. Điều kiện thí nghiệm pH = 6, NaCl = 0,25 g/l, $t^0 = 25^{\circ}C$, mật độ dòng 30 mA/cm², thời gian điện phân 6 phút. Hàm lượng COD ban đầu sau keo tụ thay đổi trong khoảng từ 150 – 350 mg/l, giá trị độ màu sau keo tụ thay đổi trong khoảng 534 – 8453 Pt-Co. Theo

hình 8, khi tăng giá trị COD đầu vào, hiệu suất xử lý COD và màu của quá trình điện hóa có xu hướng giảm. Khi COD trước điện hóa dưới khoảng 350mg/l, hiệu suất xử lý màu vẫn đạt trên 70%. Tuy nhiên nhược điểm của loại điện cực này là cho hiệu quả xử lý COD rất thấp, dưới 17%. Vậy nên, dù độ màu sau xử lý đạt được QCVN 13/2008/BTNMT cột B nhưng COD sau xử lý vẫn còn cao trên 150 mg/l. Tùy thuộc vào khoảng nồng độ đầu vào sẽ có các điều kiện làm việc khác nhau để hiệu quả xử lý đạt cao nhất. Vậy với các giá trị làm việc tối ưu thu được, để hiệu quả sau xử lý của điện cực thép 304 đạt QCVN 13; 2008/BTNMT cột A và cột B thì COD đầu vào dao động dưới 170 mg/l.



Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ đầu vào đến hiệu suất xử lý

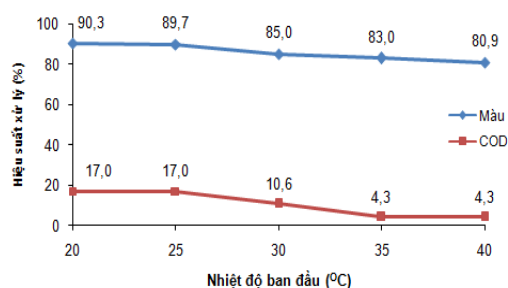
3.6. Ảnh hưởng nhiệt độ

Nhiệt độ trước điện hóa cũng là một trong các yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý quá trình của điện cực thép 304. Vì khi nhiệt độ tăng, hiệu quả dòng điện giảm, ảnh hưởng không tốt đến khả năng hòa tan Clo từ đó làm giảm nhẹ hiệu suất COD và độ màu [5]. Giữ

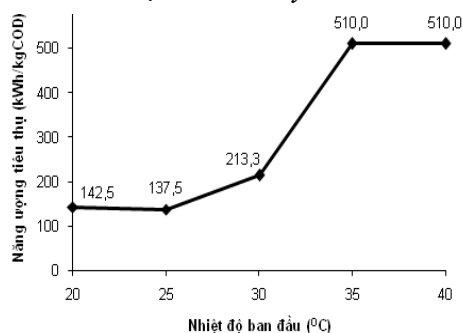
nguyên các điều kiện thí nghiệm như trên về NaCl, pH, mật độ dòng, thời gian điện phân, thay đổi nhiệt độ từ $20 \div 40^{\circ}\text{C}$.

Theo kết quả trên hình 9, tại giá trị nhiệt độ 20°C - 25°C , hiệu quả xử lý COD và độ màu tương đối cao (COD đạt khoảng 17% và độ màu 90%) trong khi điện năng tiêu thụ lại thấp nhất 137.5kWh/gCOD.

Khi tiếp tục tăng nhiệt độ từ $25 \div 40^{\circ}\text{C}$ thì hiệu quả xử lý COD và độ màu lại giảm dần. Ngoài ra khi tăng nhiệt độ ban đầu thì năng lượng tiêu thụ cũng tăng theo (hình 10).



Hình 9. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất xử lý



Hình 10. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến điện năng tiêu thụ

Vậy nhiệt độ thích hợp cho quá trình xử lý nằm trong khoảng từ $20 \div 25^{\circ}\text{C}$. Thực tế, nhiệt độ dung dịch nước thải

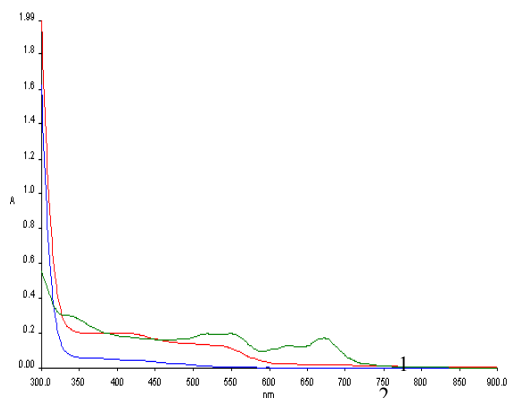
dệt nhuộm thường dao động trên 40°C , không có lợi cho quá trình điện hóa. Như vậy, để hiệu suất xử lý của quá trình cao ta cần làm nguội nước thải trước khi xử lý.

3.7. Xác định hiệu quả xử lý của phương pháp oxy hóa điện hóa qua đo phổ UV-Vis

Để thấy rõ hơn hiệu quả xử lý COD và độ màu cũng như sự thay đổi thành phần của nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxy hóa điện hóa, tiến hành lấy mẫu đo độ hấp thụ trên máy UV – Vis tại bước sóng từ 300 – 900 nm. Thí nghiệm được thực hiện với mẫu nước thải hỗn hợp trước keo tụ, sau keo tụ và sau điện hóa với các thông số tối ưu đã được xác định trong các thí nghiệm trên. Kết quả thực nghiệm được biểu diễn trên hình 11.

Độ hấp thụ màu hỗn hợp được đặc trưng bởi một dải chính trong vùng nhìn thấy ở bước sóng 552 nm do các môi liên kết mang màu azo có chứa trong phân tử thuốc nhuộm hoặc cấu trúc các vòng thơm phức tạp. Sau khi keo tụ (đường 2) các pic đặc trưng cho cấu trúc phân tử thuốc nhuộm (phổ UV – vis) đã không còn cực đại rõ ràng, và cường độ của các pic này cũng giảm. Theo thời gian xử lý điện hóa (đường 3), các pic ở vùng nhìn thấy ứng với giá trị λ_{max} đặc trưng cho TNHT ban đầu đã không còn, chỉ còn các pic ứng với vùng tử ngoại (300 nm – 350 nm) đặc trưng liên kết đôi trong vòng thơm hoặc

các gốc hydrocarbon vẫn còn nhưng với hàm lượng thấp (cường độ pic nhỏ).



Hình 11: Phổ UV-Vis của NTHH trước keo tụ, sau keo tụ và sau điện hóa

Kí hiệu: Đường 1: Nước thải đầu trước keo tụ; Đường 2: Nước thải vào điện hóa; Đường 3: Nước thải sau điện hóa.

Điều này chứng tỏ sản phẩm tạo thành sau quá trình điện hóa là những hợp chất đơn giản hơn, với số lượng nguyên tử C nhỏ hơn. Như vậy cấu trúc phân tử thuốc nhuộm bị phá vỡ (mất màu), gốc màu azo và một số vòng thơm bị phá hủy, từ đó giảm thiểu độ độc hại của thuốc nhuộm hoạt tính dưới tác dụng của điện hóa.

4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu ở trên cho thấy quá trình oxy hóa điện hóa với điện cực anot là thép 304 có khả năng xử lý COD và độ màu nước thải hỗn hợp chứa các thuốc nhuộm hoạt tính Red 198, Yellow 145 và Blue 21. Quá trình đạt hiệu quả xử lý cao nhất trong điều kiện pH = 6, nồng độ NaCl 0,25 g/l, mật độ dòng điện 30 mA/cm², nhiệt độ 25⁰C, thời gian xử lý 6 phút. Kết quả phổ UV-vis

của các mẫu nước thải trước và sau xử lý bằng phương pháp điện hóa cho thấy nhóm azo và các vòng thơm của thuốc nhuộm bị phân hủy thành các hợp chất đơn giản hơn, dẫn đến mất màu đồng thời giảm thiểu độ độc hại của thuốc nhuộm hoạt tính. Như vậy, phương pháp oxi hóa điện hóa có khả năng xử lý hiệu quả nước thải dệt nhuộm đạt tiêu chuẩn QCVN 13:2008/BTNMT. Tuy nhiên, việc tiến hành thêm những nghiên cứu với nước thải thực là cần thiết để có thể đưa được phương pháp điện hóa vào thực tế và tăng tính hiệu quả kinh tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.E. Greenber, R.T., L.S. Clesceri (1985), *Standard method for examination of water and wastewater*, American Public Health Asociation 16th ed, Washington DC.
2. N. Daneshvar, A.R. Khataee, A.R. Amani Ghdim, M.H. Rasoulifard (2007), *Decolorization of C.I Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operation parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)*, Journal of Hazardous Material 148, 566 – 572.
3. Anastasios Sakalis, Konstantinos Fytianos, Ulrich Nickel, Anastasios Voulgaropoulos (2006), *A comparative study of platinised titanium and niobe/synthetic diamond as anodes in the electrochemical treatment of textile wastewater*, Chemical Engineering Journal 119, 127–133.
4. Guohua Chen (2004), *Electrochemical technologies in wastewater treatment*, Separation and Purification Technology 38, 11 – 41.
5. Minghua Zhou, Jianjian He (2007), *Degradation of cationic red X – GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode*, Journal of Hazardous Material 153, 357 – 363.