

OXI HOÁ CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ TRONG NƯỚC THẢI NHUỘM BẰNG OZON VÀ OZON/H₂O₂

Nguyễn Thị Hà¹, Nguyễn Thị Phương Thảo², Trần Ngọc Phức², Phùng Đức Hoà²

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

²Viện Công nghệ Môi trường, Viện Khoa học Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Ozone, ozone/H₂O₂, UV/TiO₂, etc. are active oxidants with high oxidation efficiency. Under rational condition they are able to relative completely break up persistent organic pollutants (POPs). This application is highly recommended for dyeing wastewater treatment because high efficiency and no by-products generated in treated wastewater. In this study, based on the results of previous study in bench scale, ozone, and ozone/H₂O₂ were used to oxidize organic compounds in dyeing wastewater at pilot scale unit (0.5m³/day). The findings showed that oxidation efficiency is relative high, upto 80% organic pollutants were destructed. COD value reduced from the range of 500-1000mg/L to 80-200mg/L in inlets and outlets, respectively. Oxidation efficiency was significantly increased when ozone in combination with H₂O₂ was used with the ratio of 3:1 and H₂O₂/COD_{mpu} = 1:1. Under working conditions of the pilot unit, after 4h ozone plugging (content of 1.54gO₃) organic pollutants in column A and B were almost break up and COD value reach permitted standard (TCVN 5945-1995) for discharge.

I- MỞ ĐẦU

Hàm lượng chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải nhuộm tính theo chỉ số COD thường đạt giá trị từ 1500 - 2000 mg/L, cao gấp 15 đến 20 lần so với tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN 5945-1995). Trong nước thải nhuộm thường có mặt các hợp chất hữu cơ chứa vòng benzen, các nhóm phức mang màu, v.v... Các nhóm hữu cơ này có cấu trúc rất bền vững và khó phân huỷ. Sự có mặt của các hợp chất này trong nước thải gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, ảnh hưởng đến hệ sinh thái, đến động thực vật thủy sinh và có thể là tác nhân gây ung thư cho người. Ozon, ozon/H₂O₂ và UV/TiO₂, UV/TiO₂/H₂O₂ là những tác nhân có khả năng oxi hoá rất cao, trong điều kiện thích hợp có thể phân huỷ khá triệt để các chất hữu cơ bền vững. Phương pháp này cho hiệu quả xử lý cao, nước thải sau xử lý đạt tiêu chuẩn xả thải, và đặc biệt là không tạo ra những sản phẩm phụ sau quá trình xử lý.

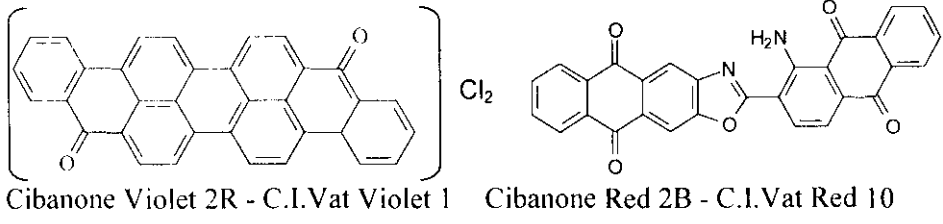
Trên cơ sở kết quả nghiên cứu qui mô phòng thí nghiệm [2], trong nghiên cứu này đã tiến hành oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải nhuộm sử dụng ozon và ozon/H₂O₂ ở qui mô pilot (0.5m³/ngày). Các kết quả thu được sẽ là cơ sở để áp dụng phương pháp oxi hoá trong xử lý nước thải nhuộm phù hợp với thực tế Việt Nam.

II- NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1. Mẫu nghiên cứu

Nghiên cứu thực nghiệm được tiến hành với các mẫu nước thải công đoạn nhuộm của công ty Dệt Minh Khai. Lượng nước thải thường không ổn định, tính trung bình

khoảng 2m³/ngày với 2 loại màu. Từ thực tế đó, nghiên cứu được tiến hành với 2 loại hỗn hợp nước thải nhuộm hoàn nguyên: *Hỗn hợp màu đỏ*; và *Hỗn hợp màu xanh, đỏ, vàng, tím*. Một số loại thuốc nhuộm hoàn nguyên thường được sử dụng là: Cibacron Orange 3R, Indrathren Pink R và Indrathren Yellow 5GR, Indrathren Grey 2B-MD và Cibacron Red 2B-MD; Levafix gold yellow và Levafix red EBA; Sumifix supra Blue BRF, Sumifix supra Yellow 3GF và Sumifix supra Red 3BF. Công thức cấu tạo tổng quát của thuốc nhuộm hoàn nguyên Cibacron Violet 2R và thuốc nhuộm hoàn nguyên Cibacron Red 2B được chỉ ra dưới đây [3]:

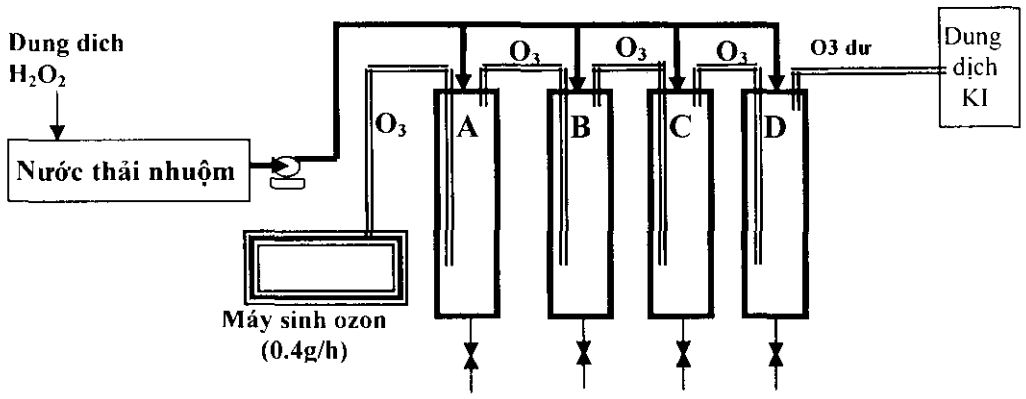


2.2. Hệ thống oxi hoá chất hữu cơ bằng ozon

Hệ ozon hóa gồm 4 tháp (cột) phản ứng có dung tích 30lít/tháp - công suất 0,5m³/ngày với hệ thống ống dẫn khí nối tiếp để tận dụng ozon (hình 1). Nước thải chứa chất hữu cơ (COD khoảng 500-1000mg/L) được bơm vào 4 tháp phản ứng. Tác nhân H₂O₂ (dung dịch 30%) được bổ sung ở bể chứa theo các tỉ lệ khác nhau. Tỉ lệ tác nhân oxi hoá tối ưu được xác định đối với quá trình phân huỷ các chất ô nhiễm hữu cơ (thông qua giá trị COD). ở mỗi tháp phản ứng có đầu nước ra để lấy mẫu phân tích COD sau oxi hoá (theo TCVN số 6491: 1999). Mẫu nước trước và sau oxi hoá được đo phổ UV (Máy quang phổ hấp thụ phân tử JENWAY 6400 Spectrophotometer -Anh) để đánh giá khả năng oxi hoá các chất hữu cơ mang màu và không màu tương ứng với hấp thụ ở vùng khả kiến và tử ngoại.

III- KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ bằng ozon



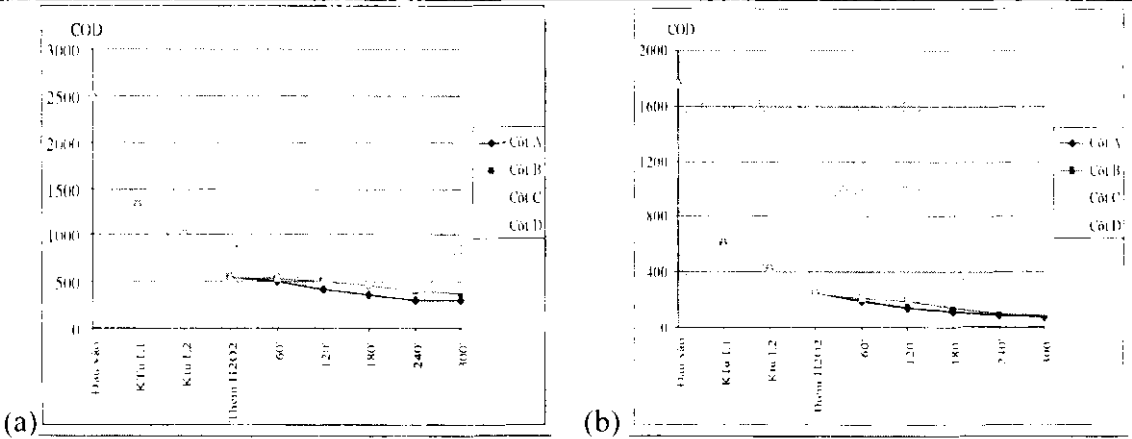
Hình 1. Mô hình hệ thống oxi hoá ô nhiễm hữu cơ trong nước thải nhuộm bằng ozon và ozon/H₂O₂

Ở giai đoạn đầu của quá trình oxi hoá, liều lượng ozon tăng sẽ thúc đẩy quá trình oxi hoá. Với tỉ lệ O₃/COD > 2 hiệu quả oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ đạt cao nhất (khoảng 70-80% tương ứng với nước thải hỗn hợp màu đỏ và xanh, đỏ, vàng tím). Các kết quả nghiên cứu oxi hoá chất hữu cơ có trong loại nước thải này được chỉ ra ở bảng 1 và hình 2.

Kết quả cho thấy, sau 4 giờ sục ozon (tương ứng lượng ozon khoảng 1.52g) giá trị COD đầu ra ở tháp A và B vẫn chưa đạt dưới mức tiêu chuẩn cho phép (TCCP) xả thải (100mg/L – TCVN 5945-1995, loại B) đối với nước thải màu đỏ có COD đầu vào khoảng 1000mg/L. Tuy nhiên với hỗn hợp nước thải xanh, đỏ, vàng, tím các kết quả tương ứng đã đạt TCCP. Sau đó hiệu quả oxi hoá gần như không đổi mặc dù tiếp tục sục ozon. Điều đó có thể do các chất hữu cơ là sản phẩm của quá trình oxi hoá (bè gãy mạch) phẩm nhuộm là các chất bền vững không bị phân huỷ bởi ozon nên việc tăng lượng ozon cũng không làm thay đổi giá trị COD của nước. Kết quả này cũng phù hợp với các nghiên cứu trước đó.

Bảng 1. Kết quả quá trình oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ trong hỗn hợp nước thải

1. Mẫu Nước thải nhuộm hỗn hợp màu đỏ		CODsau oxi hoá (mg/L)			
2. Mẫu Nước thải nhuộm hỗn hợp màu xanhđỏvàngtím		425			
COD đầu vào (mg/L)		425			
Bổ sung H ₂ O ₂		246	246	246	246
Ozon hoá (thời gian sục O ₃)	60 phút	187	213	222	246
	120 phút	142	187	208	222
	180 phút	114	142	187	222
	240 phút	92	107	156	197
	300 phút	83	100	134	156



Hình 2. Kết quả nghiên cứu oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải hỗn hợp a) màu đỏ và b) màu xanh đỏ vàng tím

Có thể nhận thấy hàm lượng chất hữu cơ đầu vào ảnh hưởng đáng kể đến khả năng oxi hoá, với công suất sinh ozon 0.4g/h, hàm lượng COD đầu vào trong khoảng 500mg/L là phù hợp. Trong cả hai trường hợp hàm lượng chất hữu cơ ở cột C và D đều khá cao và cần quay vòng để oxi hoá tiếp vì thực tế lượng ozon sục vào tháp C và D là rất nhỏ.

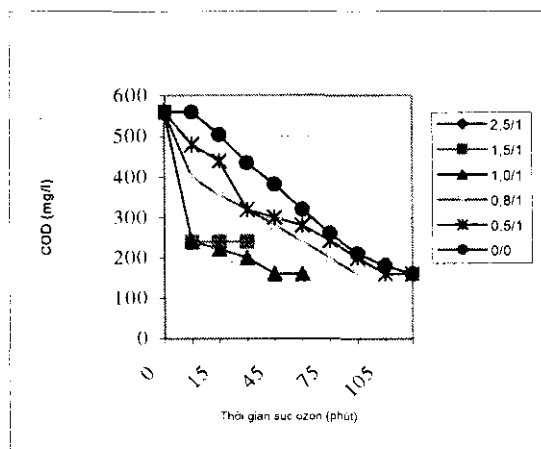
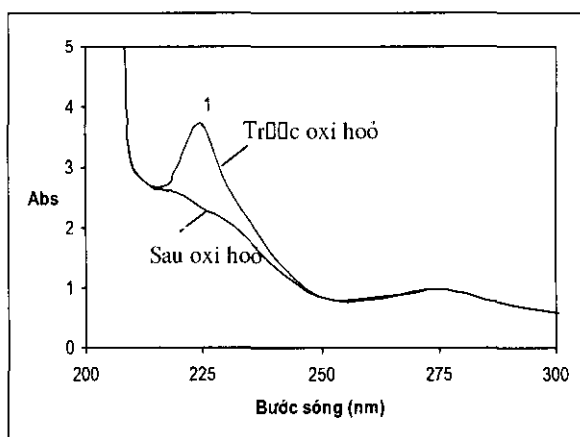
3.2. Nghiên cứu oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ bằng ozon/H₂O₂

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng khi có mặt H₂O₂, quá trình oxi hoá tăng lên rõ rệt, hàm lượng các chất hữu cơ giảm đáng kể (COD giảm 72%). Tỷ lệ tối ưu ozon/H₂O₂ = 3/1. Xác định tỷ lệ H₂O₂/COD phù hợp cho quá trình oxi hoá bằng O₃/H₂O₂ được tiến hành với việc thay đổi tỷ lệ H₂O₂/COD đầu vào nước thải nhuộm cho các kết quả ở bảng 2 và hình 3.

Bảng 2. Kết quả oxi hoá chất ô nhiễm hữu cơ bằng tác nhân ozon/H₂O₂

Thời gian sục O ₃ (phút)	Giá trị COD (mg/L)					
	Tỉ lệ H ₂ O ₂ /CODđầu vào					
	2,5/1	1,5/1	1,0/1	0,8/1	0,5/1	0/1
0	560	560	560	560	560	560
Bổ sung H ₂ O ₂	240	240	240	400	480	560
30	240	240	222	356	440	504
30	240	240	200	320	320	435
90	-	-	160	282	300	382
120	-	-	160	240	280	320
150	-	-	-	200	242	260
180	-	-	-	160	200	210
210	-	-	-	-	160	180
240	-	-	-	-	160	160

Tỉ lệ lượng H₂O₂/CODđầu vào = 1:1 cho kết quả oxi hoá chất hữu cơ cao nhất, giá trị COD giảm từ 560 xuống 160mg/L sau 60 phút sục ozon (bảng 2). Kết quả cũng chỉ ra tỉ lệ ozon/H₂O₂ thích hợp nhất trong điều kiện nghiên cứu là 3/1.


Hình 3. Kết quả oxi hoá các chất ô nhiễm hữu cơ khi thay đổi tỉ lệ H₂O₂/CODđầu vào

Hình 4. Phổ hấp thụ phân tử của mẫu nước thải trước và sau oxi hoá bằng ozon

3.3. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ phân tử của mẫu nước thải trước và sau khi oxi hoá bằng ozon

Đo phổ hấp thụ phân tử trong vùng tử ngoại để khảo sát khả năng oxi hoá các chất hữu cơ không màu trong mẫu nước thải thấy rằng có sự thay đổi đáng kể độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 225nm (hình 4). Việc giảm độ hấp thụ (Abs) tại đỉnh hấp thụ cực đại (bước sóng 225nm) sau quá trình oxi hoá (từ 3,8 xuống khoảng 2) cho thấy hàm lượng các chất ô nhiễm hữu cơ không có màu (có đỉnh hấp thụ đặc trưng trong vùng tử ngoại) đã giảm đi (bị phân huỷ).

IV- KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu oxi hoá các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải nhuộm thông qua thông số COD cho thấy:

1. Hiệu quả oxi hoá các chất ô nhiễm hữu cơ bằng ozon hóa trên hệ pilot là rất khả quan, có thể oxi hoá trên 80% chất hữu cơ trong nước đặc biệt khi sử dụng kết hợp với H_2O_2 với tỉ lệ tối ưu $H_2O_2/COD = 1:1$ và $ozon/H_2O_2 = 3:1$. Giá trị COD giảm từ 500-1000mg/L xuống còn 80-200mg/L.

2. Thời gian sục ozon tối ưu cho hệ thống oxi hoá là 4 giờ (tương đương 1,54g O_3) khi đó hàm lượng chất hữu cơ (COD) trong nước ở cột A và B đã đạt mức tiêu chuẩn xả thải (TCVN 5945-1995).

3. Phổ hấp thụ phân tử (UV) của mẫu nước trước và sau oxi hoá cho thấy $ozon/H_2O_2$ có thể phân huỷ cả các chất hữu cơ không màu trong nước thải nhuộm. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của nhiều tác giả trước đây.

Trên cơ sở nghiên cứu với hệ pilot $0,5m^3/ngày$ có thể tính toán thiết kế hệ thống qui mô lớn hơn ($3m^3/ngày$) áp dụng cho công ty Dệt Minh Khai. Tuy nhiên cần xem xét về chi phí và công suất của thiết bị sinh ozon để phù hợp và khả thi trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Viện Công nghiệp dệt sợi. Văn phòng giới thiệu Hoá chất, thuốc nhuộm và sản phẩm ngành dệt (1993). "Sổ tay tra cứu thuốc nhuộm". Hà Nội.
2. Nguyễn Thị Hà, Nguyễn Quang Trung, Nguyễn Thị Phương Thảo (2003). Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxi hoá tiên tiến. Hội nghị Hoá học Toàn quốc lần thứ 4. Hà Nội tháng 10/2003
3. Japan Environment Association (2003), "Criteria on chemical substances in textile products - Draft", Eco Mark Office.
4. A.R.Freshour, S.Mawhiney and D. Bhattacharyya (1995), "Two-phase ozonation of hazardous organic in single and multicomponent systems" - Department of Chemical Engineering, University of Kentucky, Lexington.
5. S.Ledakowicz, R.Macirjewska, J.Perkowski and A.Bin (2001), "Ozonation of reactive blue 81 in the bubble column" - Water Science and Technology, Poland.
6. Jianguing Wu and Tingweiwang (2000). "Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor" - Toronto, Canada.