

NGHIÊN CỨU PHÂN HỦY THUỐC NHUỘM TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

BÙI QUANG CƯ, ĐỖ THẾ HƯNG, BÙI QUANG MINH, NGUYỄN VĂN THẬT

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước thải công nghiệp dệt nhuộm là một trong những loại nước thải ô nhiễm nặng làm tác động mạnh đến môi trường. Các chất thải ngành công nghiệp tẩy nhuộm chứa các gốc hữu cơ độc hại nằm dưới dạng ion và một số kim loại nặng. Nước thải công nghiệp tẩy nhuộm rất đa dạng, phức tạp và thành phần không ổn định [1].

Nhiều phương pháp xử lý nước thải tẩy nhuộm khác nhau đã được áp dụng ở Việt Nam và các nước trên thế giới. Mỗi phương pháp chỉ đạt được một số hiệu quả nhất định. Ở Việt Nam đã có nghiên cứu về ứng dụng phương pháp keo tụ điện hóa xử lý nước thải dệt nhuộm [2]

Trong nghiên cứu này, chúng tôi muốn khảo sát phương pháp oxy hóa điện hóa xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy trong nước như thuốc nhuộm, phenol, thuốc bảo vệ thực vật... ứng dụng cho việc nghiên cứu này, chúng tôi chọn thuốc nhuộm Orange II làm đối tượng nghiên cứu sự phân hủy nhằm nghiên cứu nhằm mục đích oxy hóa các chất hữu cơ khó phân hủy thành các chất hữu cơ dễ phân hủy bằng vi sinh vật. Việc xử lý tiếp theo các chất hữu cơ sau khi bị phân hủy sơ bộ bằng phương pháp điện hóa sẽ là các phương pháp xử lý sinh học.

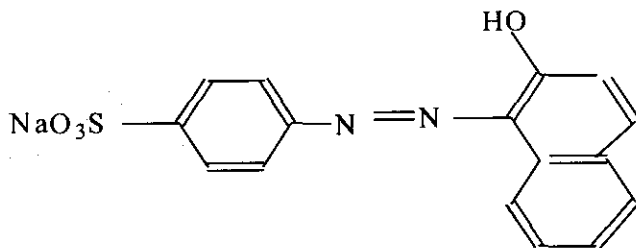
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Sử dụng hệ điện phân như trong sơ đồ hình 1. Sử dụng bộ nguồn một chiều, có điều chỉnh thế, giữ ổn định về thế trong suốt quá trình điện phân.

Kích thước điện cực: 10 × 10 cm; Khoảng cách điện cực: 5 mm; Sử dụng 3 cặp điện cực (3 anốt, 3 catốt); Vật liệu điện cực: inox.

Mẫu: thuốc nhuộm orange II pha với nồng độ nhất định bằng nước cất.

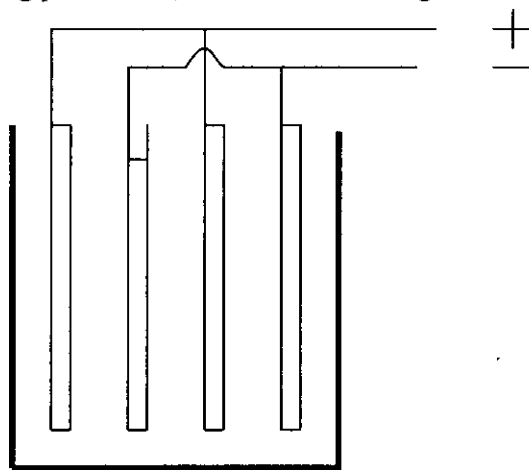
Công thức thuốc nhuộm orange II [3]:



Phương pháp phân tích:

Đo pH bằng máy pH 8121;

Phổ UV-VIS đo trên máy Jasco V-530, cuvet thạch anh 1 : 1 cm;
 Xác định COD theo phương pháp dicromat dùng máy DR-2000;
 Xác định TOC trên máy ANATOC II;
 Xác định NO_2^- , NO_3^- bằng phân tích định tính và định lượng.



Hình 1. Bình điện phân

3. THỰC NGHIỆM

Quá trình khảo sát dựa trên sự đánh giá phổ hấp phụ UV. Qua quá trình điện phân bản chất phổ hấp phụ của thuốc nhuộm thay đổi, thông qua đó đánh giá sự phân hủy cấu trúc của thuốc nhuộm và hợp chất khác được tạo ra.

Ngoài việc đánh giá thay đổi cấu trúc của thuốc nhuộm theo sự thay đổi của phổ UV, thông số COD, TOC cũng được đề cập đến như là một thông số cho biết việc oxi hóa một phần thuốc nhuộm trong dung dịch tạo ra sản phẩm khoáng hóa.

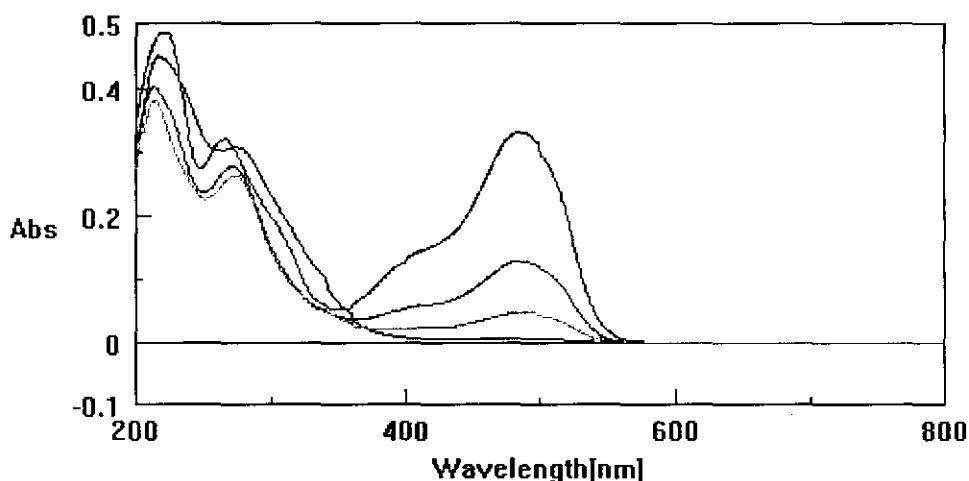
3.1. Khảo sát sự ảnh hưởng của hiệu điện thế đến khả năng phân hủy thuốc nhuộm orange II

Điều kiện thí nghiệm: 150 ml dung dịch orange II 10mg/l, NaOH 0.01N trong 20 phút ở hiệu điện thế khác nhau.

Bảng 1. Khảo sát sự ảnh hưởng của hiệu điện thế đến khả năng phân hủy thuốc nhuộm orange II

U (volt)	Abs						COD mgO/l	TOC mgC/l
	485 nm	270 nm	266 nm	223 nm	219 nm	212nm		
0	0,33	-	0,32	0,49	0,49	-	27,1	5,4
3	0,13	0,28	-	-	-	0,4	25,4	5,1
5	0,05	0,26	-	-	-	0,38	19,7	4,9
7	0,02	0,28	-	-	-	0,39	21,6	4,7
10	0,01	0,31	-	-	0,45	-	13,2	4,5

Từ kết quả ở bảng 1 cho thấy chỉ sau 20 phút điện phân ở hiệu điện thế 10 V, COD của dung dịch orange II 10 mg/l giảm đi 50% so với ban đầu. Do đó theo chiều tăng hiệu điện thế, cấu trúc thuốc nhuộm orange II bị thay đổi nhanh chóng, sinh ra nhiều axit hữu cơ đơn giản là sản phẩm của sự oxi hóa không hoàn toàn dưới tác dụng của dòng điện. Còn chỉ số TOC giảm không nhiều có nghĩa mức độ khoáng hóa của dung dịch orange II sau điện phân là ít, lượng khí CO₂ sinh ra không đáng kể.



Hình 2. Phổ của dung dịch orange II điện phân theo hiệu điện thế

3.2. Khảo sát thời gian điện phân ảnh hưởng đến quá trình phân hủy thuốc nhuộm orange II

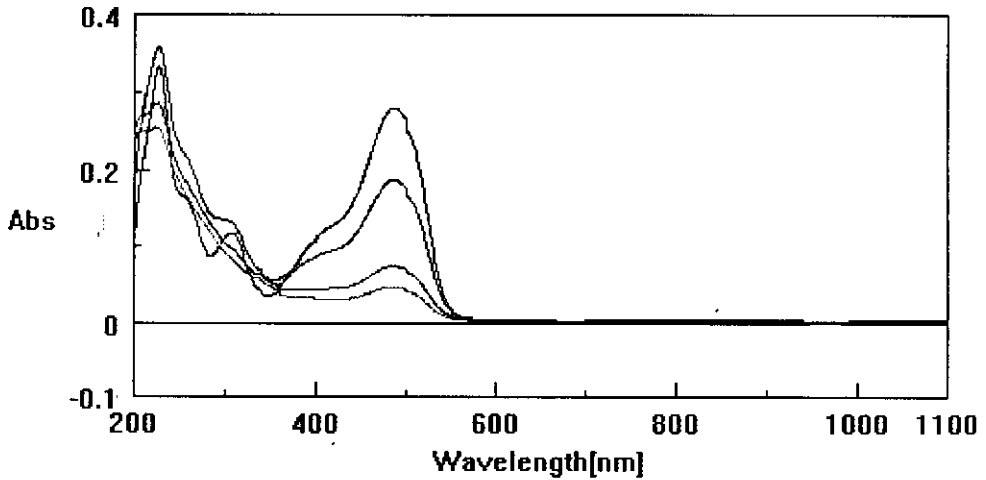
Điều kiện thí nghiệm: 150 ml dung dịch orange II 10mg/l, pH = 11, hiệu điện thế 5 V, cường độ dòng điện 0,2 A.

Bảng 2. Khảo sát thời gian điện phân ảnh hưởng đến quá trình phân hủy thuốc nhuộm orange II

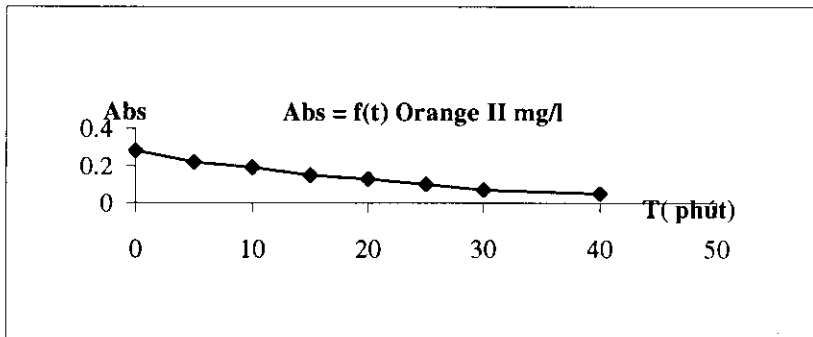
Thời gian Phút	Abs				COD mgO/l	TOC mgC/l
	486 nm	308 nm	227 nm	207 nm		
0	0,28	0,12	0,30	-	26,8	5,5
5	0,22	0,14	0,37	-	17,1	5,4
10	0,19	-	0,36	-	17,8	5,4
15	0,15	-	0,34	-	14,4	5,2
20	0,13	-	0,31	-	13,2	5,2
25	0,10	-	0,30	-	18,1	5,1
30	0,07	-	0,29	0,27	20,2	5,0
40	0,05	-	0,26	0,26	8,5	4,9

Từ kết quả ở bảng 2 cho thấy, chỉ sau 40 phút điện phân, COD giảm đi 70% so với ban đầu, chứng tỏ orange II không chỉ bị phá hủy liên kết nhóm mang màu mà còn bị oxi hóa điện hóa. Ngoài ra TOC giảm không đáng kể.

Dựa vào kết quả thí nghiệm ở bảng 2, vẽ đường biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ hấp phụ ở bước sóng 486 nm và thời gian điện phân.



Hình 3. Phổ của dung dịch orange II theo thời gian điện phân



Hình 4. Đường biểu diễn cường độ hấp thụ ở bước sóng 486 nm của dung dịch Orange II theo thời gian điện phân

Từ hình 4 cho thấy, theo thời gian điện phân, cường độ hấp thụ màu giảm dần do nồng độ của chất màu trong dung dịch giảm

3.3. So sánh tỉ số BOD₅/COD của dung dịch orange II trước và sau điện phân

Điều kiện thí nghiệm: 150 ml dung dịch orange II 100 mg/l, hiệu điện thế 15 V, cường độ dòng điện 2A, pH : 11,5

Bảng 3. So sánh tỉ số BOD₅/COD của dung dịch orange II trước và sau điện phân

Mẫu	COD (mgO/l)	BOD ₅ (mgO/l)	BOD ₅ / COD
Mẫu ban đầu	252,5	40	0,16
Mẫu điện phân 30 phút	257,2	80	0,31
Mẫu điện phân 60 phút	214,9	37	0,17
Mẫu điện phân 90 phút	193,8	28	0,14

Tỉ số BOD₅/COD sau 30 phút tăng lên rất nhanh so với ban đầu, chứng minh cấu trúc của orange II sau điện phân bị thay đổi, sinh ra nhiều hợp chất dễ bị phân hủy sinh học.

3.4. Chuẩn độ dung dịch orange II trước và sau điện phân

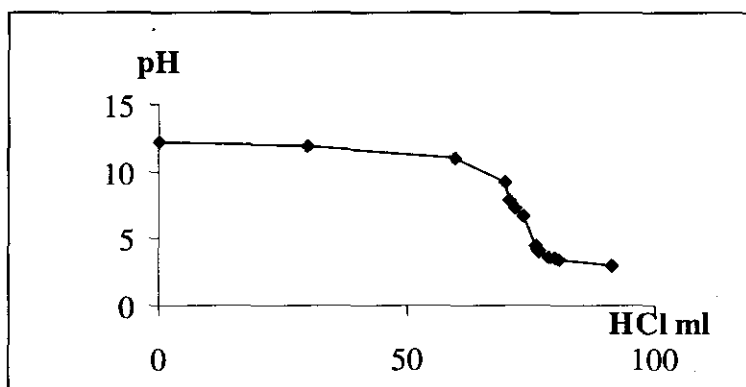
3.4.1 Chuẩn độ dung dịch orange II 10mg/l trước khi điện phân

Điều kiện thí nghiệm: Lấy 250 ml dung dịch orange II 10mg/l chuẩn bằng dung dịch HCl 0.01N và đo pH.

Bảng 4. Kết quả chuẩn độ dung dịch orange II 10 mg/l trước khi điện phân

HCl (ml)	0	30	60	70	71	72	73.5
pH	12,12	11,82	11	9,22	7,9	7,24	6,69
HCl (ml)	76	76,5	77	79	80	81	91,5
pH	4,51	4,19	4	3,61	3,51	3,42	3,02

Dựa vào kết quả chuẩn độ ở bảng 4 vẽ được đường chuẩn độ dung dịch orange II 10 mg/l bằng dung dịch HCl 0,01 N.



Hình 5. Đường chuẩn độ dung dịch orange II 10 mg/l trước khi điện phân

Trên đường chuẩn độ, thấy có 2 điểm uốn ở pH = 8 và pH = 6. pH = 8 là điểm kết thúc chuẩn độ OH⁻ tự do (NaOH trong dung dịch). Thể tích dung dịch HCl cần dùng để chuẩn độ hết NaOH là 71ml, từ pH = 8 đến pH = 4 là chuẩn độ bazơ có sẵn trong dung dịch Orange II ban đầu, thể tích dung dịch HCl cần dùng cho đoạn này là 6 ml.

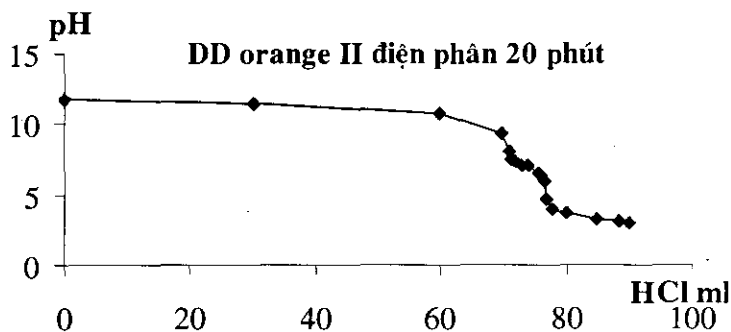
3.4.2 Chuẩn độ dung dịch orange II 10mg/l sau khi điện phân

Điều kiện thí nghiệm: 150 ml dung dịch orange II 10 mg/l, hiệu điện thế 7 V, cường độ dòng điện 1 A, thời gian điện phân 20 phút, 30 phút, 50 phút. Sau đó lấy 250 ml dung dịch orange II sau điện phân đem chuẩn độ dung dịch HCl 0,01 N.

Bảng 5. Kết quả chuẩn độ dung dịch orange II 10mg/l sau khi điện phân 20 phút

HCl ml	0	30	60	70	71	71,5	72	73	74
pH	11,7	11,5	10,81	9,36	8,0	7,51	7,32	7,13	7,03
HCl ml	75,5	76	76,5	77	78	80	85	88,5	90
pH	6,48	6,4	5,89	4,68	4,03	3,62	3,2	3,06	2,96

Căn cứ vào kết quả chuẩn độ, vẽ đường chuẩn độ axit của dung dịch orange II sau 20 phút

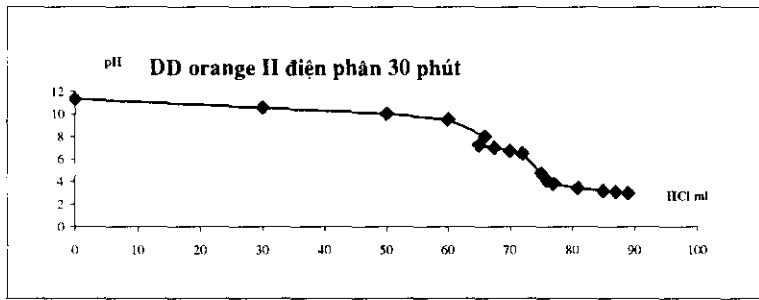


Hình 6. Đường chuẩn độ bằng axit của dung dịch orange II sau 20 phút điện phân

Bảng 6. Kết quả chuẩn độ dung dịch orange II sau 30 phút điện phân

HCl ml	0	30	50	60	66	65	67,5	70
pH	11,3	10,56	10,0	9,51	7,98	7,26	7,01	6,72
HCl ml	72	75	76	77	81	85	87	89
pH	6,48	4,73	4,08	3,8	3,42	3,19	3,09	3,0

Căn cứ vào kết quả chuẩn độ, vẽ đường chuẩn độ axit của dung dịch orange II sau 30 phút

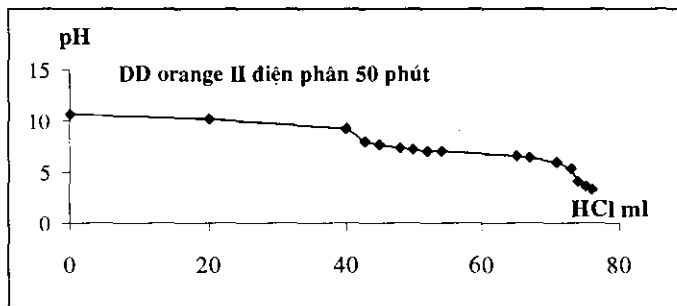


Hình 7. Đường chuẩn độ dung dịch orange II sau khi điện phân 30 phút

Bảng 7. Kết quả chuẩn độ dung dịch orange II sau khi điện phân 50 phút

HCl ml	0	20	40	43	45	48	50	52	54
pH	10,7	10,1	9,24	8,04	7,62	7,4	7,18	7,09	6,97
HCl ml	65	67	71	73	74	75	76	78	79
pH	6,5	6,37	5,93	5,37	4,03	3,6	3,23	3,06	2,98

Căn cứ vào kết quả chuẩn độ, vẽ đường chuẩn độ axit của dung dịch orange II sau 50 phút



Hình 8. Đường chuẩn độ dung dịch orange II sau 50 phút điện phân

Từ kết quả chuẩn độ dung dịch orange II sau khi điện phân 20 phút, 30 phút và 50 phút, ta thấy: Sau 20 phút điện phân đường chuẩn độ không khác nhiều so với dung dịch orange II ban đầu, vẫn xuất hiện 2 điểm uốn ở pH = 8 và pH = 6.

Sau 30 phút điện phân đường chuẩn độ dung dịch orange II khác nhiều so với ban đầu. Trên đường chuẩn độ xuất hiện 2 điểm uốn ở pH = 7,5 và pH = 6,2. Riêng pH = 7,5 kết thúc chuẩn độ kiềm tự do, pH = 6,2 kết thúc chuẩn độ bazơ yếu. Còn pH = 8 là bước nhảy khi trung hòa hết NaOH.

Sau 50 phút điện phân, đường chuẩn độ dung dịch orange II xuất hiện 3 điểm uốn ở pH = 8, pH = 6,7 và pH = 4,3. Riêng pH = 8 trung hòa hết NaOH, pH = 6,7 và pH = 4,3 là bước nhảy pH khi chuẩn độ hết 2 bazơ yếu khác nhau.

Nếu so sánh đường cong chuẩn độ của dung dịch orange II trước khi điện phân và sau khi điện phân 50 phút thì có sự khác biệt rõ rệt. Trên đường cong chuẩn độ sau 50 phút điện phân xuất hiện nhiều điểm uốn hơn.

Với các kết quả thu được như trên, có thể kết luận sau điện phân có sinh ra loại axit yếu với một lượng ngày một tăng, do : pH giảm theo thời gian điện phân. Thời gian điện phân càng dài pH càng giảm. Thể tích dung dịch HCl cần dùng để trung hoà NaOH giảm dần theo thời gian điện phân

Thể tích dung dịch HCl cần dùng để trung hòa các bazơ yếu tăng dần. Các bazơ yếu trên sinh ra do điện phân dung dịch orange II trong môi trường kiềm, vì khi những axit yếu sinh ra trong quá trình điện phân gặp môi trường kiềm chuyển hóa thành bazơ liên hợp.

Điều nhận định trên rõ hơn khi lấy mẫu dung dịch orange II 10 mg/l sau khi điện phân 50 phút, hiệu điện thế 7 V, cường độ dòng điện 1 A gửi đi phân tích định tính axit và phân tích định lượng NO_2^- và NO_3^- .

Kết quả nhận dạng được xít benzoic trong dung dịch orange II sau điện phân. Kết quả phân tích phù hợp với thực nghiệm chuẩn độ dung dịch orange II 10 mg/l sau 50 phút điện phân có xuất hiện điểm uốn ở pH = 4,3 (axit benzoic có pK = 4,2).

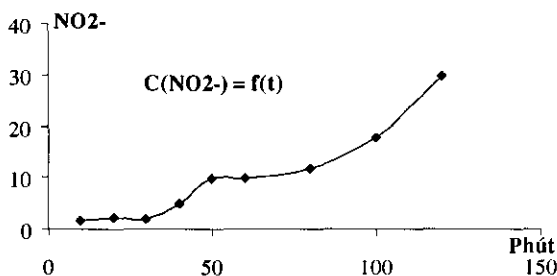
3.5. Định lượng ion NO_2^- và ion NO_3^- trong dung dịch orange II sau điện phân

Điều kiện điện phân: 150 ml dung dịch orange II 105mg, pH = 11, hiệu điện thế 5 V, cường độ dòng điện 3 A.

Bảng 8. Nồng độ ion NO_2^- sinh ra theo thời gian điện phân

T(phút)	10	20	30	40	50	60	70	80	120
NO_2^- (mg/l)	1,64	2,3	1,97	4,92	9,85	9,85	11,82	17,74	29,57

Căn cứ vào kết quả thu được, vẽ đường biểu diễn nồng độ ion NO_2^- sinh ra theo thời gian điện phân

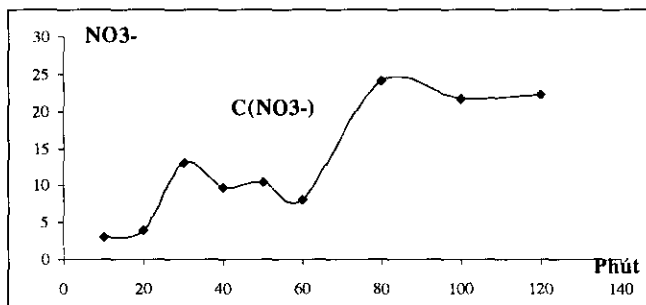


Hình 9. Đường biểu diễn nồng độ ion NO_2^- sinh ra theo thời gian điện phân

Bảng 9. Nồng độ ion NO_3^- sinh ra theo thời gian điện phân

T(phút)	10	20	30	40	50	60	70	80	120
NO_3^- (mg/l)	3,04	3,94	13,02	9,75	10,48	8,1	24,1	21,53	22,1

Căn cứ vào kết quả thu được, vẽ đường biểu diễn nồng độ ion NO_2^- sinh ra theo thời gian điện phân



Hình 10. Đường biểu diễn nồng độ ion NO_3^- sinh ra theo thời gian điện phân

Theo kết quả thu được thì thời gian điện phân càng dài thì hàm lượng NO_2^- càng nhiều. Còn NO_3^- được tạo thành nhưng không ổn định.

Tính độ chuyển hóa của nhóm (-N=N-) trong phân tử orange II theo khối lượng nitơ ban đầu:

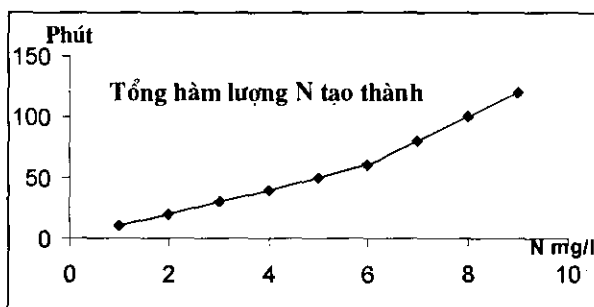
Khối lượng phân tử orange II là 350, tức khối lượng nitơ trong nhóm azo của orange II là 28 g. Nồng độ orange II trước khi điện phân là 105 mg thì khối lượng nitơ là 8,4 mg.

Bảng 10. Kết quả chuyển hóa (-N=N-) trong phân tử orange II theo khối lượng nitơ

T(phút)	10	20	30	40	50	60	80
N/ NO_2^- mg	0,477	0,67	0,57	1,43	2,86	2,86	3,44
N/ NO_3^- mg	0,68	0,88	2,93	2,19	2,36	1,82	5,42
Σ N mg	1,15	1,55	3,5	3,62	5,22	4,68	8,86
H%	13,69	18,45	41,66	43,1	62,14	55,7	105,5

Theo như kết quả thu được ở bảng 10, nitơ thu được sau điện phân nhiều hơn hàm lượng nitơ trước khi điện phân

Dựa vào kết quả thu được, vẽ đường biểu diễn kết quả chuyển hóa (-N=N-) trong phân tử orange II theo khối lượng nitơ



Hình 11. Kết quả chuyển hóa (-N=N-) trong phân tử orange II theo khối lượng nitơ

3. KẾT LUẬN

Kết quả thực nghiệm điện hóa bằng điện cực inox trên thuốc nhuộm orange II có thể khẳng định, phương pháp điện hóa làm mất màu hoàn toàn thuốc nhuộm orange II.

Chỉ số COD giảm theo thời gian điện phân chứng tỏ rằng oxy hoá điện hóa có khả năng phá vỡ cấu trúc của thuốc nhuộm orange II và hình thành các axit hữu cơ đơn giản.

Chỉ số TOC giảm không nhiều sau điện phân có thể kết luận sự oxi hoá điện hoá xảy ra không hoàn toàn, chủ yếu là các sản phẩm axit hữu cơ đơn giản.

Sau điện phân, nhóm mang màu bị phá vỡ, cấu trúc sinh ra những ion vô cơ như NO_2^- , NO_3^- ... Tổng nitơ thu được sau điện phân nhiều hơn hàm lượng nitơ trước khi điện phân

Chỉ số BOD_5/COD tăng lên sau điện phân chứng tỏ rằng điện phân dung dịch orange II có sinh ra những hợp chất dễ phân hủy bằng vi sinh.

Lời cảm ơn. Công trình này được tài trợ bởi chương trình nghiên cứu cơ bản

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Trần Phòng - Sinh thái và môi trường trong dệt nhuộm, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2004.
2. Nguyễn Ngọc Lân, Nguyễn Thanh Thuyết, Lê Minh Đức - Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp đông tụ điện, Hội nghị Khoa học lần thứ 19, Đại học Bách khoa Hà Nội, 2001.
3. Cao Hữu Thượng, Hoàng Thị Lĩnh - Hoá học thuốc nhuộm, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1995.

SUMMARY

STUDY ON DEGRADATION OF ORANGE II DYES SUBSTANCES IN AQUEOUS SOLUTION BY ELECTROCHEMICAL METHOD

The decomposition of dyes effluent by the electro oxidation was studied orange II dyes. The electrodes were made of stainless steels SU 304. The dimension of electrodes was 10 cm x 10 cm. Electro oxidation was carried at pH solution at 10. Studies shown that, the solution of orange II was decolouried after 30 minutes of electro oxidation at volt DC and current 0,2A.

Analys products of the electro- oxidation of orange II shown the simple organic acides , nitrate and nitrite ions were formed.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 12 tháng 10 năm 2007

Bùi Quang Cư, Đỗ Thế Hưng, Bùi Quang Minh,

Viện Công nghệ Hóa học.

Nguyễn Văn Thạt, Đại Học Cần Thơ.