

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT
THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH**



**ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP
NGÀNH CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT
MÔI TRƯỜNG**

**NGHIÊN CỨU, KHẢO SÁT XỬ LÝ NƯỚC THẢI
VÀ THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH TRONG PHA
LỎNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA
FENTON**

**GVHD: NGUYỄN THÁI ANH
SVTH: NGUYỄN HỒNG NGỌC LINH
MSSV: 15150017
SVTH: HOÀNG THỊ NGỌC MAI
MSSV: 15150020**



Tp. Hồ Chí Minh, tháng 7/2019

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM KỸ THUẬT THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH
KHOA ĐÀO TẠO CHẤT LƯỢNG CAO**



ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

**NGHIÊN CỨU, KHẢO SÁT XỬ LÝ NƯỚC THẢI
VÀ THUỐC NHUỘM HOẠT TÍNH TRONG
PHA LỎNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP
ĐIỆN HÓA FENTON**

GVHD: TS. NGUYỄN THÁI ANH

SVTH: NGUYỄN HỒNG NGỌC LINH 15150017

HOÀNG THỊ NGỌC MAI 15150020

Khóa: 15

Ngành: CÔNG NGHỆ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Tp. Hồ Chí Minh, tháng 7 năm 2019



Tp. Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 07 năm 2019

NHIỆM VỤ ĐỒ ÁN TỐT NGHIỆP

Họ và tên sinh viên: Nguyễn Hồng Ngọc Linh MSSV: 15150017
Hoàng Thị Ngọc Mai MSSV: 15150020
Ngành: Công nghệ Kỹ thuật Môi trường **Lớp:** 15150CL2
Giảng viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Thái Anh **ĐT:** Chất Lượng Cao
Ngày nhận đề tài: 03/2019 **Ngày nộp đề tài:** 29/07/2019

1. Tên đề tài:

Nghiên cứu, khảo sát xử lý nước thải và thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng bằng phương pháp điện hóa Fenton.

2. Lĩnh vực:

Nghiên cứu Thiết kế Quản lý

3. Nội dung thực hiện đề tài:

Khảo sát điều kiện vận hành tối ưu (pH, FeSO₄, NaCl) của phương pháp điện hóa Fenton đối với thuốc nhuộm hoạt tính (Suncion Red, Suncion Blue).

Khảo sát điều kiện vận hành tối ưu của phương pháp điện hóa Fenton đối với nước thải thật.

So sánh hiệu quả xử lý giữa phương pháp điện hóa Fenton và phương pháp kết hợp (keo tụ và điện hóa Fenton) đối với nước thải thật.

Đánh giá phương pháp điện hóa Fenton qua phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi FTIR.

Tp. Hồ Chí Minh, ngày 29 tháng 7 năm 2019

Cán bộ hướng dẫn

LỜI CẢM ƠN

Đề tài tốt nghiệp là phần quan trọng nhất trong chương trình học tập của sinh viên, là cơ hội cho chúng em tìm tòi và nghiên cứu, học hỏi thêm nhiều kiến thức thực tế. Để hoàn thành đề tài tốt nghiệp ngoài sự cố gắng của bản thân không thể thiếu sự hướng dẫn, chỉ bảo tận tình của các Thầy Cô giáo. Em xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất đến:

Thầy TS. Nguyễn Thái Anh - giáo viên hướng dẫn đề án tốt nghiệp, đã tận tình hướng dẫn, chỉ bảo và chia sẻ những kiến thức bổ ích, đóng góp nhiều kiến thức thực tế trong suốt quá trình nhóm tụi em thực hiện nghiên cứu.

Cô Lê Thị Bạch Huệ - chuyên viên quản lý phòng thí nghiệm, chúng em xin chân thành cảm ơn Cô đã tạo mọi điều kiện tốt nhất để tụi em có thể hoàn thành tốt đề tài.

Bên cạnh đó tụi em cũng xin cảm ơn tới các Thầy Cô trong bộ môn đã dạy dỗ, giúp đỡ, chỉ bảo tụi em trong suốt 4 năm Đại học.

Dù có cố gắng như thế nào nhưng tụi em cũng không thể tránh khỏi những thiếu sót trong quá trình thực hiện đề tài, rất mong nhận được những góp ý và sửa chữa của Thầy (Cô) về bài luận tốt nghiệp này. Nhóm chúng em xin chân thành cảm ơn.

Nhóm sinh viên thực hiện

Nguyễn Hồng Ngọc Linh

Hoàng Thị Ngọc Mai

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN	i
MỤC LỤC	ii
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU	v
DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, BIỂU ĐỒ	vi
DANH MỤC NHỮNG TỪ VIẾT TẮT	vii
CHƯƠNG: MỞ ĐẦU	1
1. Đề tài nghiên cứu	1
2. Lý do chọn đề tài.....	1
3. Tính cấp thiết của đề tài	1
4. Đối tượng nghiên cứu	2
5. Phạm vi nghiên cứu.....	2
7. Mục tiêu nghiên cứu	3
8. Ý nghĩa thực tiễn.....	3
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	4
1.1. Tổng quan về ngành dệt nhuộm.....	4
1.2. Nguồn gốc phát sinh nước thải dệt nhuộm	4
1.3. Nước thải dệt nhuộm.....	5
1.4. Sơ lược về thuốc nhuộm	5
1.5. Phân loại thuốc nhuộm.....	7
1.6. Tác hại của nước thải dệt nhuộm	12
CHƯƠNG 2: TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA FENTON	14
2.1. Giới thiệu phương pháp Fenton	14
2.2. Cơ chế hoạt động Fenton	14
2.3. Điện hóa Fenton	15
2.4. Động học điện hóa Fenton	15
2.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện hóa Fenton:	16
2.5.1. pH.....	16
2.5.2. Lượng FeSO_4	16
2.5.3. Lượng NaCl	17

2.6. Các nghiên cứu trong và ngoài nước	17
CHƯƠNG 3: NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	20
3.1. Tóm tắt nội dung nghiên cứu	20
3.2. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất	20
3.2.1. Dụng cụ.....	20
3.2.2. Thiết bị.....	21
3.2.3. Hóa chất	21
3.3. Nghiên cứu về hiệu quả xử lý của điện hóa Fenton đối với thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng	22
3.3.1. Xác định bước sóng tối ưu.....	22
3.3.2. Xác định đường chuẩn	22
3.3.3. Khảo sát pH tối ưu	22
3.3.4. Khảo sát lượng FeSO ₄ tối ưu	23
3.3.5. Khảo sát lượng NaCl tối ưu	24
3.4. Keo tụ.....	25
3.5. Phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR.....	23
CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ NHẬN XÉT	29
4.1. Thuốc nhuộm thương mại hoạt tính.....	29
4.1.1. Khảo sát bước sóng và đường chuẩn	29
4.1.1.1. Thuốc nhuộm Suncion Red	29
4.1.1.2. Thuốc nhuộm Suncion Blue	30
4.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý.....	31
4.1.2.1. Khảo sát pH tối ưu	31
4.1.2.2. Khảo sát lượng FeSO ₄ tối ưu	33
4.1.2.3. Khảo sát lượng NaCl	36
4.1.2.4. Khảo sát động học của thuốc nhuộm Suncion Red và Suncion Blue.....	38
4.2. Nước thải công ty TNHH Kim Thành Hưng	40
4.2.1. Khảo sát bước sóng.....	40
4.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý:.....	40
4.2.2.1. Khảo sát pH tối ưu	40
4.2.2.2. Khảo sát lượng FeSO ₄ tối ưu	42

4.2.2.3. Khảo sát lượng NaCl tối ưu	44
4.3. So sánh hiệu quả xử lý màu phương pháp điện hóa Fenton và phương pháp kết hợp keo tụ và điện hóa Fenton cho nước thải thực.....	45
4.3.1. Keo tụ.....	45
4.3.2. Phương pháp điện hóa Fenton cho nước thải thực	47
4.3.3. Phương pháp kết hợp (keo tụ + điện hóa Fenton) cho nước thải thực	47
4.4. Kết quả đo quang phổ chuyển đổi hồng ngoại FTIR.....	49
CHƯƠNG: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	51
TÀI LIỆU THAM KHẢO	

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Thành phần tính chất nước thải dệt nhuộm.....	6
Bảng 4.1. Xây dựng đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Red	29
Bảng 4.2. Xây dựng đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Blue	30
Bảng 4.3. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB đối với khảo sát pH tối ưu.....	32
Bảng 4.4. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB đối với khảo sát lượng FeSO ₄ tối ưu sau 20 phút.....	34
Bảng 4.5. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB đối với khảo sát lượng NaCl tối ưu trong 20 phút	36
Bảng 4.6. Kết quả tính toán động học bậc nhất đối với thuốc nhuộm SR và SB.....	33
Bảng 4.7. Tham số phương trình động học trong điều kiện nồng độ thuốc nhuộm ban đầu C ₀ ≈ 200 mg/l.....	39
Bảng 4.8. Kết quả ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý của nước thải	40
Bảng 4.9. Kết quả ảnh hưởng của lượng FeSO ₄ theo tỉ lệ với NaCl đến hiệu quả xử lý của nước thải.....	42
Bảng 4.10. Kết quả ảnh hưởng của lượng NaCl đến hiệu quả xử lý của nước thải	44
Bảng 4.11. Khảo sát pH tối ưu	45
Bảng 4.12. Lượng phèn tối ưu đối với 400 ml nước thải	46
Bảng 4.13. Kết quả giải phổ FTIR của thuốc nhuộm trước và sau xử lý điện hóa Fenton	50

DANH MỤC CÁC HÌNH ẢNH, BIỂU ĐỒ

Hình 3.1. Mô hình xử lý điện hóa Fenton	22
Hình 3.2. Quá trình keo tụ.....	27
Hình 4.1. Đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Red.....	29
Hình 4.2. Bước sóng thuốc nhuộm Suncion Red	30
Hình 4.3. Đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Blue.....	31
Hình 4.4. Bước sóng thuốc nhuộm Suncion Blue	31
Hình 4.5. Hiệu quả xử lý thuốc nhuộm SR và SB khi bị ảnh hưởng bởi pH với $C_0 \approx 200$ mg/L, 5g/L NaCl, 0.5g/L $FeSO_4$	33
Hình 4.6. Hiệu quả xử lý thuốc nhuộm SR và SB khi bị ảnh hưởng bởi lượng $FeSO_4$ với $C_0 \approx 200$ mg/L, cố định 5g/L NaCl	35
Hình 4.7. Hiệu quả xử lý thuốc nhuộm SR và SB khi bị ảnh hưởng bởi NaCl với $C_0 \approx 200$ mg/L.....	37
Hình 4.8. Đồ thị động học bậc nhất đối với thuốc nhuộm SR, SB ở $C_0 \approx 200$ mg/L....	39
Hình 4.9. Bước sóng của nước thải	40
Hình 4.10. Hiệu quả xử lý nước thải với 0.4 g/L $FeSO_4$, 4g/L NaCl.....	41
Hình 4.11. Hiệu quả xử lý nước thải với pH = 4, lượng NaCl cố định 4 g/L $FeSO_4$	43
Hình 4.12. Hiệu quả xử lý nước thải với pH = 4, lượng $FeSO_4$ cố định 0.33 g/L $FeSO_4$	45
Hình 4.13. Khảo sát pH tối ưu.....	46
Hình 4.14. Khảo sát lượng phèn tối ưu	46
Hình 4.15. Hiệu quả xử lý của nước thải thực trong điều kiện vận hành tối ưu theo thời gian.....	47
Hình 4.16. Hiệu quả xử lý giai đoạn xử lý điện hóa Fenton của phương pháp kết hợp.....	47
Hình 4.17. So sánh hiệu quả xử lý của 2 phương pháp.....	48
Hình 4.18. Kết quả giải phổ FTIR của thuốc nhuộm SR, SB trước và sau xử lý điện hóa Fenton	49

DANH MỤC NHỮNG TỪ VIẾT TẮT

AOPs	Advanced Oxidation Processes
SR	Suncion Red
SB	Suncion Blue

CHƯƠNG: MỞ ĐẦU

1. Đề tài nghiên cứu

“Nghiên cứu, khảo sát xử lý nước thải và thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng bằng phương pháp điện hóa Fenton.”

2. Lý do chọn đề tài

Dệt nhuộm ở Việt Nam ngày nay đang là một trong những ngành công nghiệp phát triển mạnh mẽ, tạo ra nhiều sản phẩm đa dạng có chất lượng cao, là một trong những ngành công nghiệp không chỉ góp phần giải quyết vấn đề công ăn việc làm trong xã hội mà còn thúc đẩy tăng trưởng nhanh kim ngạch xuất khẩu cho đất nước. Tuy nhiên, hàng năm ngành dệt nhuộm sử dụng hàng triệu tấn thuốc nhuộm để nhuộm vải và tạo ra lượng nước thải lớn chứa nhiều chất độc hại đối với môi trường cũng như ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người.

Ở nước ta, nhiều nhà máy dệt nhuộm xây dựng các hệ thống, trạm xử lý nước thải với quy mô và mức độ xử lý khác nhau. Các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm được áp dụng phổ biến là phương pháp hoá học, sử dụng axit trung hoà kiềm và các chất tạo phản ứng oxy hoá khử, tuy nhiên những phương pháp xử lý này đạt hiệu quả không cao và vẫn gây ra ô nhiễm thứ cấp, làm ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường. Bên cạnh các phương pháp xử lý hoá học còn có nhiều phương pháp xử lý khác như phương pháp xử lý bằng ozon, ozon kết hợp sinh học. Tuy chất lượng nước thải sau khi xử lý bằng những phương pháp này hoàn toàn có thể tái sử dụng trong sản xuất, nhưng việc ứng dụng lại gặp nhiều khó khăn, khó thực hiện và giá thành đầu tư rất cao.

Với yêu cầu khắt khe về xử lý nước thải tránh gây ô nhiễm môi trường, nhóm đã thực hiện đề tài “Nghiên cứu, khảo sát xử lý nước thải và thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng bằng phương pháp điện hóa Fenton” có khả năng đáp ứng được các yêu cầu về hiệu quả cao, giá thành rẻ, chiếm diện tích nhỏ, dễ thực hiện, có tính sinh thái, thân thiện với môi trường.

3. Tính cấp thiết của đề tài

Ở Việt Nam, ngành công nghiệp dệt may là một trong những ngành mũi nhọn, cơ bản. Có rất nhiều doanh nghiệp từ bé đến lớn, nhà nước đến tư nhân, trong nước đến ngoài nước đang hoạt động trong lĩnh vực này. Tuy nhiên, trong số các nhà máy đó thì chỉ có các nhà máy lớn có xây dựng hệ thống xử lý nước thải còn lại hầu như chưa có

hệ thống xử lý vẫn còn xả trực tiếp ra ngoài môi trường. Loại nước thải dệt nhuộm có độ kiềm hoặc độ axit cao, màu đậm, có nhiều chất hữu cơ, vô cơ gây độc cho quần thể sinh vật và ảnh hưởng sức khỏe cộng đồng. Bởi khả năng gây ô nhiễm của nước thải dệt nhuộm đối với môi trường là rất cao nên cần có những biện pháp, hệ thống xử lý loại nước thải này hợp lý. Vừa có thể xử lý phần lớn các chất thải để đạt tiêu chuẩn nước thải ra môi trường do nhà nước quy định, mà vừa lại tiết kiệm không gian chiếm chỗ của hệ thống cũng như giảm chi phí đầu tư xây dựng hệ thống. Với các nghiên cứu thành công trước đó về phương pháp điện hóa Fenton trong việc xử lý hiệu quả các loại nước thải đặc thù khó xử lý và đạt những yêu cầu trên, nên đề tài mà chúng em đưa ra mang tính cấp thiết cho công tác bảo vệ môi trường ở Việt Nam.

4. Đối tượng nghiên cứu

Thuốc nhuộm hoạt tính hòa tan ở dạng lỏng: thuốc nhuộm thương mại Suncion Red, Suncion Blue.

Nước thải thực từ công ty dệt nhuộm Kim Thành Hưng, khu công nghiệp Xuyên Á.

5. Phạm vi nghiên cứu

Mô hình phòng thí nghiệm. Thực nghiệm được tiến hành tại trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật TP.HCM.

6. Phương pháp nghiên cứu

6.1. Phương pháp thí nghiệm thực nghiệm

Đây là phương pháp quan trọng trong quá trình nghiên cứu, các thao tác tiến hành phải thực hiện cẩn thận, logic, chi tiết, tỉ mỉ, chính xác nhằm mang lại kết quả nghiên cứu ít sai số nhất.

6.2. Phương pháp xử lý số liệu

Kết quả thí nghiệm khảo sát thực tiễn được lưu lại và nhập liệu được xử lý trên Microsoft word, Excel đưa ra biểu đồ, bản vẽ, đồ thị và tìm ra các kết quả nghiên cứu tin cậy và tối ưu.

6.3. Phương pháp tổng hợp tài liệu

Tìm kiếm và tham khảo các tài liệu liên quan đến đề tài của nhóm. Các nguồn tham khảo từ sách, báo, internet,... được tổng hợp so sánh, phân tích, đánh giá.

6.4. Phương pháp chuyên gia

Tham khảo, viện dẫn các thông tin khoa học từ các chuyên gia trong và ngoài nước liên quan đến đề tài.

6.5. Phương pháp phân tích, đánh giá

Phân tích phổ FTIR để tìm ra các nhóm chức liên quan.

7. Mục tiêu nghiên cứu

Xử lý nước thải, thuốc nhuộm hoạt tính khi áp dụng hệ điện hóa Fenton và tìm ra điều kiện vận hành tối ưu của chúng:



CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về ngành dệt nhuộm

Công nghiệp dệt nhuộm đang phát triển mạnh do có sự đầu tư của trong và ngoài nước. Bao gồm rất nhiều công đoạn sản xuất, tùy từng loại sản phẩm mà quy trình sản xuất được áp dụng cũng có thể khác nhau. Bên cạnh những đóng góp to lớn vào sự phát triển kinh tế của đất nước và những đóng góp trong vấn đề đảm bảo an sinh xã hội thì hoạt động sản xuất của ngành dệt may cũng mang lại không ít những tác động tiêu cực đến môi trường sinh thái.

Hoạt động sản xuất của ngành dệt may bao gồm nhiều công đoạn, từ phát triển nguồn nguyên liệu (trồng cây nguyên liệu, sản xuất bông xơ) cho tới kéo sợi, dệt vải, nhuộm hoàn tất, may và tiêu thụ sản phẩm. Tùy thuộc vào đặc thù của từng công đoạn sản xuất mà phát sinh ra nhiều dạng ô nhiễm như: bụi, tiếng ồn, nhiệt dư, chất thải rắn, khí thải và nước thải... Những đặc trưng của loại nước thải này có pH, nhiệt độ, COD cao và độ màu tương đối cao. Vấn đề môi trường mà ngành dệt may Việt Nam đang gặp nhiều khó khăn đó chính là nước thải. Lượng nước sử dụng trong quá trình nhuộm và hoàn tất vải có biên độ dao động lớn có thể từ 16 – 900 m³/ tấn sản phẩm. Tuy nhiên, trong những năm gần đây khi nền kinh tế phát triển mạnh đã xuất hiện nhiều nhà máy, xí nghiệp với công nghệ hiện đại ít gây ô nhiễm môi trường.[1]

1.2. Nguồn gốc phát sinh nước thải dệt nhuộm

Phần lớn nước thải của ngành dệt nhuộm phát sinh cũng chứa nhiều loại hóa chất khác nhau mà đã được sử dụng qua các công đoạn gia công và quá trình sinh hoạt của công nhân.

Nước thải sinh hoạt từ khu vực văn phòng, từ các khu vệ sinh, tưới cây, v.v... có chứa các chất hữu cơ (BOD/COD), các chất dinh dưỡng (N,P) và vi sinh vật gây bệnh.

Nước thải sản xuất: các chất H₂SO₄, NaOCl, Na₂SO₄, NaCl, Na₂S, Na₂S₂O₄, chất tẩy rửa không ion, các hợp chất vòng thơm, tạo chất dầu,... xả ra từ khâu giặt sau nhuộm.

Nước mưa chảy tràn trên toàn bộ mặt bằng khu vực, cuốn theo đất cát và các tạp chất rơi vãi trên mặt đất xuống nguồn nước. Thành phần chủ yếu của nước mưa chảy tràn là cặn, chất dinh dưỡng.[1]

1.3. Nước thải dệt nhuộm

Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành có truyền thống lâu đời nhất ở Thành Phố Hồ Chí Minh. Đây là ngành mang lại nhiều lợi nhuận kinh tế nhưng cũng gây ô nhiễm môi trường nặng nề do trong thành phần nước thải chứa nhiều loại chất độc hại như phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất tạo môi trường, hồ men, chất oxy hóa...

Nhuộm là quá trình thực hiện phản ứng giữa thuốc nhuộm và xơ sợi để làm xơ sợi có màu sắc mong muốn. Một số thuốc nhuộm có thể hòa tan trong nước, một số không hòa tan. Một số thuốc nhuộm có ái lực với xơ sợi, một số thì không. Vì thế, phải căn cứ vào bản chất vật liệu dệt và yêu cầu để chọn lựa thuốc nhuộm và công nghệ nhuộm phù hợp với từng trường hợp cụ thể. Loạt bài viết này, sẽ cung cấp một số kiến thức căn bản về thuốc nhuộm và công nghệ nhuộm để các bạn tham khảo.

Nước thải dệt nhuộm là sự tổng hợp nước thải phát sinh từ tất cả các công đoạn hồ sợi, nấu tẩy, tẩy trắng, làm bóng sợi, nhuộm in, và hoàn tất. Theo phân tích của các chuyên gia. Trung bình một nhà máy dệt nhuộm sử dụng một lượng nước đáng kể. Trong đó, lượng nước được sử dụng trong các công đoạn sản xuất chiếm 72.3%, chủ yếu tiêu tốn nhiều trong công đoạn nhuộm và hoàn tất sản phẩm [1]. Xét hai yếu tố là lượng nước thải và thành phần các chất ô nhiễm trong nước thải, ngành dệt nhuộm được đánh giá là ô nhiễm nhất trong số các ngành công nghiệp. Các chất ô nhiễm chủ yếu có trong nước thải dệt nhuộm là các hợp chất hữu cơ khó phân hủy, thuốc nhuộm, các chất hoạt động bề mặt, các hợp chất halogen hữu cơ, muối trung tính làm tăng tổng hàm lượng chất rắn, nhiệt độ cao (thấp nhất là 40°C) và pH của nước thải cao từ 9 đến 12, do lượng kiềm trong nước thải lớn. [1]

1.4. Sơ lược về thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu dệt trong những điều kiện quy định (tính gắn màu). Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con người hầu như chỉ sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại thuốc nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy. Màu sắc của thuốc nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: một cách chung nhất, cấu trúc thuốc nhuộm bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Nhóm mang màu là những nhóm chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử không cố định như: $>C = C <$, $>C = N -$, $-N = N -$, $-NO_2, \dots$

Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử như: -NH, -COOH, -SO₃H, -OH...đóng vai trò tăng cường màu của nhóm mang màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử.

Nước thải nhuộm bao gồm các loại chính:

- Nước thải chứa phẩm nhuộm hoạt tính.
- Nước thải chứa phẩm nhuộm sunfua.
- Nước thải do tẩy giặt.

Kết quả phân tích thành phần ô nhiễm của các loại nước thải trên được trình bày trong bảng sau:

Bảng 1.1. Thành phần tính chất nước thải dệt nhuộm

Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả		
		Nước thải hoạt tính	Nước thải sunfua	Nước thải tẩy
pH		10 ÷ 11	>11	>12
COD	mg/l	450-1500	10000-40000	9000-30000
BOD ₅	mg/l	200-800	2000-10000	4000-17000
N tổng	mg/l	15-May	100-1000	200-1000
P tổng	mg/l	0.7-3	30-Jul	30-Oct
SS	mg/l	–	–	120-1300
Màu	Pt-Co	7000-50000	10000-50000	500-2000
Độ đục	FAU	140-1500	8000-200000	1000-5000

(Nguồn: Khoa Môi Trường – Đại học Bách Khoa TP.HCM)

Vì mỗi loại nước thải có thành phần và tính chất đặc trưng rất khác nhau nên công nghệ xử lý tương ứng cũng khác nhau. Do đó, các loại phải tách riêng và xử lý sơ bộ loại trừ các tác nhân độc hại đối với vi sinh rồi nhập chung xử lý bằng sinh học. Nước thải nhuộm vải có nồng độ chất hữu cơ cao, thành phần phức tạp và chứa nhiều hợp chất vòng khó phân hủy sinh học, đồng thời có các chất trợ trong quá trình nhuộm có khả năng gây ức chế vi sinh vật. Hơn nữa, nhiệt độ nước thải rất cao, không thích hợp đưa trực tiếp vào hệ thống xử lý sinh học. Vì vậy, phải xử lý hóa lý trước khi đưa vào các công trình sinh học nhằm loại trừ các yếu tố gây hại đối với vi sinh.

1.5. Phân loại thuốc nhuộm

Chất tạo màu được sử dụng trong công nghiệp có thể đầu tiên được chia thành thuốc nhuộm (các chất hòa tan được) và bột màu (các chất không hòa tan).

Các chất tạo màu có thể được tổ chức theo các công nghệ áp dụng riêng chúng như thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm cầm màu, thuốc nhuộm axit hoặc bazơ, thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm phức hợp kim loại và các bột màu.

Thuốc nhuộm cũng có thể được phân chia theo thành phần hóa học của chúng như azo, anthraquinone, lưu huỳnh, triphenylmethane, indigoid, phthalocyanine, v.v... hoặc theo cách mà chúng hoạt động trong quá trình nhuộm.

1.5.1. Thuốc nhuộm bazơ hoặc cation

Thuốc nhuộm bazơ (hoặc cation) được sử dụng để đạt được màu sắc tươi sáng, thường là đối với xơ polyacrylonitrile. Tuy nhiên, khi áp dụng cho cellulose, thuốc nhuộm bazơ có độ bền màu kém với ánh sáng và sự cọ xát. Thuốc nhuộm bazơ có thể được hòa tan trong nước, nhưng acetic acid mang lại kết quả tốt hơn. Chúng trước tiên được hòa tan trong acetic acid và sau đó trộn với nước nóng để tránh sự kết hợp của các phân tử thuốc nhuộm.

1.5.2. Thuốc nhuộm axit hoặc anion

Thuốc nhuộm acid (hoặc anion) được sử dụng để nhuộm sợi protein, polyamide, và polyacrylonitrile được hiệu chỉnh. Độ bền màu với ánh sáng và giặt thì từ kém đến rất tốt, tùy thuộc vào cấu trúc hóa học của thuốc nhuộm. Thuốc nhuộm acid có thể dễ dàng hòa tan trong nước. Dung dịch thuốc nhuộm mà trong đó chúng được hòa tan có độ pH mang tính acid.

1.5.3. Thuốc nhuộm cầm màu

Thuốc nhuộm cầm màu có thể được phân loại như thuốc nhuộm acid, nhưng do công nghệ sử dụng chúng, chúng là một loại thuốc nhuộm độc lập. Các phân tử thuốc nhuộm này không chứa crom, tuy nhiên crom có mặt trong muối được sử dụng để gắn kết thuốc nhuộm vào các sợi vải. Các muối thường được sử dụng trong quá trình này là: potassium dichromate, potassium chromate và sodium dichromate. Thuốc nhuộm cầm màu được sử dụng để nhuộm sợi protein và polyamide. Một muối crom được pha trộn vào dung dịch nhuộm để gắn kết thuốc nhuộm vào sợi.

1.5.4. Thuốc nhuộm phức hợp kim loại

Thuốc nhuộm phức hợp kim loại được tạo thành từ một nguyên tử kim loại liên kết với một hoặc nhiều phân tử thuốc nhuộm. Những loại thuốc nhuộm này thường được sử dụng trên các sợi protein và polyamide. Thuốc nhuộm phức hợp kim loại 1:1 (chỉ định một phân tử thuốc nhuộm liên kết với 1 nguyên tử kim loại) được sử dụng trong các dung dịch có tính axit mạnh. Thuốc nhuộm phức hợp kim loại 1:2 (chỉ định 2 phân tử thuốc nhuộm liên kết với nguyên tử kim loại) được áp dụng trong dung dịch trung tính hoặc có tính acid yếu (pH 5 – 6.5).

1.5.5. Thuốc nhuộm trực tiếp

Thuốc nhuộm trực tiếp chủ yếu được sử dụng để nhuộm các chất nền cellulose và, như thuốc nhuộm anion, thuốc nhuộm trực tiếp có các đặc tính acid. Độ bền màu giặt thì kém, trong khi độ bền với ánh sáng thì từ kém đến tuyệt vời. Thuốc nhuộm trực tiếp đôi khi được dùng để nhuộm sợi protein (đặc biệt là trong sự pha trộn). Thuốc nhuộm được sử dụng trực tiếp trên sợi cellulose trực tiếp mà không cần trợ chất cầm màu.

1.5.6. Thuốc nhuộm hoàn nguyên

Thuốc nhuộm hoàn nguyên được sử dụng chủ yếu cho những sợi cellulose. Đôi khi chúng được sử dụng trên các sợi protein và polyamide

1.5.7. Thuốc nhuộm lưu huỳnh

Thuốc nhuộm lưu huỳnh bao gồm cấu trúc amino và phenolic gắn kết với các hợp chất lưu huỳnh, và có trọng lượng phân tử cao. Nhiều loại thuốc nhuộm khác có chứa lưu huỳnh trong các phân tử của chúng, nhưng chỉ các loại thuốc nhuộm mà nó không tan trong nước và tan được bởi sodium sulfide trong một môi trường kiềm thuộc loại này.

Thành phần chính xác của chúng không phải luôn luôn được biết bởi vì chúng được tạo thành từ các chất phức tạp. Thuốc nhuộm lưu huỳnh thường được sử dụng trên các xơ cellulose, đặc biệt là xơ bông. Chúng không mang lại sắc thái tươi sáng trên cellulose, nhưng chi phí thấp và cung cấp độ bền màu khi giặt.

1.5.8. Thuốc nhuộm naphthol

Thuốc nhuộm naphthol thuốc nhuộm azo không hòa tan được tổng hợp từ hai hợp chất trên bản thân xơ (chủ yếu là xơ bông), do đó chúng cũng được gọi là thuốc nhuộm hiện hình. Xơ được xử lý bằng các thành phần diazo (được gọi là các bazơ tự do và

muối diazonium) và các thành phần ghép (chủ yếu được chiết xuất từ beta-naphtol), mà chúng phản ứng để tạo ra azo chromophore (phần này của các phân tử chịu trách nhiệm về màu sắc của nó).

Thuốc nhuộm naphtol không hòa tan trong nước, và do đó độ bền khi giặt là tốt. Mặt khác, độ bền cọ xát thì kém bởi vì những thuốc nhuộm này để lại một cấu trúc bột màu trên sợi. Độ bền ánh sáng thường đạt các giá trị cao và sắc thái tươi sáng có thể đạt được. Thuốc nhuộm naphtol được sử dụng chủ yếu để đạt được các màu cam, đỏ và màu đỏ tươi. Một nhóm đặc biệt của thuốc nhuộm phân tán/hiện hình – thuốc nhuộm diazo phân tán – được sử dụng để nhuộm polyester.

Khoảng 70% đến 80% thuốc nhuộm được sử dụng hiện nay thuộc về các nhóm thuốc nhuộm azo. Trong các điều kiện khừ, các thuốc nhuộm này có thể sản xuất các amine, một số trong đó là chất gây ung thư.

1.5.9. Thuốc nhuộm phân tán

Thuốc nhuộm phân tán bao gồm các hợp chất hữu cơ không tan trong nước nhưng có thể phân tán trong nước với sự trợ giúp của các trợ chất riêng biệt. Thuốc nhuộm phân tán thường được sử dụng cho xơ polyester, acetate và polyamide. Độ bền với ánh sáng nói chung là khá tốt, trong khi độ bền màu khi giặt phụ thuộc vào cấu trúc của xơ mà thuốc nhuộm được sử dụng.

Thuốc nhuộm phân tán có thể được áp dụng cho xơ theo các công nghệ khác nhau như ứng dụng phân tán trong nước trực tiếp được hỗ trợ bởi các chất mang ở các nhiệt độ dưới 100°C hoặc ứng dụng trực tiếp trên 100°C hay ứng dụng bằng cách làm hòa tan thuốc nhuộm trong xơ ở các nhiệt độ cao (ví dụ, qui trình gia nhiệt khô).

1.5.10. Thuốc nhuộm hoạt tính

Thuốc nhuộm hoạt tính là thuốc nhuộm mà có khả năng phản ứng hóa học với một xơ sợi để tạo thành liên kết cộng hóa trị (covalent bond) giữa thuốc nhuộm và xơ sợi. Liên kết hóa trị này được hình thành giữa các phân tử thuốc nhuộm và nhóm -OH (hydroxyl) của sợi cellulose hay giữa các phân tử thuốc nhuộm và các nhóm -NH₂ (amin) của sợi polyamide hoặc len.

Thuốc nhuộm hoạt tính được tổng hợp thành công lần đầu tiên từ những năm 1950, đạt được bởi Rattee và Stephens thuộc công ty Imperial Chemical Industries. Tổng hợp thành công trên cơ sở liên kết được các nhóm chlorotriazines như là chất nền và các nhóm mang màu.[5]

Trong nhuộm sợi xenlulo bằng thuốc nhuộm hoạt tính, các hóa chất và chất trợ sau đây được sử dụng:

- Kiềm (natri cacbonat, bicarbonate và xút).
- Muối (chủ yếu là natri clorua và sunfat).
- Urê có thể được thêm vào rượu đậm trong các quy trình liên tục
- Natri silicat có thể được thêm vào trong phương pháp mẻ lạnh.

Sự cố định thuốc nhuộm kém là một vấn đề tồn tại lâu dài với thuốc nhuộm hoạt tính, đặc biệt là trong nhuộm sợi xenlulo, trong đó một lượng muối đáng kể thường được thêm vào để cải thiện sự cạn kiệt thuốc nhuộm (và do đó cũng cố định thuốc nhuộm). Do đó, màu và muối trong nước thải là vấn đề môi trường chính trong thuốc nhuộm hoạt tính. Bởi vì cả thuốc nhuộm phản ứng không trộn lẫn và dạng thủy phân của nó đều tan trong nước, chúng rất khó loại bỏ trong các nhà máy xử lý nước thải sinh học. Nhiều thuốc nhuộm hoạt tính có chứa halogen.[5]

Thuốc nhuộm với chỉ có một nhóm chức năng có mức độ phản ứng thấp. Để khắc phục những thiếu sót này, thuốc nhuộm có chứa hai (hoặc nhiều hơn) các nhóm phản ứng khác nhau đã được phát triển. Một số có chứa hai monochlorotriazines, một số khác là kết hợp của các triazines và nhóm vinyl sulfone vinyl. Thuốc nhuộm đa chức này cho phép nhuộm với nhiệt độ thấp hơn, mức độ tận trích cao hơn, đòi hỏi nồng độ muối thấp hơn mang lại hiệu quả kinh tế cao hơn, dễ thực hiện và giảm tác động đến môi trường...

❖ Phân loại thuốc nhuộm hoạt tính

Tùy thuộc vào cấu tạo hóa học của thuốc nhuộm phản ứng mà phân loại thành:

- Thuốc nhuộm Chlorotriazine (MCT).
- Thuốc nhuộm Vinyl Sulphone (VS).
- Thuốc nhuộm dị vòng Halogen (HHC).
- Thuốc nhuộm hỗn hợp (MCT – VS).

Tùy thuộc vào các phương pháp ứng dụng nhiệt độ mà thuốc nhuộm hoạt tính được phân theo:

- Thuốc nhuộm phản ứng lạnh: Thuốc nhuộm này được áp dụng ở nhiệt độ rất thấp. Nhiệt độ trong khoảng 25 – 50° C.
- Thuốc nhuộm phản ứng trung bình: Được sử dụng trong phạm vi nhiệt độ trung bình khoảng 40 – 60° C.

- Thuốc nhuộm hoạt tính thấp: Đặc tính phản ứng với sợi rất thấp so với 2 loại trên. Nhiệt độ thực hiện trong khoảng 60 – 90° C.[6]

❖ **Đặc tính cơ bản thuốc nhuộm hoạt tính**

Thuốc nhuộm thương mại hoạt tính có các tính chất sau đây:

- Thuốc nhuộm hoạt tính là thuốc nhuộm anion, được sử dụng để nhuộm sợi cellulose, protein và polyamide.
- Thuốc nhuộm hoạt tính có thể ở dạng bột, dạng lỏng và dạng nhão.
- Liên kết với chuỗi polymer của xơ sợi bằng liên kết cộng hóa trị, trở thành một phần của cấu trúc xơ sợi không thể tách rời, nên độ bền màu rất cao.
- Có thể hòa tan trong nước.
- Độ bền ánh sáng cao do có cấu trúc phân tử với sự sắp xếp electron ổn định.
- Độ bền ma sát, mồ hôi cao đối với màu nhạt và trung bình đối với màu đậm.
- Phương pháp nhuộm dễ, đòi hỏi nhiệt độ không cao, thời gian nhuộm ngắn.
- Đa dạng màu sắc, tươi sáng và giá thành tương đối rẻ.
- Đồng thời xảy ra phản ứng thủy phân với nước tạo ra một phần thuốc nhuộm thủy phân không liên kết với xơ sợi, tạo ra phần nước thải mang màu cao.
- Đòi hỏi lượng muối điện ly và môi trường kiềm trong bể nhuộm cao.

❖ **Các yếu tố ảnh hưởng**

pH: Phản ứng nhuộm của thuốc nhuộm hoạt tính với xơ cellulose xảy ra trong môi trường kiềm, tùy theo nhóm thuốc nhuộm để nhuộm ở pH thích hợp.

Kiểm: Được sử dụng để duy trì độ pH thích hợp trong dung dịch nhuộm

Nhiệt độ: Tùy theo nhóm thuốc nhuộm. Nhiệt độ ảnh hưởng đến tỷ lệ các quá trình hóa học và vật lý liên quan đến quá trình nhuộm.

Nồng độ chất điện ly: Vì thuốc nhuộm hoạt tính có ái lực thấp đối với xenluloza nên muối điện ly được sử dụng để tăng quá trình tận trích thuốc nhuộm vào xơ sợi, hay nói cách khác là làm tăng ái lực của xơ sợi với thuốc nhuộm. Tăng hiệu suất gắn kết thuốc nhuộm vào xơ sợi trước khi cố định bằng kiềm, đồng thời làm giảm quá trình thủy phân thuốc nhuộm.

Dung tỷ: Dung tỷ nhuộm càng thấp, lượng muối điện ly sử dụng càng ít. Thuận lợi cho quá trình nhuộm và giảm chi phí sản xuất, cũng như giảm tác động tới môi trường. Chủ yếu phụ thuộc vào thiết bị nhuộm.

Thời gian nhuộm: Màu càng đậm, thời gian nhuộm càng dài.

1.6. Tác hại của nước thải dệt nhuộm

1.6.1. Ô nhiễm nước thải dệt nhuộm do thuốc nhuộm

Tại Việt Nam, ngành dệt may là một trong số những ngành công nghiệp trọng điểm giữ vị trí then chốt mang tính chiến lược trong sự nghiệp phát triển của nền kinh tế quốc dân. Thế nhưng, bài toán nan giải nhất cho ngành chính là vấn đề xử lý nước thải dệt nhuộm sao cho hiệu quả triệt để nhất.

Thuốc nhuộm tổng hợp có từ lâu và được sử dụng nhiều trong ngành như: dệt may, giấy, cao su, nhựa, da, mỹ phẩm, dược phẩm và các ngành công nghiệp thực phẩm. Vì thuốc nhuộm có đặc điểm: sử dụng dễ dàng, giá thành rẻ, ổn định và đa dạng về màu sắc. Tuy nhiên việc sử dụng rộng rãi thuốc nhuộm và các sản phẩm của chúng gây ra ô nhiễm nguồn nước ảnh hưởng tới con người và môi trường. Khi đi vào nguồn nước như sông, hồ... Với một nồng độ rất nhỏ của thuốc nhuộm đã cho cảm giác về màu sắc. Màu đậm của nước thải cản trở sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự hô hấp, sinh trưởng của các loại thủy sinh vật. Như vậy nó tác động xấu đến khả năng phân giải của vi sinh đối với các chất hữu cơ rong nước thải. Đối với cá và các loại thủy sinh: các thử nghiệm trên cá của hơn 3000 thuốc nhuộm nằm trong tất cả các nhóm từ không độc, độc vừa, rất độc đến cực độc. Trong đó có khoảng 37% thuốc nhuộm gây độc cho cá và thủy sinh, chỉ 2% thuốc nhuộm ở mức độ rất độc và cực độc cho cá và thủy sinh [7].

1.6.2. Tác hại của nước thải dệt nhuộm đến con người và môi trường

Thực trạng ô nhiễm môi trường làng nghề do nước thải dệt nhuộm gây ra đang là vấn đề khiến nhà nước và các làng nghề dệt nhuộm đau đầu bởi tác hại nước thải dệt nhuộm làng nghề đến sức khỏe con người cũng như kinh tế - xã hội là rất lớn. Vì đặc trưng của ngành dệt nhuộm là sử dụng rất nhiều nước, hóa chất cũng như thuốc nhuộm nên thành phần các chất ô nhiễm trong nước thải dệt nhuộm cũng đa dạng và rất khó xử lý.

Trong nước thải dệt nhuộm có chứa các chất thải độc hại để tạo màu như ý muốn. Sự hiện diện của các chất như lưu huỳnh, naphthol, nitrat, hợp chất crom và các kim loại nặng như thủy ngân, đồng, chì, coban làm cho nước thải có nhiệt độ cao, pH cao và cực kỳ gây hại cho môi trường nếu không xử lý trước khi thải ra ngoài. Chính vì nguyên nhân này khi thải vào nước ngọt ngăn cản sự xâm nhập của ánh sáng mặt trời cần thiết cho quá trình quang hợp cho ora và động vật thủy sinh. Nó cũng can thiệp vào cơ chế truyền oxy ở giao diện không khí-nước, đây là tác động nghiêm trọng nhất của nước thải dệt may và do đó cản trở quá trình tự lọc của nước. Khi các khu vực

nông nghiệp được tưới bằng các chất này, các lỗ chân lông của đất bị tắc, dẫn đến mất năng suất của đất. Nước thải có nguồn gốc đã trở thành tác nhân quan trọng của suy thoái môi trường và bệnh tật của con người. Mối quan tâm chính trong xử lý nước thải dệt may là các hóa chất hữu cơ có mặt vì chúng có thể phản ứng với nhiều chất khử trùng. Hóa chất bay hơi từ các chất này vào không khí được hấp thụ qua da của chúng ta, chúng xuất hiện dưới dạng phản ứng dị ứng và cũng có thể gây hại cho trẻ ngay cả trước khi sinh.[9]

CHƯƠNG 2: TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA FENTON

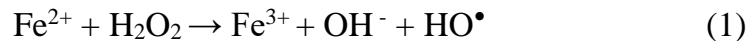
2.1. Giới thiệu phương pháp Fenton

Công nghệ oxy hóa hóa học chủ yếu sử dụng khả năng oxy hóa của chất oxy hóa để oxy hóa các chất hữu cơ trong nước thải thành carbon dioxide (CO₂) và nước (H₂O), trong đó quá trình oxy hóa bậc cao AOPs (AOPs, Advanced Oxidation Processes) có hiệu quả nhất trong việc sản xuất gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$, Hydroxyl radicals). Gốc $\bullet\text{OH}$ có công suất oxy hóa rất mạnh, chỉ đứng sau Flo. Công nghệ này sử dụng một ion sắt (chất xúc tác) oxy hóa tại điện cực tạo hydrogen peroxide (H₂O₂) để oxy hóa các chất, hữu cơ trong nước thải bằng cách tạo ra các gốc tự do có khả năng oxy hóa cao ($\bullet\text{OH}$) phương pháp này thường được gọi là quá trình oxy hóa hóa học Fenton.

Trong số các AOPs, quá trình oxy hóa sử dụng tác nhân Fenton là một công nghệ đáng chú ý và hiệu quả trong việc làm giảm một lượng lớn chất ô nhiễm hữu cơ nguy hại. Công nghệ này sau khi xử lý chất phản ứng hầu như ít độc hại, hầu như không để lại dư lượng. Các bước chính của quá trình Fenton theo thứ tự là oxy hóa, trung hòa, keo tụ và lắng. Những nghiên cứu trước đây cho thấy rằng quá trình Fenton có hiệu quả nhất ở pH gần . Thông thường, các chất hữu cơ thường được loại bỏ ở bước oxy hóa và đông tụ. Chất hữu cơ được oxy hóa là do tác dụng khi tạo ra gốc $\bullet\text{OH}$. Còn sự đông tụ là do tạo phức chất hydroxo sắt.[10]

2.2. Cơ chế hoạt động Fenton

Cơ chế phân hủy các chất hữu cơ theo phản ứng Fenton được mô tả theo các phương trình sau:



Trong đó, RH là các chất hữu cơ.

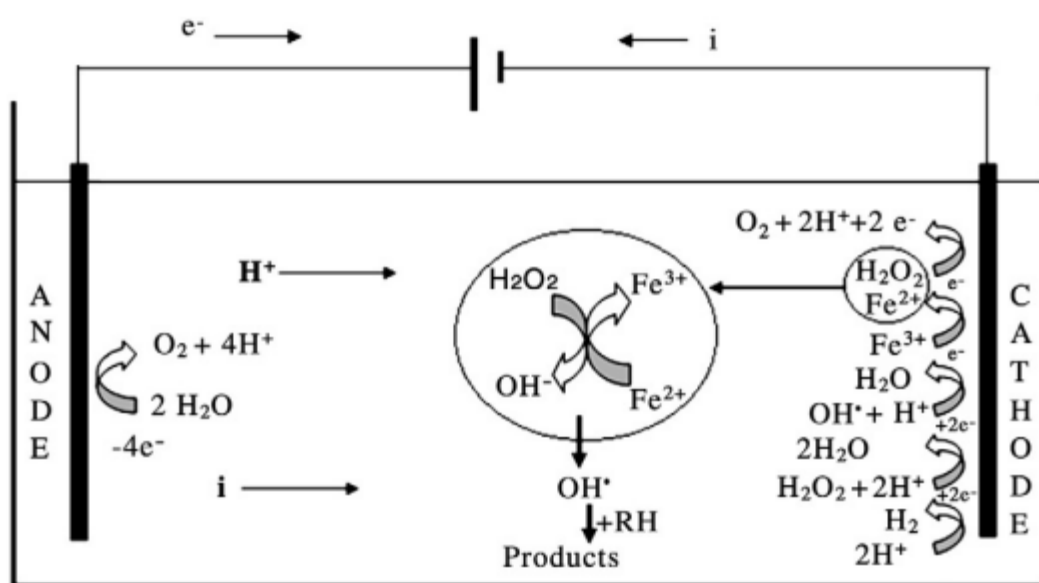
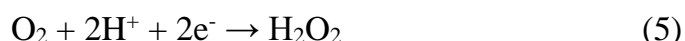


HO \bullet : gốc hydroxyl tự do có hoạt tính oxy hóa cao

R \bullet : chất hữu cơ sau xử lý

2.3. Điện hóa Fenton

So với quá trình Fenton thông thường, quá trình điện hóa Fenton có lợi thế là có thể kiểm soát tốt quá trình và tránh việc lưu trữ H_2O_2 . H_2O_2 liên tục được cung cấp cho dung dịch bị ô nhiễm cần xử lý bằng cách khử đi $2e^-$ của oxi trong môi trường axit. Quá trình sử dụng nguồn năng lượng điện là chủ yếu. Đây là nguồn năng lượng sạch nên tổng thể không tạo ra các chất ô nhiễm thứ cấp [14]. Vì quá trình này không sử dụng bất kỳ thuốc thử có hại nào nên đây là một phương pháp thân thiện với môi trường cho xử lý.



Cơ chế phản ứng của điện hóa Fenton [14]

2.4. Động học điện hóa Fenton

Quy trình điện hóa Fenton hiệu quả trong việc làm mất màu của thuốc nhuộm hoạt tính dạng dung dịch [2]. Trong mọi trường hợp, nồng độ thuốc nhuộm giảm theo cấp số nhân và nhanh chóng cho đến khi biến mất hoàn toàn. Quá trình hydroxyl hóa các phân tử gốc hydroxyl được biểu diễn theo phương trình động học bậc nhất như sau:

$$-\frac{d[Dye]}{dt} = k.[Dye][\bullet OH] \quad (1)$$

Trong đó: $[\bullet OH]$: nồng độ của $\bullet OH$ (mol/l)

Tỉ lệ hình thành $\bullet\text{OH}$ được thấy là từ dòng điện phát triển trong quá trình điện phân. Và lượng $\bullet\text{OH}$ cũng không đổi và là một loại rất dễ phản ứng. $\bullet\text{OH}$ không tích lũy trong dung dịch mà nồng độ có giá trị ở trạng thái ổn định trong quá trình phản ứng

$$-\frac{d[\text{Dye}]}{dt} = k_{\text{app}}[\text{Dye}] \quad (2)$$

Khi $[\text{OH}\bullet]$ là không đổi ở trạng thái ổn định, thì được $k_{\text{abs}}[\text{OH}\bullet] = k_{\text{app}}$. Với k_{app} là hằng số tốc độ biểu kiến. k_{abs} : hằng số tốc độ tuyệt đối. Hằng số tốc độ biểu kiến được xác định bằng phương pháp phân tích từ độ dốc của nồng độ so với biểu đồ thời gian theo phương trình:

$$\ln \frac{[\text{Dye}]_t}{[\text{Dye}]_0} = -k_{\text{app}}t \quad (3)$$

Trong đó: $[\text{Dye}]_0$: nồng độ thuốc nhuộm ban đầu

$[\text{Dye}]_t$: nồng độ thuốc nhuộm tại thời điểm t [12].

2.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình điện hóa Fenton:

2.5.1. pH

pH là một trong những yếu tố quan trọng nhất đối với quá trình điện hóa Fenton. Những báo cáo trước đây đều nhận thấy rằng quá trình này được tiến hành trong môi trường axit. Hầu hết các nghiên cứu đều báo cáo pH tối ưu của Fenton khoảng xung quanh 3. Trong quá trình Fenton thông thường, các dạng sắt bắt đầu kết tủa dưới dạng hydroxit ở mức pH cao hơn. Mặt khác, các dạng sắt tồn tại ở dạng phức chất với H_2O_2 ở pH thấp, dẫn đến làm khử đi hoạt tính xúc tác. Do đó dẫn đến làm giảm đi hiệu quả oxy hóa đáng kể. Vì môi trường axit là điều kiện thuận lợi để sản xuất H_2O_2 . Tuy nhiên, pH cũng thúc đẩy H được hình thành, làm giảm đi lượng H_2O_2 tạo ra. Nếu $\text{pH} < 3$, H_2O_2 sẽ ổn định theo sự hình thành ion oxonium. Do sự tái sinh Fe^{2+} do Fe^{3+} phản ứng với H_2O_2 thì quá trình trở nên kém hiệu quả hơn ở $\text{pH} < 3$. $\text{pH} > 5$ thì hiệu quả của quá trình Fenton điện hóa giảm nhanh chóng. Điều này là do làm mất ổn định của H_2O_2 , nhanh chóng bị phân hủy thành oxy và nước [11]

2.5.2. Lượng FeSO_4

Nồng độ ion sắt thích hợp là điều kiện tiên quyết quan trọng trong quá trình Fenton điện hóa. Khả năng oxy hóa của H_2O_2 sẽ không đủ mạnh để phá hủy các phân tử lớn nếu thiếu đi sự có mặt của các ion sắt. Đồng thời sự. Tuy nhiên nếu việc tăng nồng độ Fe^{2+} quá mức, thì có thể tiêu thụ đi các ion sắt trong dung dịch điện phân và

ảnh hưởng đến mức độ thoái hóa. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{2+} đến hằng số tốc độ động học. [11]

2.5.3. Lượng NaCl

NaCl được dùng như một chất điện phân hỗ trợ trong quá trình tiến hành điện hóa Fenton. Chất điện phân cải thiện độ dẫn điện của dung dịch và giúp tăng tốc chuyển hóa điện tử. Vì thế, chất hỗ trợ điện phân là cần thiết, đặc biệt trong dung dịch không đủ độ dẫn điện. [11]

2.6. Các nghiên cứu trong và ngoài nước

▪ Ở trong nước

Tính đến thời điểm hiện tại những năm gần đây, phương pháp điện hóa Fenton đã và đang được áp dụng rộng rãi trong nước. Đây là một trong những phương pháp tối ưu của phương pháp oxy hóa bậc cao tiên tiến. Các nhà khoa học của quốc gia đã nghiên cứu, ứng dụng phương pháp điện hóa Fenton trong xử lý nước thải dệt nhuộm, xử lý các hợp chất azo, xử lý thử nghiệm Congpo đỏ, methyl đỏ,... Một số nghiên cứu điển hình như sau:

Trong nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng Fenton điện hóa với điện cực Graphit của một số nhóm tác giả Nguyễn Đức Đạt Đức, Đặng Hoàng Yên, Nguyễn Thị Kim Ngân, Đào Minh Trung, năm xuất bản 2016 đã cho thấy chỉ trong một thời gian ngắn, độ màu xử lý có hiệu suất xử lý cao. Bài báo đã chỉ ra ba thông số lớn ảnh hưởng đến quá trình này là pH, hàm lượng Fe^{2+} , hiệu điện thế được khảo sát. Nước thải được lấy trực tiếp từ Công ty Cổ phần Dệt may Đầu tư Thương mại Thành Công có độ màu trong khoảng 1500 – 2000 Pt-Co. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm được sử dụng với phần mềm Modde 5.0. Kết quả thu được cho thấy ở giá trị pH = 3,11, nồng độ Fe^{2+} = 1,82m Mol, hiệu điện thế U = 19V, độ màu đầu ra giảm còn 46 Pt-Co trong thời gian 30 phút, đạt QCVN 13:2015/BTNMT.

Luận Án Tiến Sĩ của Phạm Thị Minh do PGS.TS Nguyễn Thị Lê Hiên và PGS.TS Đinh Thị Mai Thanh hướng dẫn nghiên cứu đặc điểm của quá trình khoáng hóa một số hợp chất hữu cơ họ azo trong nước thải dệt nhuộm bằng Fenton điện hóa. Tác giả đã khảo sát khoáng hóa methyl đỏ tại điểm tối ưu khi nồng độ Fe^{2+} = 1 mM trong dung dịch Na_2SO_4 0.05M tại pH = 3 với mật độ dòng điện áp đặt 5 mA/cm², sử dụng điện cực Catot Carbon. Khảo sát hiệu quả khoáng hóa Congpo đỏ 0.25mM bằng Fenton điện hóa tại điều kiện tối ưu là dung dịch Na_2SO_4 0.05M, pH = 3, với mật độ dòng

điện áp đặt 1 mA/cm^2 ,... với ảnh hưởng của các yếu tố như ảnh hưởng của vật liệu đến điện cực, mật độ dòng điện áp đặt.

Trong bài báo phân hủy P-Nitrophenol bằng kỹ thuật Fenton điện hóa sử dụng điện cực Graphit than chì của nhóm nghiên cứu Lâm Hoa Hùng, Ngô Thanh An, Đoàn Văn Hoàng Thiện, Nguyễn Quang Long (2017) đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng gồm điện thế nguồn điện một chiều, thời gian điện phân và nồng độ Fe^{2+} . Các kết quả cho thấy quá trình khử oxy trên điện cực graphite tạo H_2O_2 diễn ra khi hiệu điện thế áp vào của nguồn một chiều lớn hơn $4,0 \text{ V}$. Trong khi đó, quá trình khử Fe^{3+} thành Fe^{2+} diễn ra dễ dàng hơn khi chỉ cần áp hiệu điện thế lớn hơn $1,0 \text{ V}$. Tăng diện tích catod đã làm tăng khả năng của phản ứng khử các ion Fe^{3+} . Khi sử dụng mô hình điện phân không màng ngăn với quá trình Fenton điện hóa để phân hủy p-nitrophenol, 90% p-nitrophenol đã được loại bỏ sau 120 phút xử lý.

▪ Ở ngoài nước

Ở trên thế giới, với khả năng oxy hóa không chọn lọc hầu hết các hợp chất hữu cơ trong dung dịch của gốc hydroxyl, chính vì vậy, hiệu ứng Fenton điện hóa luôn được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trên thế giới nghiên cứu. Được ứng dụng rộng rãi và thông dụng trong xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ khó phân hủy gây ô nhiễm và ảnh hưởng đến môi trường.

2012, P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi đã nghiên cứu xu hướng của quá trình Fenton điện hóa trong xử lý nước và nước thải. Các nhà nghiên cứu đã khảo sát điều kiện tối ưu của nước thải nhuộm với điện cực Graphit Pt/Ti khi nồng độ $\text{Fe}^{2+} = 15\text{mM}$ tại $\text{pH} = 3$, thời gian vận hành 150 phút với hiệu suất 70.6 % với nhiệt độ 45°C . Với các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát gồm pH, tốc độ phun oxy, nhiệt độ, nồng độ sắt (II), nồng độ H_2O_2 tạo ra và khoảng cách giữa các điện cực.

Elodie Guivarch, Stephane Trevin, Claude Lahitte, Mehmet A. Oturan đã nghiên cứu sự phân hủy thuốc nhuộm azo trong nước bằng Fenton điện hóa. sự phân hủy của thuốc nhuộm azo như azobenzene, pmethyl đỏ và methyl cam trong dung dịch lỏng tại nhiệt độ phòng được nghiên cứu bởi quá trình oxy hóa điện hóa tiên tiến. Sử dụng cực âm PT và cực dương Carbon. Các tác nhân Fenton (H_2O_2 , Fe^{2+}) cho phép kiểm soát OH^\bullet đồng thời làm giảm các dioxygen và ion sắt trên điện cực Carbon. Khi OH^\bullet phản ứng với azo, xảy ra sự khoáng hóa tạo ra CO_2 , H_2O . phân tích động học cho thấy phản ứng phân hủy cho tất cả các thuốc nhuộm azo. Các kết quả cho thấy hiệu quả của quá

trình ElectroFenton để làm giảm chất hữu cơ. Điều kiện tối khi khảo sát có được tại pH = 3 với nồng độ $\text{Fe}^{2+} = 0.5 \text{ mM}$, mật độ dòng điện áp đặt 60mA.

CHƯƠNG 3: NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Tóm tắt nội dung nghiên cứu

Sử dụng phương pháp điện hóa Fenton để khảo sát hiệu quả xử lý thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng tại phòng thí nghiệm. Thử nghiệm hiệu quả nghiên cứu trên mẫu nước nhuộm được pha từ thuốc nhuộm.

Mẫu phân tích thí nghiệm: Lấy 1.08 g thuốc nhuộm thương mại hoạt tính Suncion Red hay Suncion Blue cho vào 900 ml nước máy, khuấy đều. Nâng pH lên 11 sau đó đem đi đun sôi trong 2 tiếng ở 100° C. Việc nâng pH và đun mẫu như vậy thì thuốc nhuộm trong dung dịch ở dạng hòa tan hoàn toàn. Mẫu đun sau đó nếu lọc qua giấy lọc cũng không có ảnh hưởng hay mất màu. Và COD là lượng oxi đo được từ phản ứng oxi hóa chất hữu cơ dạng hòa tan hiệu quả hơn.

Mẫu sau khi đun, để nguội đi pha loãng nồng độ thuốc nhuộm khoảng 200 mg/l rồi tiến hành quá trình thí nghiệm để khảo sát các điều kiện tối ưu như pH, lượng FeSO₄, NaCl và tốc độ phản ứng.

Mẫu đầu ra sau xử lý đem đi đo COD, đo UV/Vis ở bước sóng của mỗi loại thuốc nhuộm riêng được độ hấp thụ tương ứng với nồng độ thuốc nhuộm còn lại trong mẫu.

3.2. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất

3.2.1. Dụng cụ

Các dụng cụ sử dụng để tiến hành thí nghiệm gồm:

- Erlen 125 ml.
- Bình định mức 125 ml.
- Pipet 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml.
- Ống đong 250ml, 1000 ml.
- Bình tia đựng nước cất.
- Hũ nhỏ 25 ml.
- Cốc 100 ml, 250 ml, 500 ml.
- Ống COD.
- Cá từ 2 cm.
- Khô đựng ống COD.
- Ống bóp nhựa.
- Bóp cao su.

- Buret 50 ml
- Beaker 100 ml, 250 ml, 500 ml.

3.2.2. Thiết bị

Các thiết bị sử dụng để hỗ trợ quá trình thí nghiệm gồm:

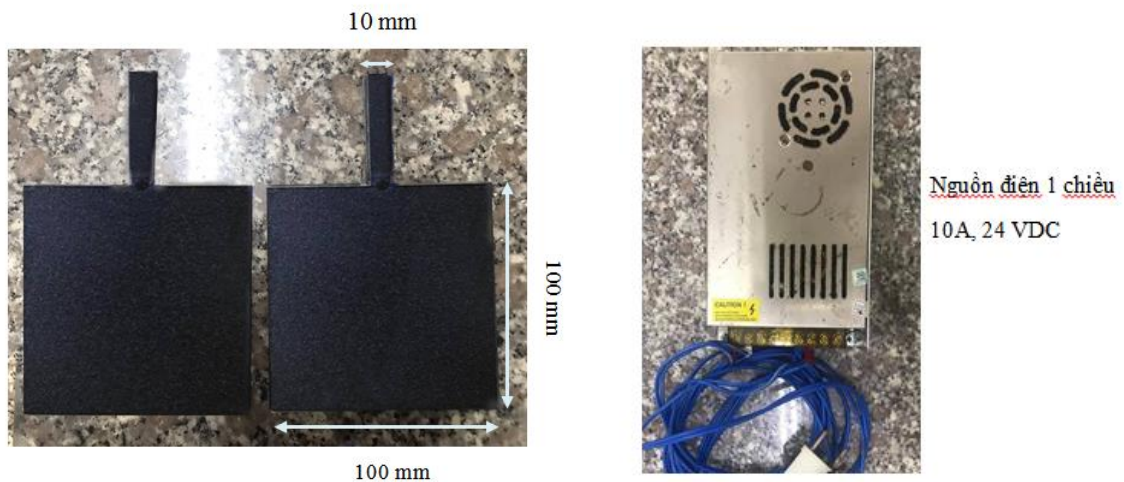
- Điện cực MMO kích thước 100 cm².
- Thiết bị khuấy và gia nhiệt.
- Bộ nguồn điện 1 chiều 10A, 24 VDC.
- Tủ sấy.
- Tủ hút.
- Máy UV/vis.

3.2.3. Hóa chất

Những hóa chất cần sử dụng cho nghiên cứu:

- Thuốc nhuộm thương mại hoạt tính Suncion Red., Suncion Blue, nước thải thật từ công ty dệt nhuộm Kim Thành Hưng, khu công nghiệp Xuyên Á.
- Natri clorua (NaCl).
- Sắt II sunfuric (FeSO₄).
- Axit sunfuric (H₂SO₄) 0.1 N, Reagent.
- Natri hidroxit (NaOH) 0.1 N.
- K₂Cr₂O₇ 0.1 N.
- Chất chỉ thị Feroin.





Hình 3.1. Mô hình xử lý điện hóa Fenton

3.3. Nghiên cứu về hiệu quả xử lý của điện hóa Fenton đối với thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng

3.3.1. Xác định bước sóng tối ưu

Pha dung dịch có nồng độ 200 mg/l: cân 0.02 g từng loại thuốc nhuộm cho vào bình định mức, sau đó định mức lên 1000 ml bằng nước cất.

Xác định bước sóng của các dung dịch vừa pha với máy đo quang phổ UV/Vis ta xác định được bước sóng λ

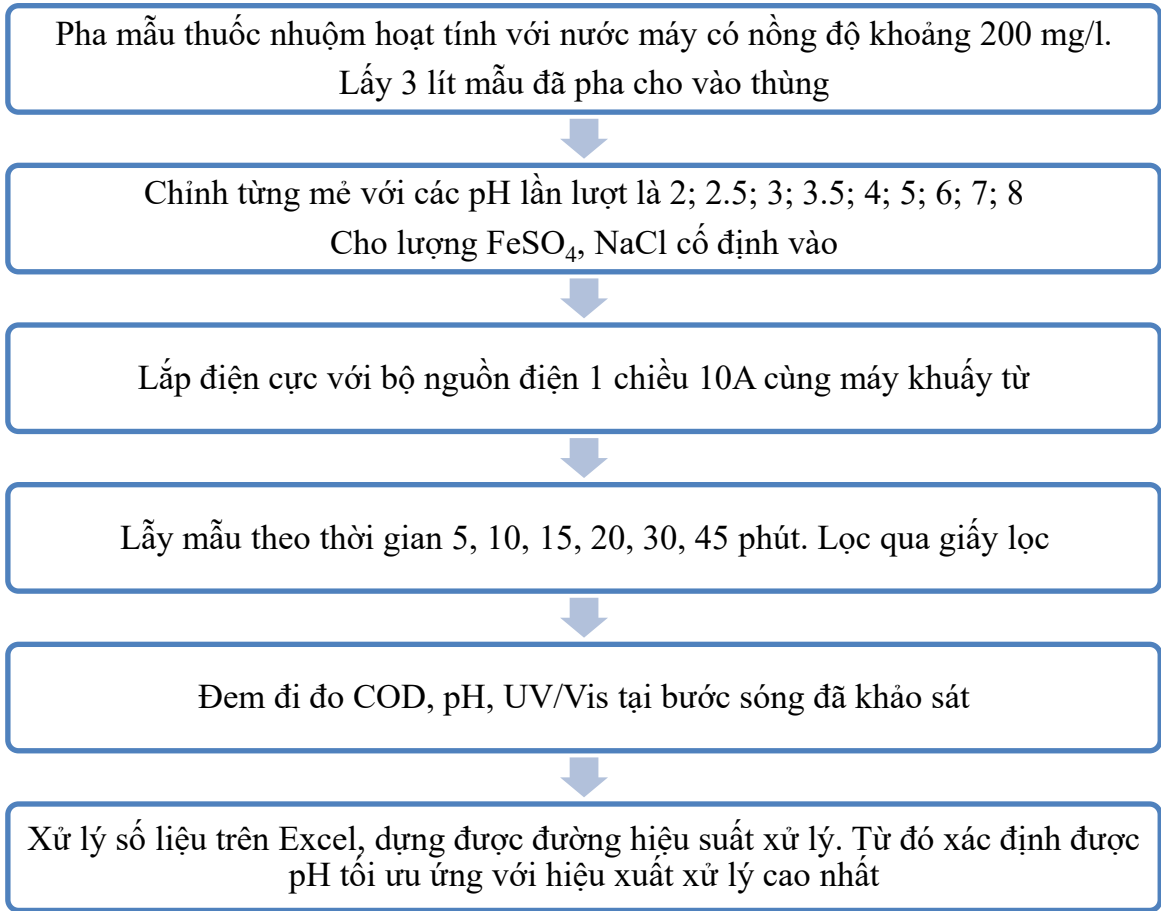
3.3.2. Xác định đường chuẩn

Pha mẫu lần lượt có nồng độ 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 mg/l bằng nước cất, rồi đo với máy đo UV/Vis tại bước sóng λ tối ưu xác định được ở mục 3.3.1

Dựa vào độ hấp thụ của từng nồng độ, xử lý số liệu trên Microsoft Excel vẽ được đường chuẩn. Từ đó có phương trình tuyến tính $y = ax+b$ theo đồ thị. Phương trình trên giúp ta tính được nồng độ của thuốc nhuộm sau xử lý từ đó suy ra hiệu suất xử lý của quá trình theo thời gian.

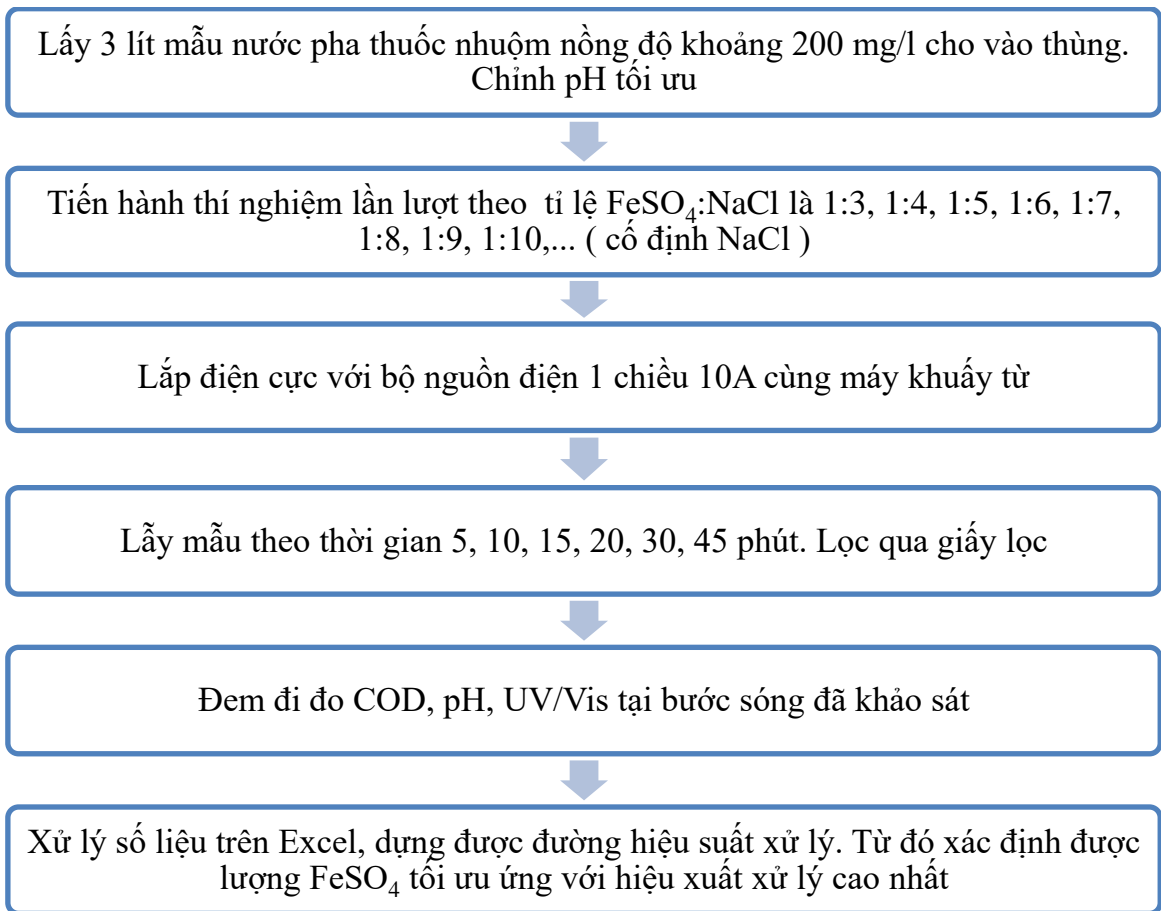
3.3.3. Khảo sát pH tối ưu

Quy trình khảo sát pH thực hiện theo các bước sau:



3.3.4. Khảo sát lượng FeSO₄ tối ưu

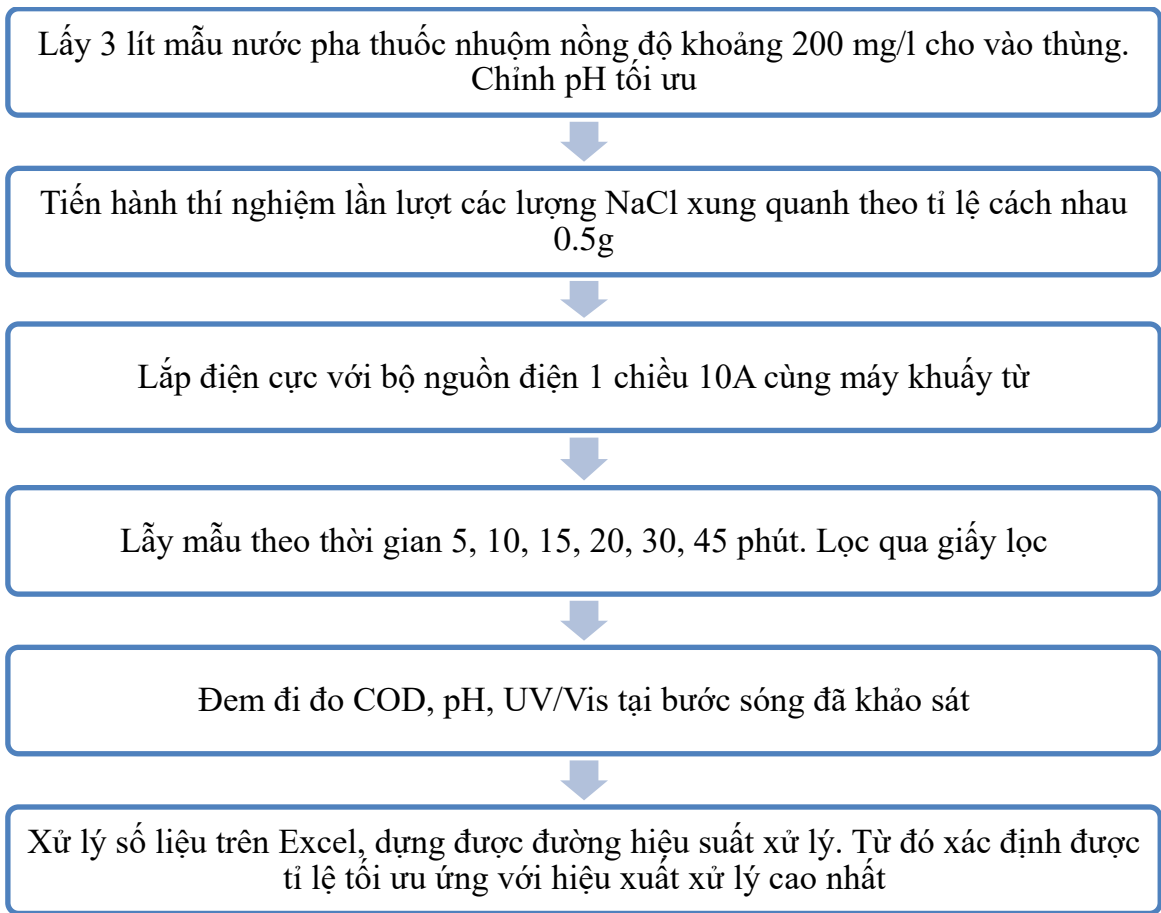
Quy trình khảo sát lượng FeSO₄ tối ưu thực hiện theo các bước sau:



3.3.5. Khảo sát lượng NaCl tối ưu

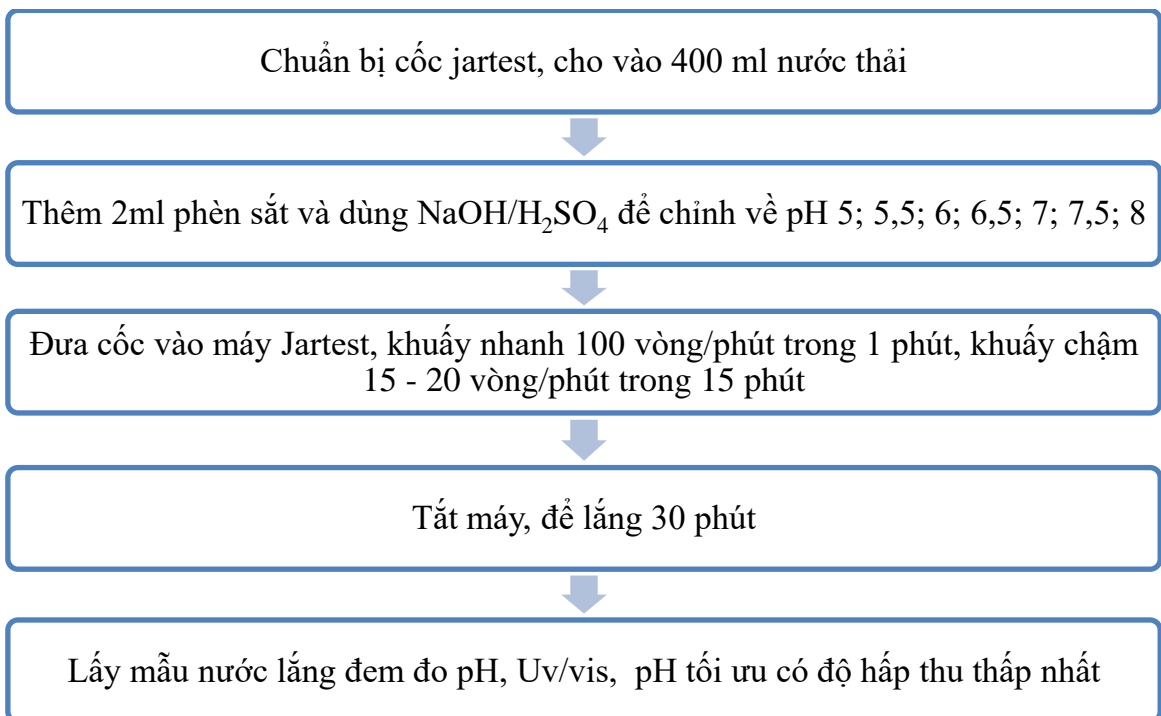
Sau khi có lượng FeSO_4 tối ưu, pH tối ưu theo bước khảo sát trên, ta tiến hành tìm ra lượng NaCl tối ưu để có được hiệu quả xử lý là cao nhất.

Khảo sát lượng NaCl tối ưu được tiến hành như sau:

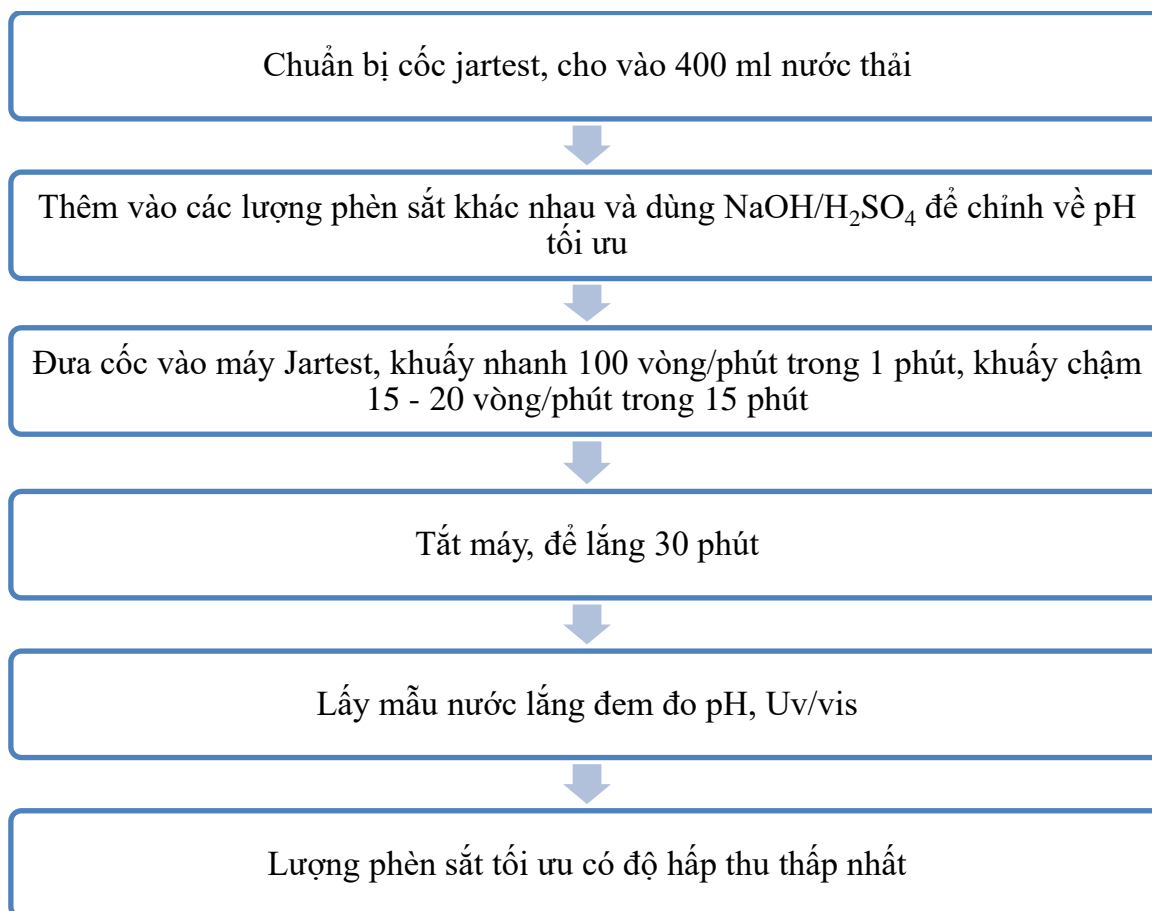


3.4. Keo tụ

❖ Bước 1: Xác định pH tối ưu



❖ Bước 2: Xác định lượng phèn sắt tối ưu



Bước 3: Áp dụng kết quả pH, lượng phèn sắt tối ưu của 400 ml nước thải đã khảo sát cho 5 lít nước thải. Tiến hành quá trình keo tụ:

- Cho 5 L nước thải vào thùng mô hình.
- Cho vào lượng phèn sắt tối ưu.
- Chỉnh về pH tối ưu.
- Đưa thùng mô hình vào máy Jar test, khuấy nhanh 100 vòng/phút trong 1 phút, khuấy chậm 15 - 20 vòng/phút trong 15 phút.
- Tắt máy, để lắng 30 phút.
- Lấy mẫu nước lắng đem đo pH, Uv/vis.

Bước 4: Lấy 3 lít nước đã lắng để tiến hành quá trình điện hóa Fenton với pH, lượng NaCl, FeSO₄ đã khảo sát ở điều kiện tối ưu của nước thải thật.



Hình 3.2. Quá trình keo tụ

3.5. Phương pháp quang phổ hồng ngoại FTIR

Vùng bức xạ hồng ngoại (IR) là một vùng phổ bức xạ điện tử rộng nằm giữa vùng trông thấy và vùng vi ba; vùng này có thể chia thành 3 vùng nhỏ:

- Near - IR, có bước sóng từ 400 đến 10 cm^{-1} (1000 – 25 μm)
- Mid - IR, có bước sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} (25 – 2.5 μm)
- Far – IR, có bước sóng từ 14000 đến 4000 cm^{-1} (2.5 – 0.8 μm)

Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại nói ở đây là vùng nằm trong khoảng bước sóng từ 4000 đến 400 cm^{-1} . Vùng này cung cấp cho ta những thông tin quan trọng về cấu trúc của các phân tử .

Phân tích phổ hồng ngoại (IR) ta xác định được vị trí của vân phổ và cường độ, hình dạng của vân phổ. Phổ hồng ngoại thường được ghi dưới dạng đường cong sự

phụ thuộc của phần trăm truyền qua ($100I_0/I$ hay %T) vào số sóng ($\nu = \lambda^{-1}$). Sự hấp thụ của các nhóm nguyên tử được thể hiện bởi những vân phổ ứng với các đỉnh phổ ở các số sóng xác định gọi là các tần số.

Phương pháp phổ hồng ngoại có vai trò hết sức quan trọng trong việc phân tích cấu trúc phân tử. Dựa theo tần số cường độ để xác định sự tồn tại của các nhóm liên kết trong phân tử. Sự chuyển dịch của tần số đặc trưng và thay đổi cường độ phản ánh sự tương tác giữa các nhóm liên kết cạnh nhau trong phân tử.

Phương pháp phổ hồng ngoại được sử dụng trong nghiên cứu để xác định cấu trúc của vật liệu composit đã tổng hợp thông qua sự tồn tại của các nhóm chức.

Phổ FTIR trong nghiên cứu được chụp trên máy FTIR-8400S (Nhật Bản) tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ.

CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ NHẬN XÉT

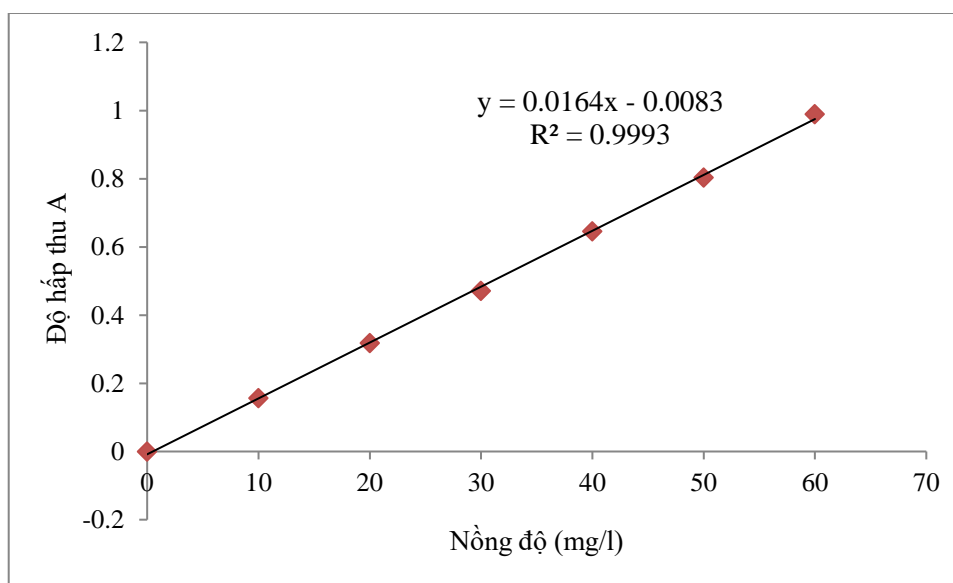
4.1. Thuốc nhuộm thương mại hoạt tính

4.1.1. Khảo sát bước sóng và đường chuẩn

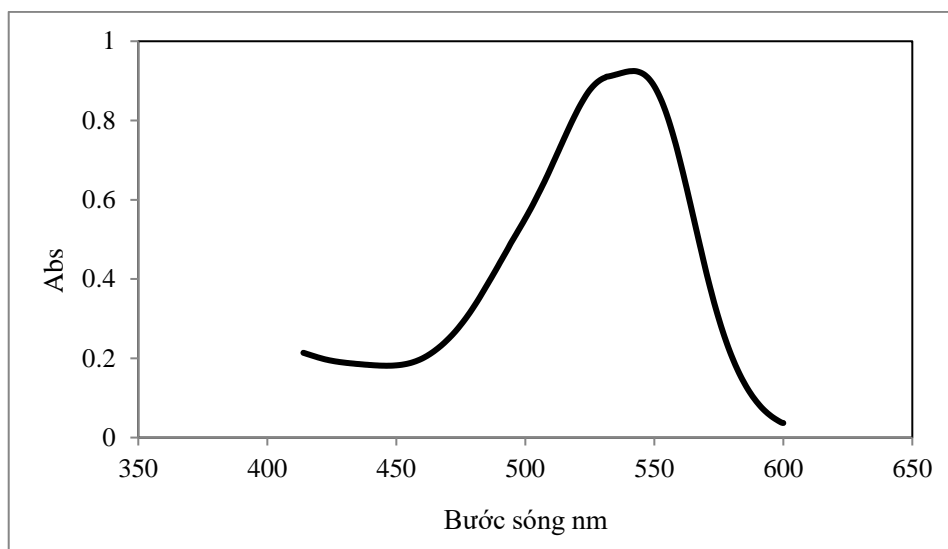
4.1.1.1. Thuốc nhuộm Suncion Red

Bảng 4.1. Xây dựng đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Red:

Nồng độ thuốc nhuộm (mg/l)	0	10	20	30	40	50	60
Độ hấp thu A	0	0.1563	0.3183	0.4713	0.6453	0.803	0.9895



Hình 4.2. Đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Red



Hình 4.3. Bước sóng thuốc nhuộm Suncion Red

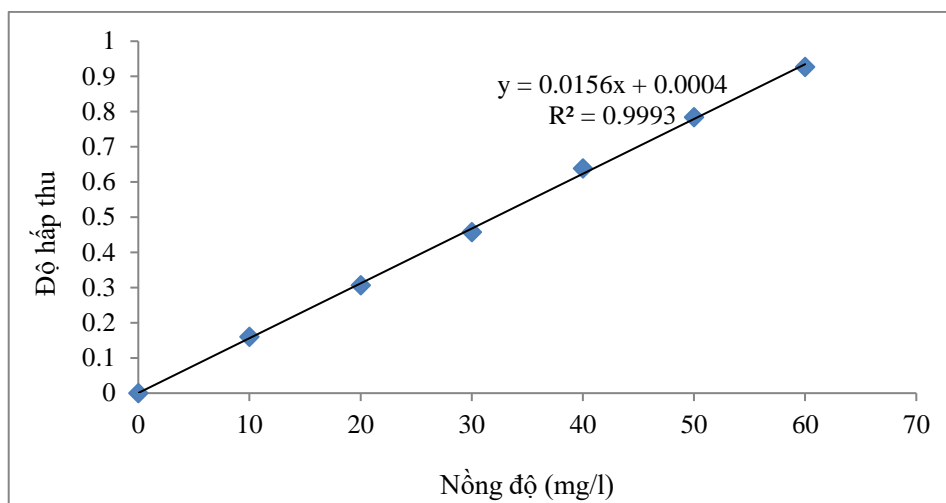
Đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Red là: $y = 0.0164x - 0.0083$.

Bước sóng $\lambda = 542$ nm.

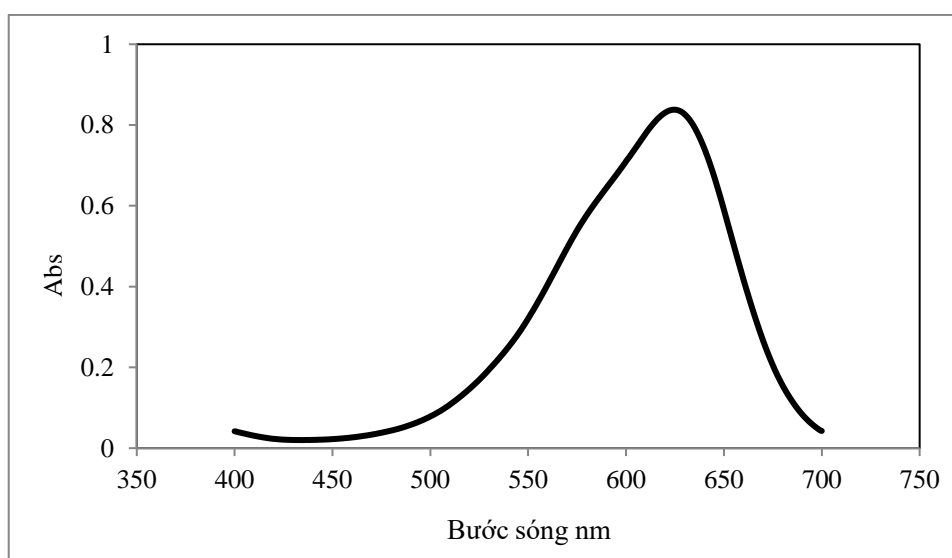
4.1.1.2. Thuốc nhuộm Suncion Blue

Bảng 4.2. Xây dựng đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Blue:

Nồng độ thuốc nhuộm (mg/l)	0	10	20	30	40	50	60
Độ hấp thu A	0	0.1599	0.3067	0.4571	0.6384	0.7839	0.9268



Hình 4.4. Đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Blue



Hình 4.5. Bước sóng thuốc nhuộm Suncion Blue

Đường chuẩn thuốc nhuộm Suncion Blue là: $y = 0.0156x + 0.0004$.

Bước sóng $\lambda = 624$ nm.

4.1.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý

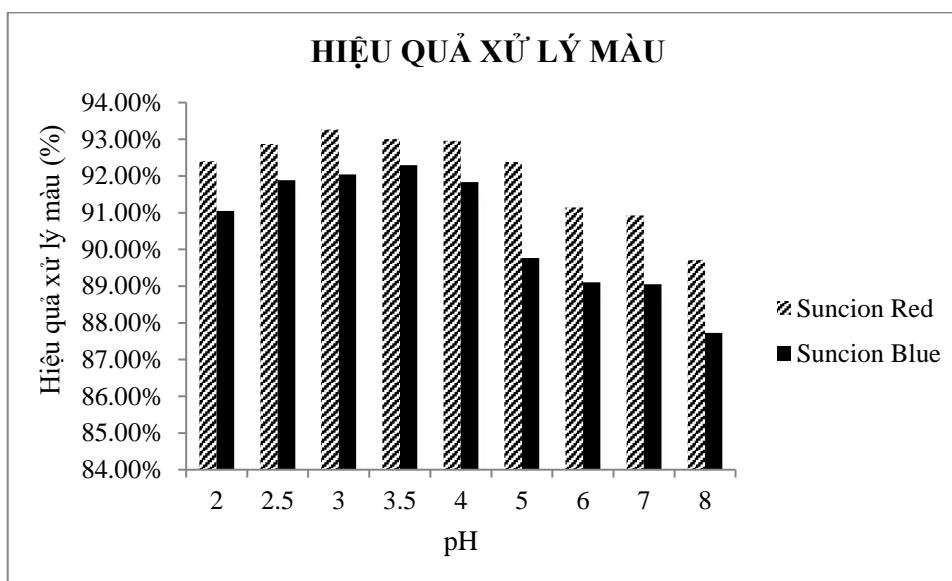
4.1.2.1. Khảo sát pH tối ưu

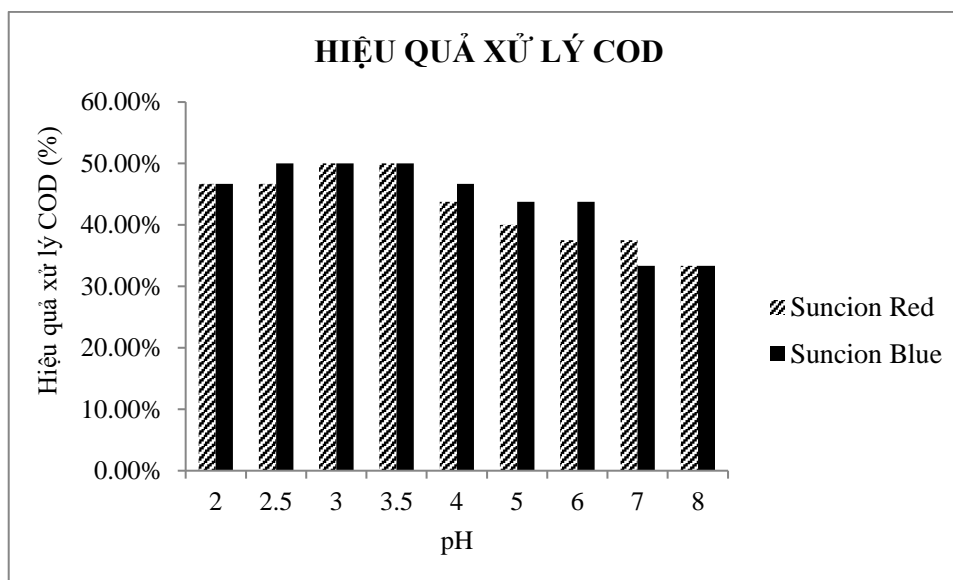
Nồng độ thuốc nhuộm ban đầu khoảng 200 mg/l, COD ban đầu = 960 – 1024 mg/l.

Hiệu quả xử lý sau 20 phút thể hiện qua bảng sau:

Bảng 4.3. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB đối với khảo sát pH tối ưu

pH		2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8
Hiệu quả xử lý màu (%)	Suncion Red	92.40	92.87	93.26	93.01	92.96	92.38	91.14	90.92	89.71
	Suncion Blue	91.05	91.88	92.04	92.30	91.84	89.77	89.11	89.05	87.73
Hiệu quả xử lý COD (%)	Suncion Red	46.67	46.67	50.00	50.00	43.75	40.00	37.50	37.50	33.33
	Suncion Blue	46.67	50.00	50.00	50.00	46.67	43.75	43.75	33.33	33.33





Hình 4.6. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR, SB khi bị ảnh hưởng bởi pH với $C_0 \approx 200\text{mg/L}$, 5g/L NaCl , 0.5g/L FeSO_4

Dựa vào hình 4.6, thuốc nhuộm SR dễ xử lý hơn thuốc nhuộm SB. pH tối ưu của 2 loại thuốc nhuộm đều nằm trong khoảng pH từ 2 đến 4. Cụ thể:

- + Thuốc nhuộm Suncion Red: pH = 3 là pH tối ưu. Khi pH bằng 3, hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD lần lượt là 93.26%, 50%.
- + Thuốc nhuộm Suncion Blue: pH = 3.5 là pH tối ưu. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD khi pH bằng 3.5 lần lượt là 92.30%, 50%.

Cả 2 màu đều có xu hướng giảm khả năng xử lý ở pH cao. Vì khi pH thấp ($\text{pH} < 2$), nồng độ H^+ lớn, hiệu suất của quá trình khử oxi để sản xuất H_2O_2 cho thấy là nhỏ. Nguyên nhân là do có sự cạnh tranh mạnh hơn của phản ứng khử H^+ giải phóng H_2 . Khi pH cao ($\text{pH} > 4$), nồng độ H^+ không đủ để tạo H_2O_2 và làm nồng độ Fe^{2+} giảm do có sự chuyển hóa từ Fe^{2+} thành Fe^{3+} .

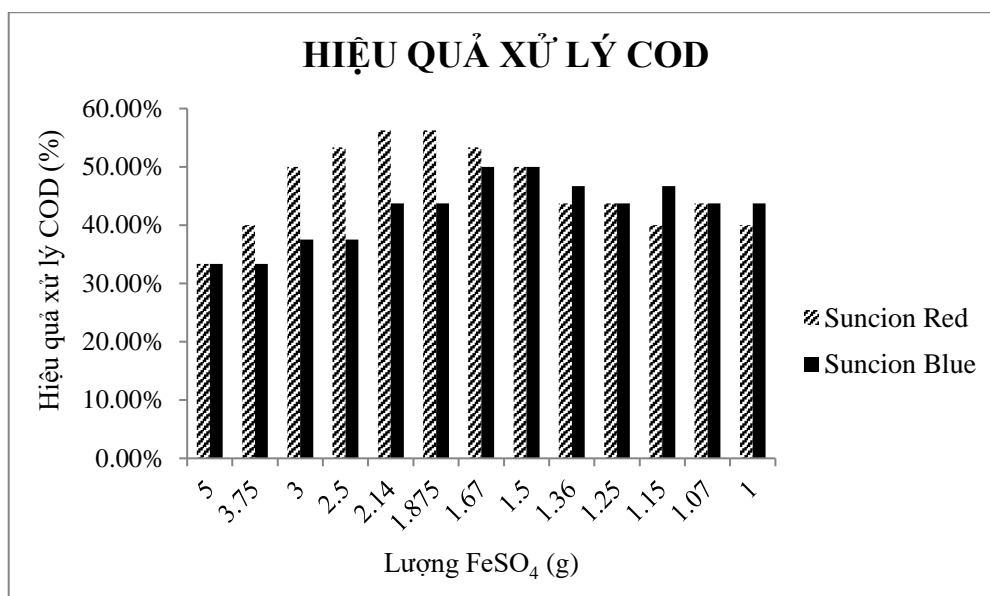
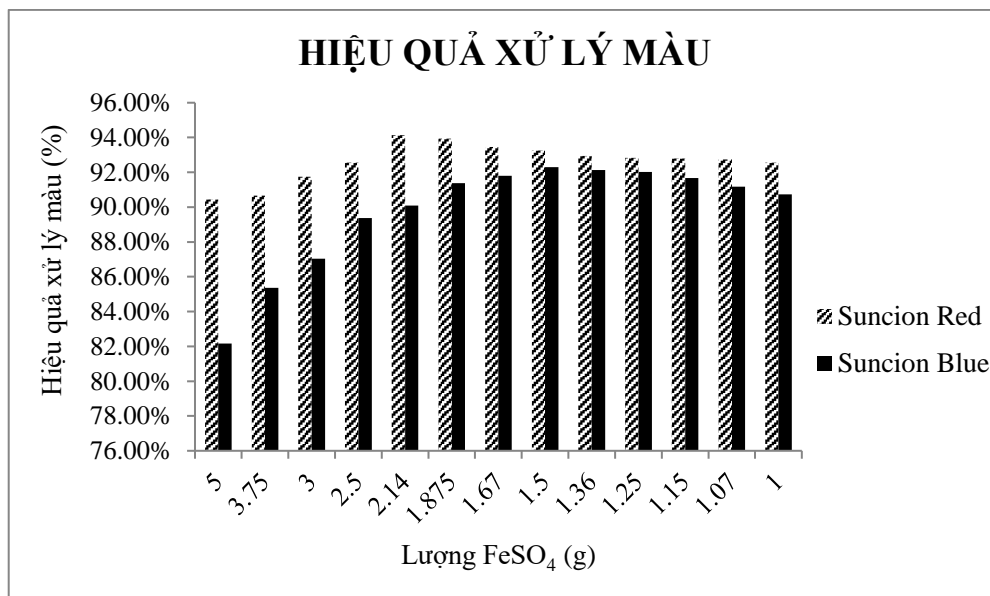
4.1.2.2. Khảo sát lượng FeSO_4 tối ưu

Bảng 4.4. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB đối với khảo sát lượng FeSO_4 tối ưu sau 20 phút

Tỉ lệ $\text{FeSO}_4:\text{NaCl}$		1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:9
Lượng FeSO_4 (g)		5	3.75	3	2.5	2.14	1.875	1.67
Hiệu quả	Suncion	90.43	90.67	91.74	92.55	94.14	93.93	93.45

xử lý màu (%)	Red							
	Suncion Blue	82.16	85.36	87.03	89.37	90.09	91.37	91.80
Hiệu quả xử lý COD (%)	Suncion Red	33.33	40.00	50.00	53.33	56.25	56.25	53.33
	Suncion Blue	33.33	33.33	37.50	37.50	43.75	43.75	50.00

Tỉ lệ FeSO₄:NaCl		1:10	1:11	1:12	1:13	1:14	1:15
Lượng FeSO₄ (g)		1.5	1.36	1.25	1.15	1.07	1
Hiệu quả xử lý màu (%)	Suncion Red	93.26	92.94	92.83	92.79	92.74	92.55
	Suncion Blue	92.30	92.14	92.03	91.68	91.18	90.73
Hiệu quả xử lý COD (%)	Suncion Red	50.00	43.75	43.75	40.00	43.75	40.00
	Suncion Blue	50.00	46.67	43.75	46.67	43.75	43.75



Hình 4.7. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SB và SR khi bị ảnh hưởng bởi lượng FeSO₄ với C₀ ≈ 200mg/L, cố định NaCl 5g/L

Dựa vào hình 4.7, thuốc nhuộm SR có hiệu quả xử lý cao hơn SB. Cụ thể:

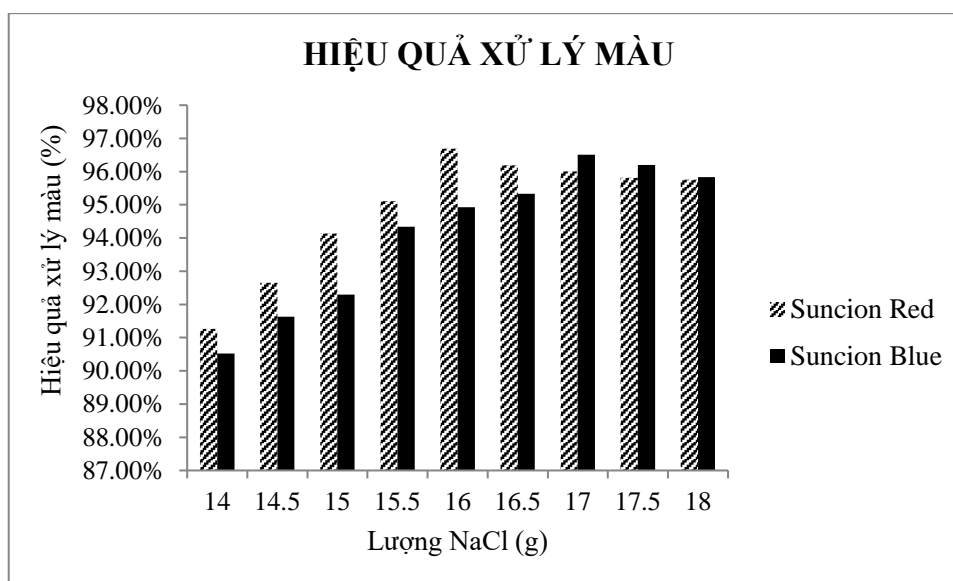
- + Thuốc nhuộm Suncion Red: Lượng FeSO₄ tối ưu tại pH tối ưu (pH = 3) là 2.14g, tương ứng với tỉ lệ 1:7 so với NaCl. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD lần lượt là 94.14%, 56.25%.
- + Thuốc nhuộm Suncion Blue: Lượng FeSO₄ tối ưu tại pH tối ưu (pH = 3.5) là 1.5g, tương ứng với tỉ lệ 1:10 so với NaCl. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD lần lượt là 92.3%, 50%.

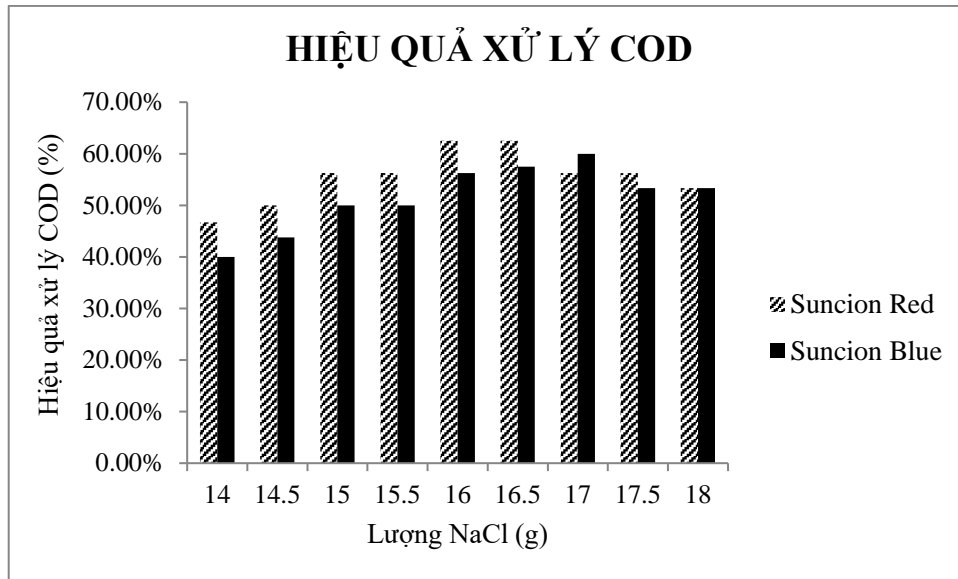
Cả 2 màu đều có xu hướng giảm hiệu quả xử lý khi lượng FeSO₄ tăng. Nguyên nhân là do nồng độ Fe²⁺ quá nhỏ thì lượng Fe²⁺ trong dung dịch không đủ để phản ứng với H₂O₂ sinh ra trên Catot, gốc OH[•] tạo ra ít. Khi lượng Fe²⁺ nhiều, quá trình oxi hóa Fe²⁺ trên Anot tạo Fe³⁺ xảy ra, làm dư cặp oxi hóa Fe³⁺/Fe²⁺ bị dư sẽ làm cho chu trình oxi hóa khử trên cả 2 điện cực xảy ra liên tục làm giảm hiệu suất xử lý.

4.1.2.3. Khảo sát lượng NaCl

Bảng 4.5. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB đối với khảo sát NaCl tối ưu sau 20 phút

Lượng NaCl (g)		14	14.5	15	15.5	16	16.5	17	17.5	18
Hiệu quả xử lý màu (%)	Suncion Red	91.26	92.65	94.14	95.11	96.70	96.19	96.01	95.82	95.76
	Suncion Blue	90.52	91.63	92.30	94.34	94.93	95.34	96.51	96.20	95.83
Hiệu quả xử lý COD (%)	Suncion Red	46.67	50.00	56.25	56.25	62.50	62.50	56.25	56.25	53.33
	Suncion Blue	40.00	43.75	50.00	50.00	56.25	57.50	60.00	53.33	53.33





Hình 4.8. Hiệu quả xử lý của thuốc nhuộm SR và SB khi bị ảnh hưởng bởi lượng NaCl với $C_0 \approx 200\text{mg/L}$, FeSO_4 cố định

Dựa vào hình 4.8, ở cả 2 màu hiệu quả xử lý sẽ cao hơn khi tăng lượng NaCl lên đến điểm tối ưu tùy vào từng màu. Cụ thể:

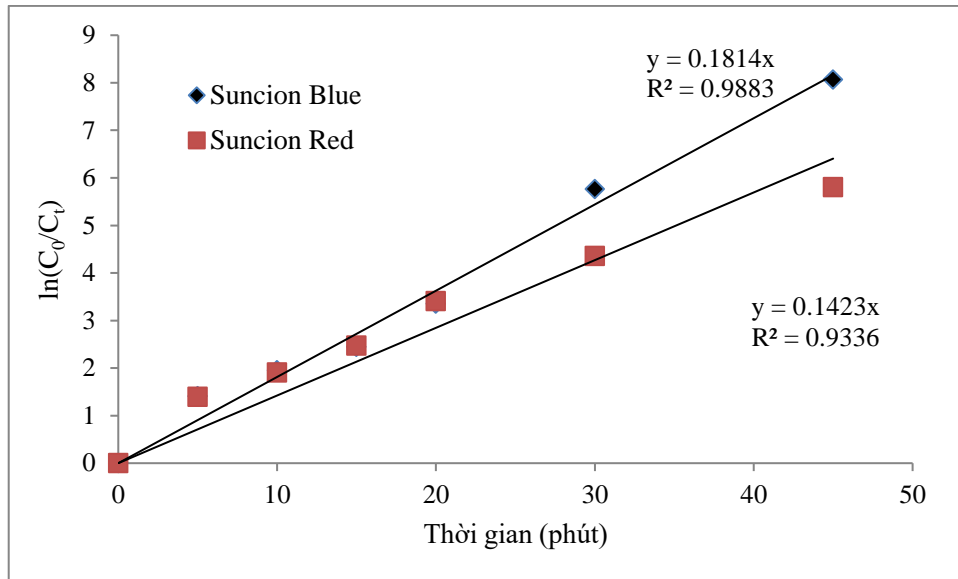
- + Thuốc nhuộm Suncion Red: Lượng NaCl tối ưu (ở pH = 3, $\text{FeSO}_4 = 2.14\text{g}$) là 16g. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD cao nhất lần lượt là 96.7% và 62.5%.
- + Thuốc nhuộm Suncion Blue: Lượng NaCl tối ưu (ở pH = 3.5, $\text{FeSO}_4 = 1.5\text{g}$) là 17g. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD cao nhất lần lượt là 96.51% và 60%.

Khi lượng NaCl tăng đến điểm tối ưu, khi đó lượng H_2O_2 sinh ra vừa đủ và cặp oxi hóa $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ điện li vừa đủ nên hạn chế được việc ảnh hưởng hiệu quả tạo OH^\bullet . Nếu NaCl ít so với lượng tối ưu, làm ảnh hưởng đến cường độ dòng điện trong dung dịch gây mất ổn định dòng điện khi xử lý. Nếu NaCl quá nhiều so với lượng tối ưu, thì quá trình xử lý vẫn tiếp tục diễn ra, nhưng lúc này quá trình không còn là điện hóa Fenton mà trở thành keo tụ điện hóa.

Sau khi xử lý, nhận thấy lượng NaCl càng tăng thì hiệu quả xử lý càng tăng đến khi đạt được điểm tối ưu.

4.1.2.4. Khảo sát động học của thuốc nhuộm Suncion Red và Suncion Blue
Bảng 4.6. Kết quả tính toán động học bậc nhất đối với thuốc nhuộm SR và SB

Thuốc nhuộm	Thời gian (phút)	5	10	15	20	30	45
Suncion Red	Nồng độ ban đầu (C₀) mg/l	202.22	202.22	202.22	202.22	202.22	202.22
	Nồng độ sau xử lý (C_t) mg/l	50.195	30.037	17.116	6.683	2.598	0.610
	ln(C₀/C_t)	1.393	1.907	2.469	3.410	4.355	5.804
Suncion Blue	Nồng độ ban đầu (C₀) mg/l	225.462	225.462	225.462	225.462	225.462	225.462
	Nồng độ sau xử lý (C_t) mg/l	55.2308	31.8782	19.5641	7.87179	0.70513	0.07051
	ln(C₀/C_t)	1.40663	1.95623	2.44446	3.35487	5.76753	8.07011



Hình 4.9. Đồ thị động học bậc nhất đối với thuốc nhuộm SR, SB ở nồng độ $C_0 \approx 200 \text{ mg/L}$

Bảng 4.7. Tham số phương trình động học trong điều kiện nồng độ thuốc nhuộm ban đầu $C_0 \approx 200 \text{ mg/l}$

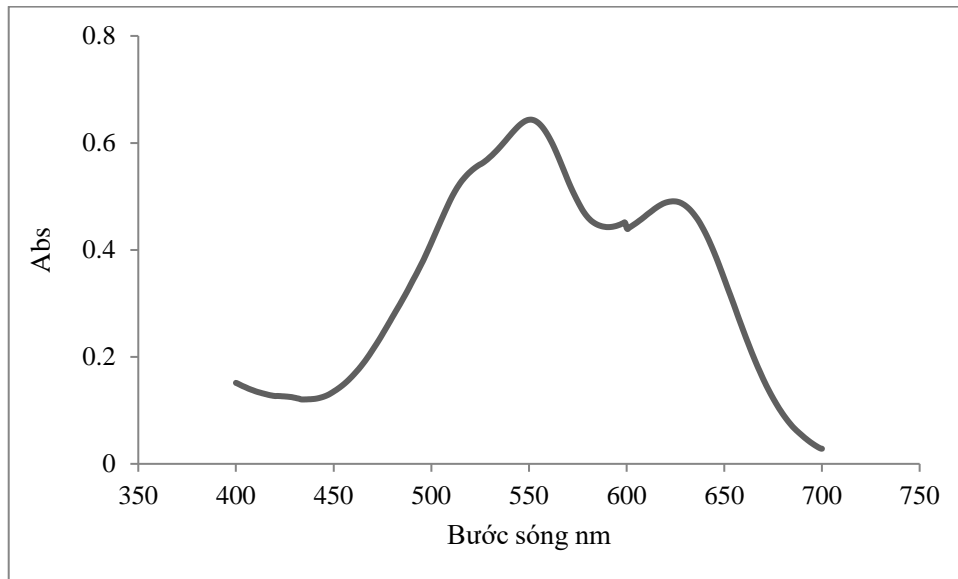
Thuốc nhuộm	Phương trình $y = ax$	R^2	K_{app}
Suncion Red	$y = 0.1423x$	0.9336	0.1423
Suncion Blue	$y = 0.1814x$	0.9883	0.1814

Từ giá trị các tham số của phương trình động học bậc nhất và đồ thị hình 4.8 cho thấy hệ số xác định R^2 của 2 loại thuốc nhuộm lớn hơn 0.9. Vậy phương trình động học bậc nhất phù hợp với quá trình điện hóa Fenton xử lý thuốc nhuộm hoạt tính SR và SB.

Dựa vào hình 4.8, thuốc nhuộm SR có K_{app} nhỏ hơn SB, K_{app} càng lớn thì xảy ra phản ứng nhanh hơn. Có thể hiệu suất xử lý SR cao hơn nhưng không hẳn sẽ xảy ra phản ứng nhanh hơn.

4.2. Nước thải công ty TNHH Kim Thành Hưng

4.2.1. Khảo sát bước sóng



Hình 4.10. Bước sóng của nước thải

Bước sóng $\lambda = 551$ nm.

4.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý:

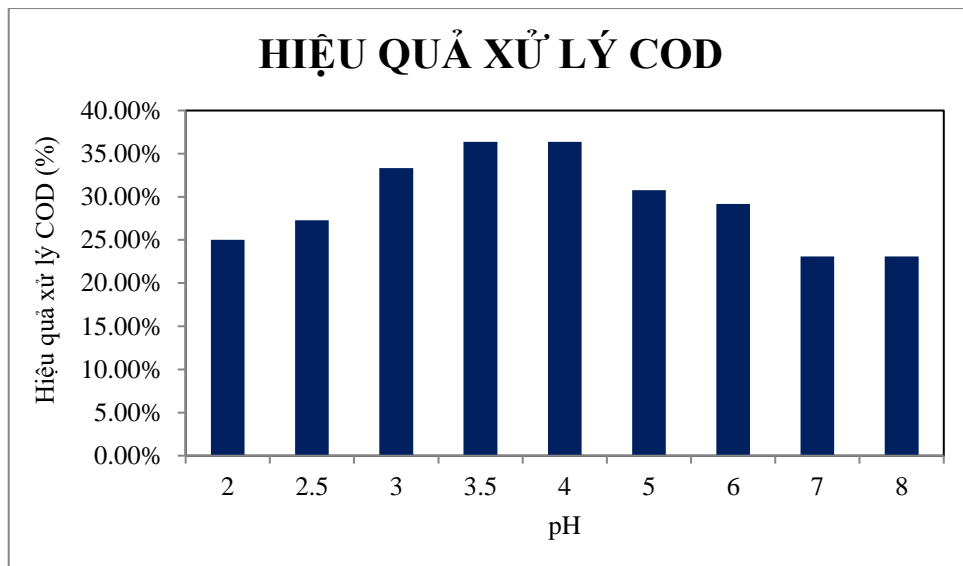
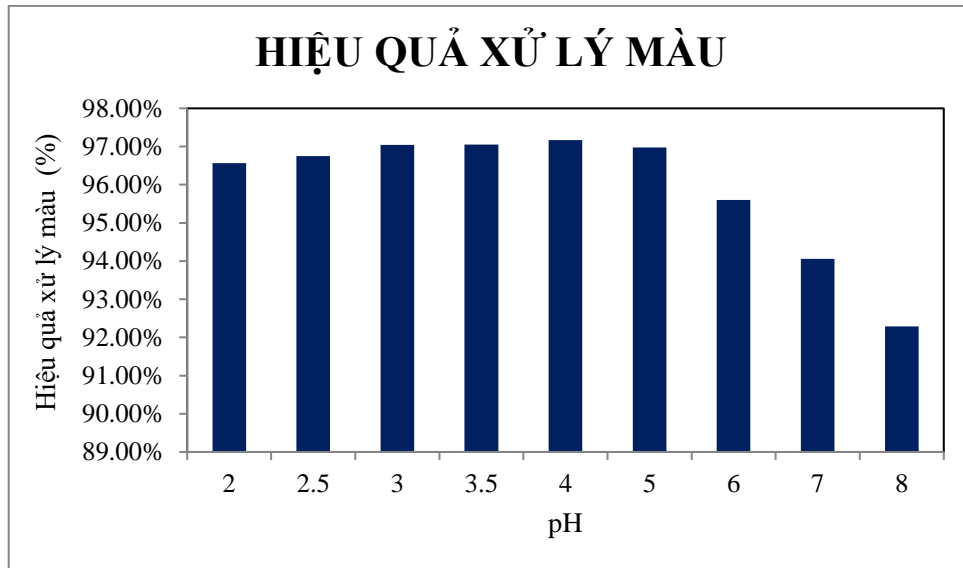
4.2.2.1. Khảo sát pH tối ưu

COD ban đầu 768 – 832 mg/l

Hiệu quả xử lý sau 20 phút thể hiện qua bảng sau:

Bảng 4.8. Kết quả ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý của nước thải

pH	2	2.5	3	3.5	4	5	6	7	8
Hiệu quả xử lý màu (%)	96.56	96.75	97.04	97.05	97.17	96.98	95.6	94.05	92.28
COD sau xử lý (mg/l)	576	512	512	448	448	576	544	640	640
Hiệu quả xử lý COD (%)	25.00	27.27	33.33	36.36	36.36	30.77	29.17	23.08	23.08



Hình 4.11. Hiệu quả xử lý nước thải với lượng $FeSO_4$ 0.4g/L, NaCl 4g/L

Theo quá trình khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến pH của nước thải dệt nhuộm, ta thấy được khi pH bằng 4 là pH tối ưu. Khi pH bằng 4, hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD tại pH bằng 4 lần lượt là 97.17%, 36.36%.

Khi pH thấp ($pH < 2$), nồng độ H^+ lớn, hiệu suất của quá trình khử oxi để sản xuất H_2O_2 cho thấy là nhỏ. Nguyên nhân là do có sự cạnh tranh mạnh hơn của phản ứng khử H^+ giải phóng H_2 . Khi pH cao ($pH > 4$), nồng độ H^+ không đủ để tạo H_2O_2 và làm nồng độ Fe^{2+} giảm do có sự chuyển hóa từ Fe^{2+} thành Fe^{3+} .

Ở pH trong khoảng từ 2 đến 4 thì hiệu quả xử lý màu là đạt hiệu quả cao nhất và ổn định.

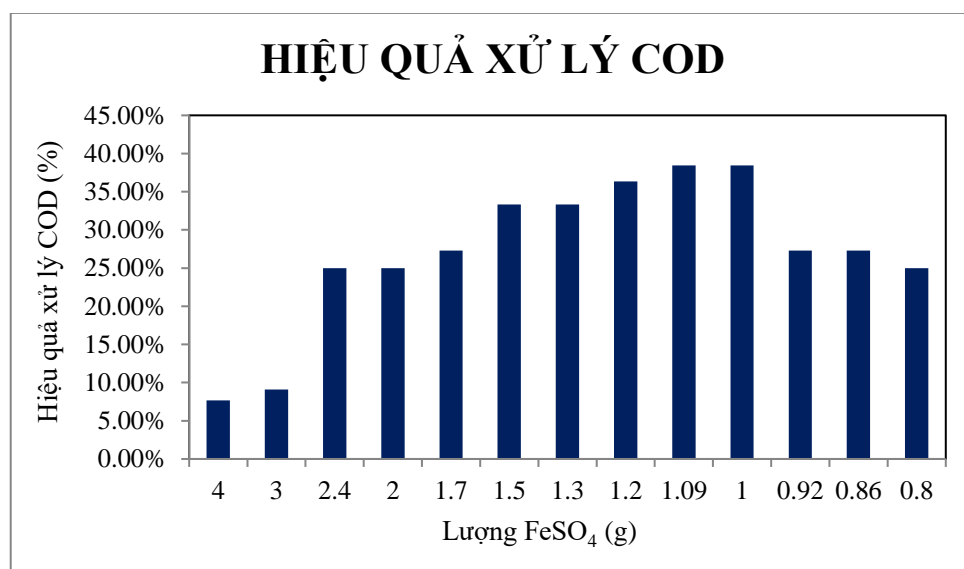
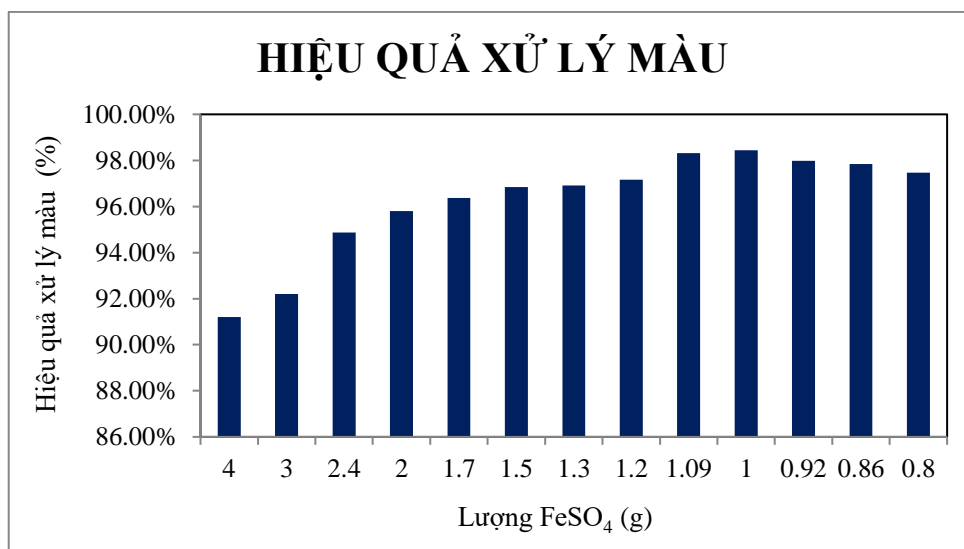
4.2.2.2. Khảo sát lượng FeSO₄ tối ưu

Khảo sát với lượng NaCl cố định 4g/L

Bảng 4.9. Kết quả ảnh hưởng của lượng FeSO₄ theo tỉ lệ với NaCl đối với hiệu quả xử lý nước thải sau 20 phút

Tỉ lệ FeSO ₄ :NaCl	1:3	1:4	1:5	1:6	1:7	1:8	1:9
Lượng FeSO ₄ tương đương (g)	4	3	2.4	2	1.7	1.5	1.3
Hiệu quả xử lý màu (%)	91.20	92.20	94.87	95.80	96.37	96.85	96.91
COD sau xử lý (mg/l)	768	640	576	576	512	512	512
Hiệu quả xử lý COD (%)	7.69	9.09	25.00	25.00	27.27	33.33	33.33

Tỉ lệ FeSO ₄ :NaCl	1:10	1:11	1:12	1:13	1:14	1:15
Lượng FeSO ₄ tương đương (g)	1.2	1.09	1	0.92	0.86	0.8
Hiệu quả xử lý màu (%)	97.17	98.32	98.44	97.98	97.84	97.47
COD sau xử lý (mg/l)	448	512	512	512	512	576
Hiệu quả xử lý COD (%)	36.36	38.46	38.46	27.27	27.27	25.00



Hình 4.12. Hiệu quả xử lý nước thải với pH = 4, lượng NaCl cố định 4g/L

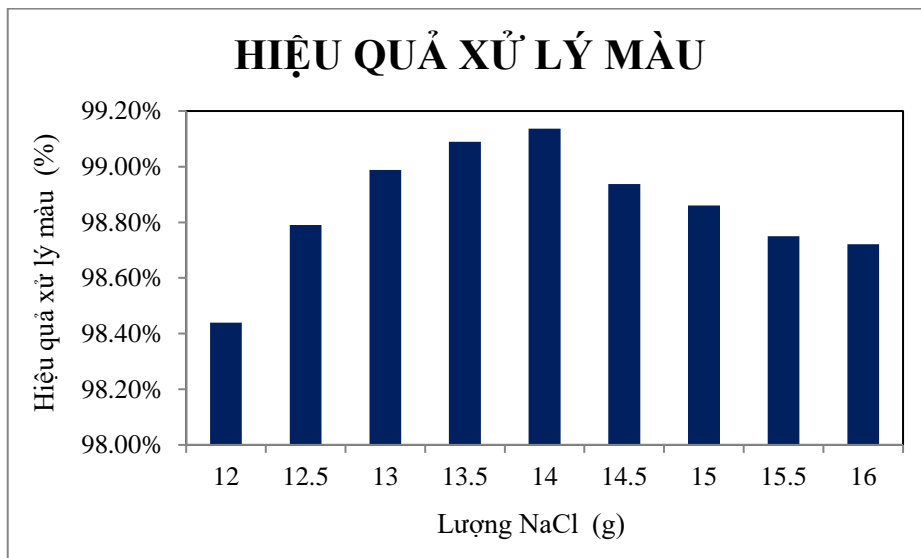
Theo quá trình khảo sát, ta thấy lượng FeSO₄ tối ưu khi pH tối ưu (pH = 4) là 1g tương ứng tỉ lệ 1:12. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD lần lượt là 98.44%, 38.46%.

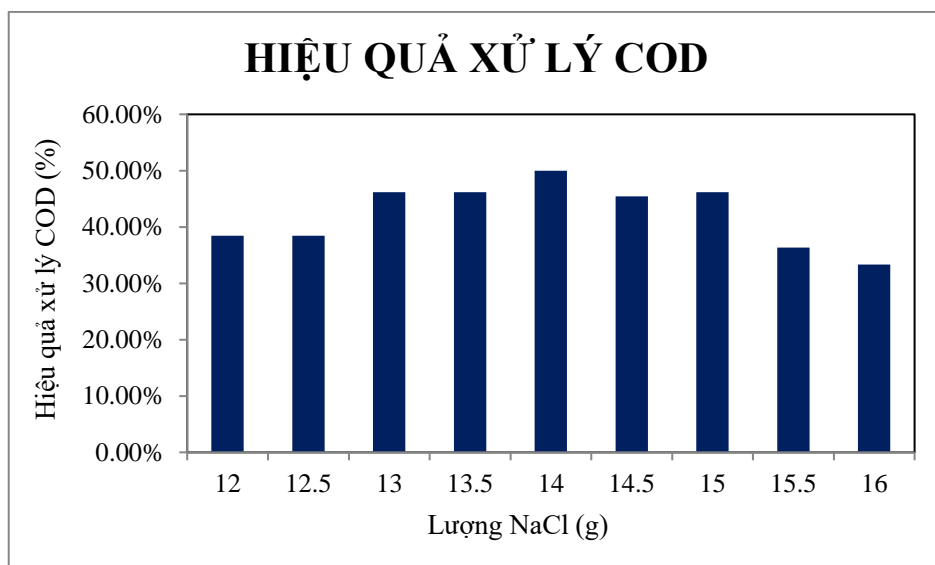
Các trường hợp có nồng độ sắt cao hơn hiệu quả xử lý có chiều hướng giảm. Nguyên nhân là do nồng độ Fe²⁺ quá nhỏ thì lượng Fe²⁺ trong dung dịch không đủ để phản ứng với H₂O₂ sinh ra trên Catot, gốc OH[•] tạo ra ít. Khi lượng Fe²⁺ nhiều, quá trình oxi hóa Fe²⁺ trên Anot tạo Fe³⁺ xảy ra, làm dư cặp oxi hóa Fe³⁺/Fe²⁺ bị dư sẽ làm cho chu trình oxi hóa khử trên cả 2 điện cực xảy ra liên tục làm giảm hiệu suất xử lý.

4.2.2.3. Khảo sát lượng NaCl tối ưu

Bảng 4.10. Kết quả ảnh hưởng của lượng NaCl đến hiệu quả xử lý nước thải sau 20 phút

Lượng NaCl (g)	12	12.5	13	13.5	14	14.5	15	15.5	16
Hiệu quả xử lý màu (%)	98.44	98.79	98.99	99.09	99.14	98.94	98.86	98.75	98.72
COD sau xử lý (mg/l)	512	512	448	448	384	384	448	448	512
Hiệu quả xử lý COD (%)	38.46	38.46	46.15	46.15	50.00	45.45	46.15	36.36	33.33





Hình 4.13. Hiệu quả xử lý nước thải với pH = 4, lượng FeSO₄ cố định 0.33g/L

Sau khi tiến hành thí nghiệm khi pH = 4, lượng FeSO₄ tối ưu đã khảo sát ở phần trên, ta tiến hành khảo sát lượng NaCl tối ưu. Trong quá trình khảo sát, thấy được khi lượng NaCl bằng 14g thì các điều kiện khảo sát đạt tối ưu. Hiệu quả xử lý màu và hiệu quả xử lý COD cao nhất lần lượt là 99.14%, 50%.

Khi lượng NaCl bằng 14g, ta thấy hiệu suất xử lý là cao nhất với thời gian xử lý nhanh nhất. Tại đây, lượng H₂O₂ sinh ra vừa đủ và cặp oxi hóa Fe³⁺/Fe²⁺ điện li vừa đủ nên hạn chế được việc ảnh hưởng hiệu quả tạo OH[•]. Nếu NaCl ít so với lượng tối ưu, làm ảnh hưởng đến cường độ dòng điện trong dung dịch gây mất ổn định dòng điện khi xử lý. Nếu NaCl quá nhiều so với lượng tối ưu, thì quá trình xử lý vẫn tiếp tục diễn ra, nhưng lúc này quá trình không còn là điện hóa Fenton mà trở thành keo tụ điện hóa.

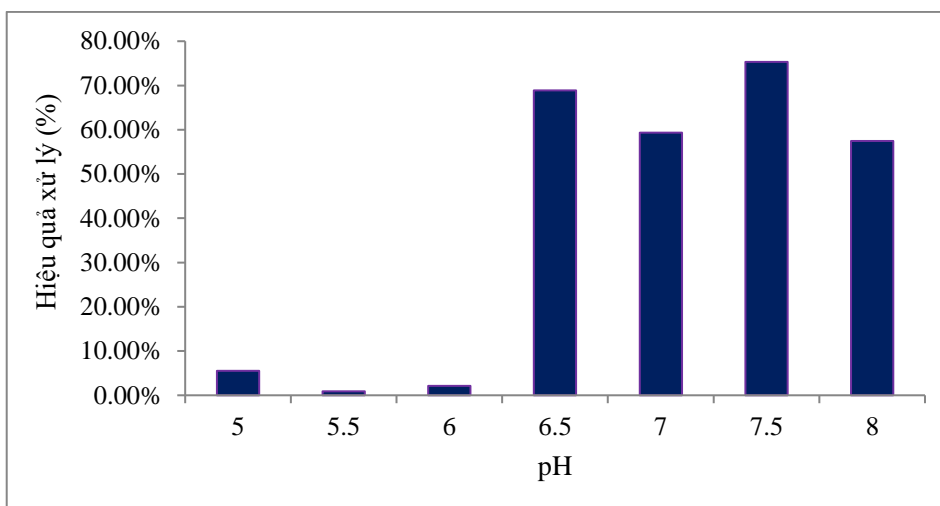
Sau khi xử lý, nhận thấy lượng NaCl càng tăng thì hiệu quả xử lý càng tăng đến khi đạt được điểm tối ưu.

4.3. So sánh hiệu quả xử lý màu phương pháp điện hóa Fenton và phương pháp kết hợp keo tụ và điện hóa Fenton cho nước thải thật

4.3.1. Keo tụ

Bảng 4.11. Khảo sát pH tối ưu

pH	5	5.5	6	6.5	7	7.5	8
Hiệu quả xử lý (%)	5.49%	0.88%	2.13%	68.86%	59.34%	75.30%	57.44%

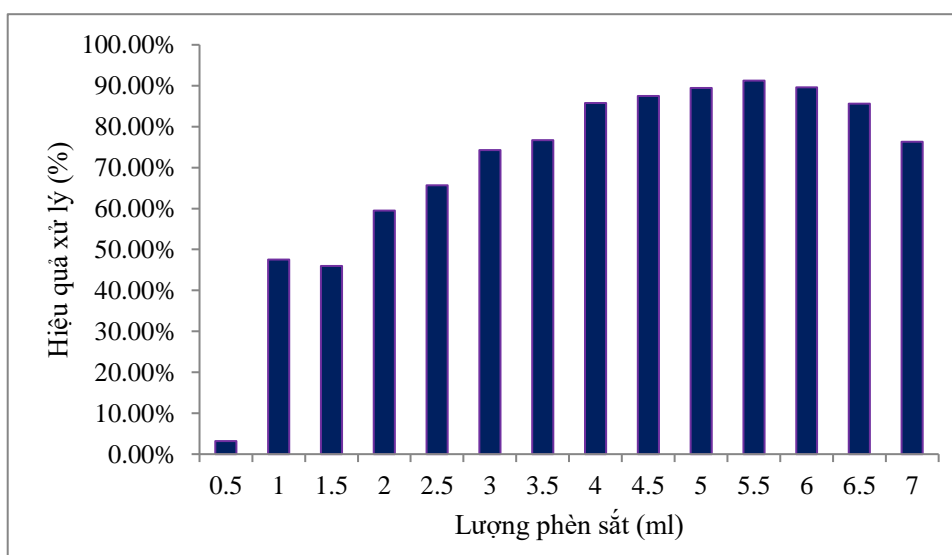


Hình 4.14. Khảo sát pH tối ưu

Bảng 4.12. Lượng phèn sắt tối ưu đối với 400 ml nước thải

Lượng phèn sắt (ml)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5
Hiệu quả xử lý (%)	3.18	47.55	45.95	59.52	65.67	74.30	76.70

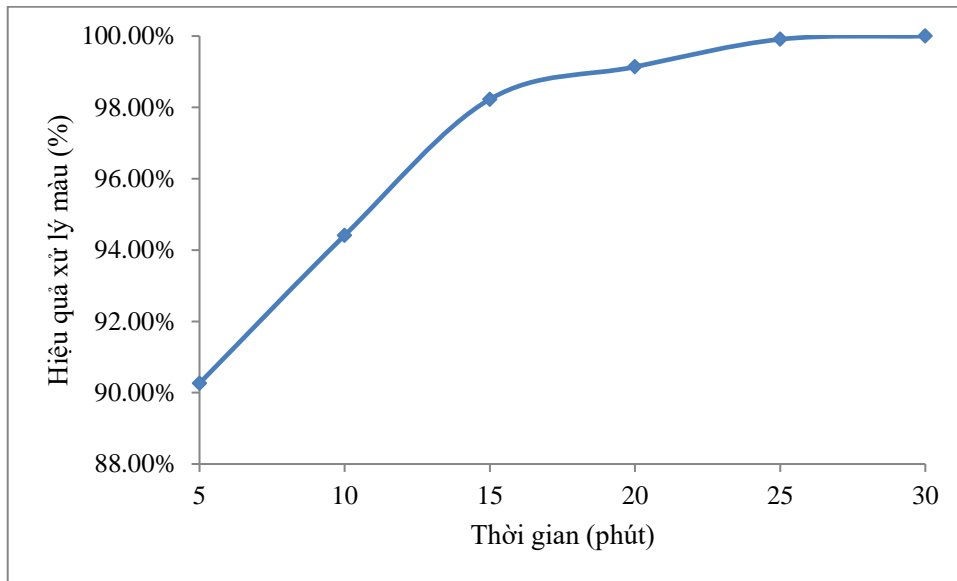
Lượng phèn sắt (ml)	4	4.5	5	5.5	6	6.5	7
Hiệu quả xử lý (%)	85.76	87.51	89.49	91.23	89.62	85.66	76.33



Hình 4.15. Khảo sát lượng phèn tối ưu

Dựa vào hình 4.14, lượng phèn sắt tối ưu của 400 ml nước thải là 5.5 ml. Vậy lượng phèn sắt cho 5 lít nước thải là 68.75 ml.

4.3.2. Phương pháp điện hóa Fenton cho nước thải thực

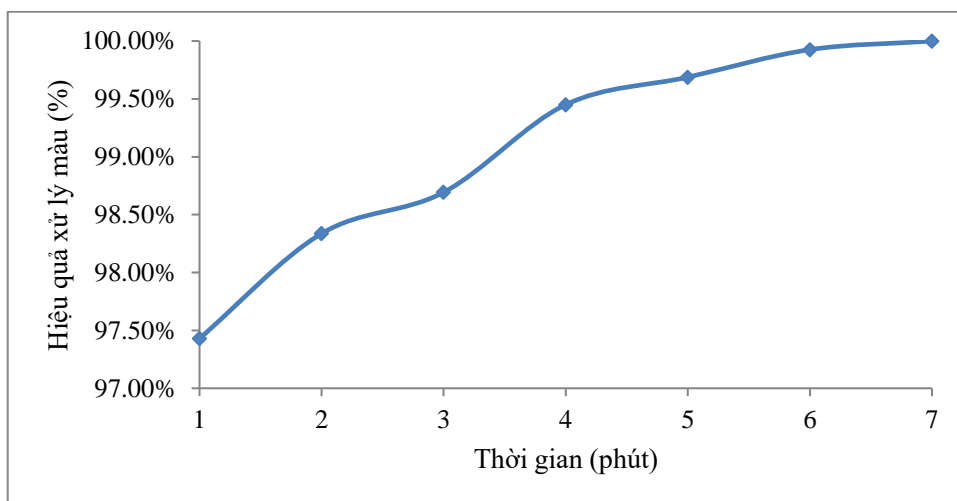


Hình 4.16. Hiệu quả xử lý của nước thải thực trong điều kiện vận hành tối ưu theo thời gian

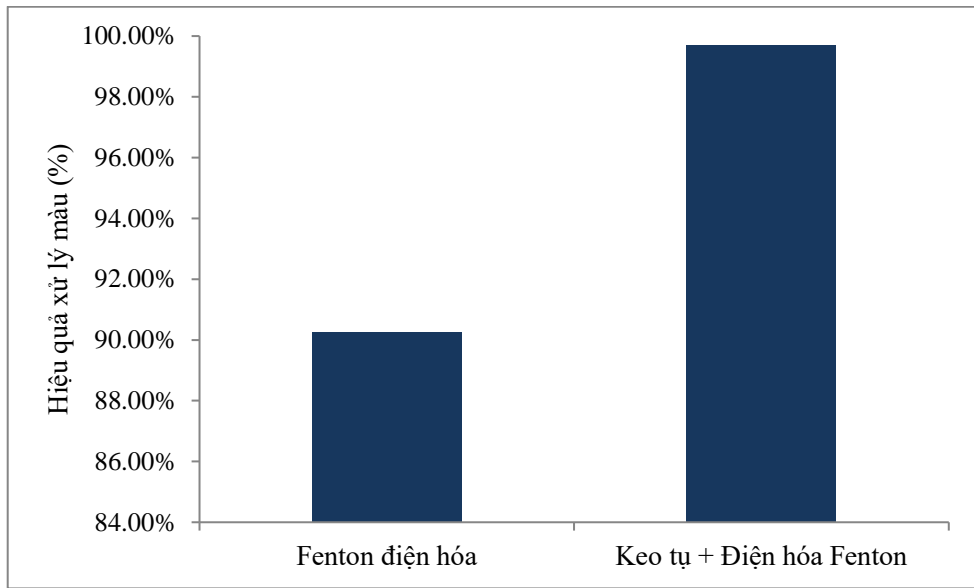
4.3.3. Phương pháp kết hợp (keo tụ + điện hóa Fenton) cho nước thải thực

Sau quá trình keo tụ, phèn sắt được châm vào với liều lượng tối ưu. Dưới tác dụng của hóa chất này và lực khuấy từ máy Jarrest, các cặn li ti chuyển động, va chạm, dính kết và hình thành những bông cặn lớn hơn nhiều so với cặn ban đầu và lắng xuống, làm cho độ màu của nước thải giảm đi. Sau quá trình keo tụ - tạo bông, hiệu quả xử lý màu đạt được là 68.09%.

Tiếp tục xử lý nước sau keo tụ bằng phương pháp điện hóa Fenton thu được:



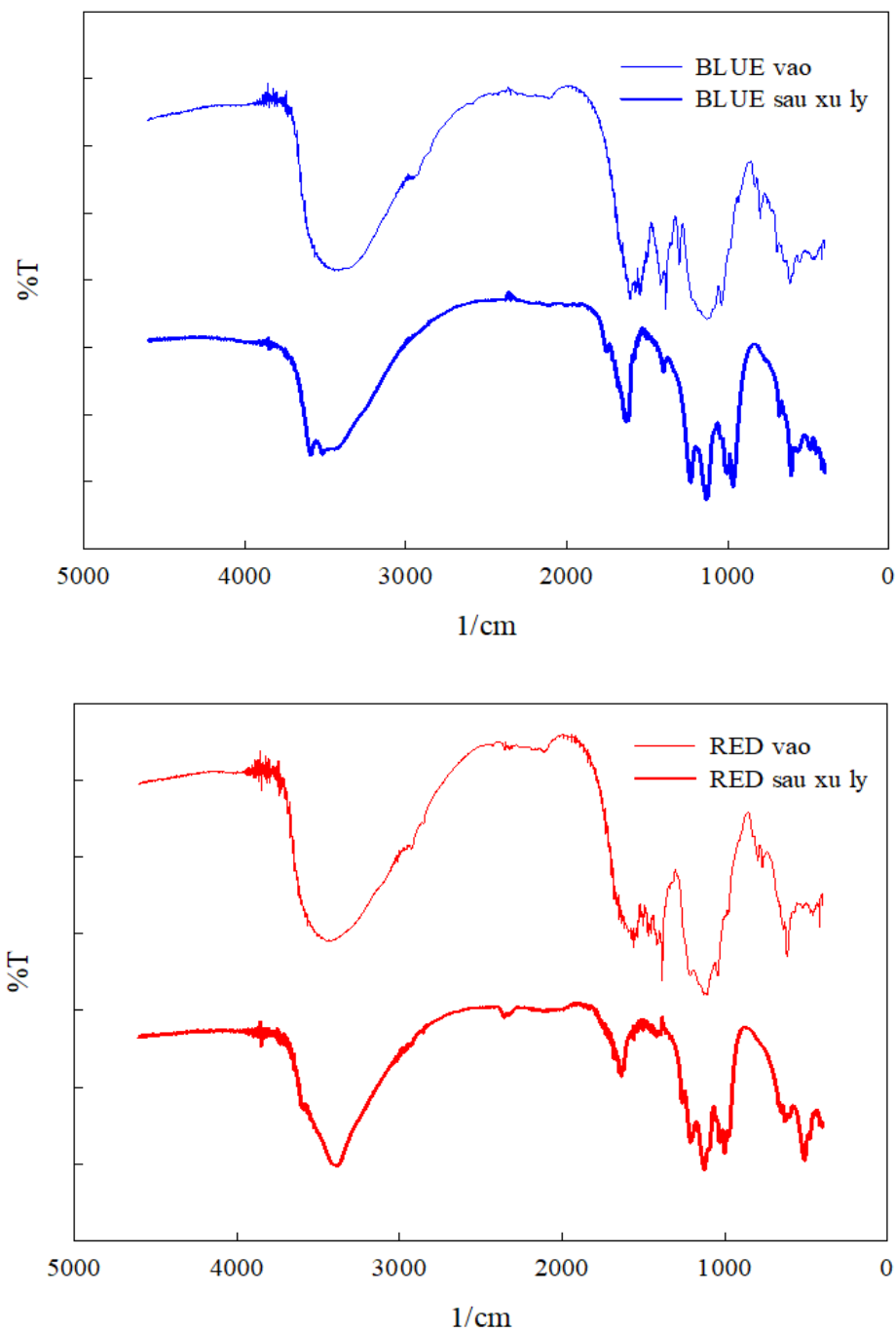
Hình 4.17. Hiệu quả xử lý giai đoạn xử lý điện hóa Fenton của phương pháp kết hợp



Hình 4.18.. So sánh hiệu quả xử lý của 2 phương pháp

Dựa theo hình 4.18, sau 5 phút, hiệu quả xử lý màu mà phương pháp kết hợp giữa keo tụ và điện hóa Fenton là 99.69%, hiệu quả xử lý của chỉ phương pháp điện hóa Fenton là 90.26%. Từ đó thấy được, sau 5 phút không có sự chênh lệch lớn hiệu suất giữa 2 phương pháp. Nhìn toàn bộ về quá trình xử lý, phương pháp Fenton điện hóa sau 30 phút mới có thể xử lý triệt để màu, trong khi phương pháp kết hợp trong khoảng 10 phút đã có thể xử lý triệt để. Vậy ở mỗi phương pháp sẽ có những ưu nhược điểm khác nhau. Phương pháp điện hóa tốn chi phí điện hơn phương pháp kết hợp, trong khi phương pháp kết hợp tốn thời gian và hóa chất hơn.

4.4. Kết quả đo quang phổ chuyển đổi hồng ngoại FTIR



Hình 4.19. Kết quả giải phổ FTIR của thuốc nhuộm SR, SB trước và sau xử lý điện hóa Fenton

Bảng 4.13. Kết quả giải phổ FTIR của thuốc nhuộm trước và sau xử lý điện hóa Fenton

Peak, cm ⁻¹	Đại diện chức năng	Nguồn tham khảo	Hiện trạng	
			Trước xử lý	Sau xử lý
< 900	Nhóm mạch vòng	Dhanve 2008	có	mất
1047	-S=O	Kalyani 2009, Dhanve 2008	có	mất
1208	acromatic	Dhanve 2008	có	mất
1542	Diazo	Dhanve 2008	có	mất
1578	-N=N- stretching of azo group	Kalyani 2009	có	mất
2924	symmetric stretching	Kalyani 2009	có	mất
2853	Asymmetric stretching	Kalyani 2009	có	mất
3422	N-H (dye structure)	Kalyani 2009	có	mất

Dựa vào bảng 4.13 thể hiện kết quả sau xử lý bằng phương pháp điện hóa Fenton thì các gốc thuốc nhuộm và mạch vòng đã bị phân hủy và được chuyển hóa thành các nhóm chất mới có cấu trúc đơn giản hơn.

CHƯƠNG: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

❖ Kết luận:

Đề tài “Nghiên cứu, khảo sát xử lý nước thải và thuốc nhuộm hoạt tính trong pha lỏng bằng phương pháp điện hóa Fenton” sau quá trình nghiên cứu, thực nghiệm nhìn chung đã hoàn tất được những thí nghiệm cơ bản để chứng minh được khả năng khử màu của phương pháp điện hóa Fenton đối với nước thải và thuốc nhuộm hoạt tính là cao trên 90%. Cụ thể những việc đã thực hiện và đưa ra kết luận sau:

- Đã khảo sát các ảnh hưởng của các yếu tố như ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng của lượng FeSO_4 , lượng NaCl đến quá trình khử màu dệt nhuộm.
 - + Thuốc nhuộm Suncion Red: pH = 3, 0.713 g/L FeSO_4 , 5.3 g/L NaCl .
 - + Thuốc nhuộm Suncion Blue: pH = 3.5, 0.5 g/L FeSO_4 , 5.67 g/L NaCl .
 - + Nước thải thật: pH = 4, 0.3 g/L FeSO_4 , 4.67 g/L NaCl .
- Ảnh hưởng của pH ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất khử màu và hiệu quả xử lý COD. Hiệu suất đạt cao nhất trong khoảng pH = 2 – 4 và sẽ giảm dần khi pH tăng lên.
- Từ kết quả giải phổ FTIR, chứng minh tính chính xác của hiệu quả xử lý của phương pháp điện hóa Fenton, làm mất đi và phân hủy, chuyển hóa các gốc thuốc nhuộm và mạch vòng.
- Thấy được ưu nhược điểm của phương pháp kết hợp (keo tụ + điện hóa Fenton) và phương pháp điện hóa Fenton. Phương pháp điện hóa tốn chi phí điện hơn phương pháp kết hợp, trong khi phương pháp kết hợp tốn thời gian và hóa chất hơn.

❖ Kiến nghị:

Cần tiến hành nghiên cứu chi tiết hơn trong các khoảng yếu tố lựa chọn hẹp hơn để sai số là thấp nhất và để đánh giá một cách chính xác hơn các điều kiện tối ưu trong quá trình điện hóa Fenton.

Duy trì và mở rộng, phát triển thêm về đề tài này cũng như các đề tài mới, hỗ trợ kinh phí và tăng thời gian giúp sinh viên có điều kiện thể hiện khả năng của bản thân cũng như đóng góp chút công sức vào giải quyết những vấn đề môi trường hiện nay.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vũ Thị Bích Ngọc, Hoàng Thị Hương Huế, Trịnh Lê Hùng, 2016, Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxi hóa bậc cao.
- [2] Đặng Hoàng Yên, Nguyễn Thị Kim Ngân, Nguyễn Đức Đạt Đức, Nguyễn Văn Hữu, 2016, Nguyên cứu xử lý chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm bằng công nghệ fenton điện hóa.
- [3] Nguyễn Đức Đạt Đức, Đặng Hoàng Yên, Nguyễn Thị Kim Ngân, Đào Minh Trung, 2016, Xử lý màu trong nước thải dệt nhuộm bằng fenton điện hóa với graphit
- [4] Phạm Thị Minh, Nguyễn Thị Lê Hiền, Đinh Thị Mai Thanh, Xử lý Congpo đỏ bằng phương pháp fenton điện hóa, Hội nghị Khoa học kỷ niệm 35 năm Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam – Hà Nội 10/2010.
- [5] R.B. Chavan, 2011, Handbook of Textile and Industrial Dyeing. Environmentally friendly dyes.
- [6] Naomi Campbell, 2012, Reactive Dyes Definition – Classification – Properties and Influencing Factors.
- [7] Mas Rosemal H.Mas Haris and Kathiresan Sathasivam, 2009, The removal of methyl red from aqueous solutions using banana Pseudostem Fibers.
- [8] Smanonmani T.Santhi, T.Ssmitha, 2010, Removal of Methyl Orange from Solutions using Yam Leaf Fibers. Chemical Engineering Research Bulletin 14.
- [9] Sujata Mani and Ram Naresh Bharagava, Environment and Health Hazards and Treatment Approaches, Sujata Mani and Ram Naresh Bharagava.
- [10] EVER-CLEAR ENIRONMENTAL ENG-CORP. Electro Fenton Process.
- [11] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, 2012, Trend in electro fenton process for water and wastewater treatment, 299.
- [12] Nese Ertugay, Filiz Nuran Acar, 2017, Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wasterwater by fenton's oxidation, Areabian Journal of Chemistry.
- [13] Minghua Zhou, Qinghong Yu, Lecheng Lei, Geoff Barton, Electro – Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system.
- [14] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, 2012, Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment.

[15] Elodie Guivarch, Stephane Trevin, Claude Lahitte, Mehmet A. Oturan, Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process

[16] Shanshan Chou, Yao-hui Huang, Shen-nan Lee, Gaw-Hao Huang, Chihpin Huang, 1999, Xử lí nước thải chứa hexamine có độ mạnh cao bằng fenton điện hóa; Tạp chí Wat. Res. Tập 33, Trang 751-759.

[17] Elodie Guivarch, Stephane Trevin, Claude Lahitte, Mehmet A. Oturan, 2013, Sự suy giảm thuốc nhuộm ezo bằng phương pháp fenton điện hóa; Tạp chí Environ Chem Lett.

