
Luận văn

**TỐI ƯU HOÁ QUY TRÌNH XỬ LÝ
NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG
HỆ XÚC TÁC FENTON**

MỞ ĐẦU

1.1 Lí do chọn đề tài

Hiện nay, nhiều nước trên thế giới việc bảo vệ môi trường đã trở thành quốc sách thông qua việc ban hành các luật bảo vệ môi trường, huy động nhiều nhân lực và tài lực để bảo vệ môi trường.

Ở nước ta, đang trong quá trình công nghiệp hoá – hiện đại hoá đất nước, nền kinh tế Việt Nam không ngừng phát triển và đạt nhiều thành tựu, đời sống người dân dần dần được cải thiện. Song nguồn tài nguyên thiên nhiên lại đang dần cạn kiệt, chất thải từ sản xuất công nghiệp thải ra càng nhiều... làm cho chất lượng môi trường xấu đi. Nếu như không có một giải pháp thích hợp được tìm ra thì sức khoẻ cộng đồng và hệ sinh thái bị đe dọa nghiêm trọng. Sản xuất công nghiệp và thủ công nghiệp tăng trưởng sẽ thải ra môi trường nhiều chất gây ô nhiễm. Trong đó, công nghiệp dệt nhuộm đã tạo ra lượng lớn chất thải có mức độ gây ô nhiễm cao. Nước thải sinh ra từ dệt nhuộm thường có nhiệt độ cao, độ pH lớn, chứa nhiều loại hóa chất, thuốc nhuộm khó phân hủy, độ màu cao. Nếu không được xử lý tốt, nước thải do dệt nhuộm sẽ gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước mặt, nước ngầm. Điều đó ảnh hưởng đến đời sống của vi sinh vật như ngăn cản các quá trình quang hợp, ảnh hưởng khả năng tích tụ sinh học của các sinh vật trong nước làm giảm tính thẩm mỹ môi trường. Hầu hết các nhà máy xí nghiệp dệt nhuộm ở nước ta đã có hệ thống xử lý nước thải tuy nhiên nước thải đầu ra chưa đạt QCVN 13:2008/BTNMT. Nguyên nhân do trong thành phần chứa một số hợp chất khó phân huỷ nên hệ quả xử lý không triệt để, chi phí cao. Nhận thấy tính cấp thiết của việc xử lý nước thải dệt nhuộm đạt tiêu chuẩn, với giá thành hợp lý trước khi thải ra môi trường nên đề tài :”TỐI ƯU HOÁ QUY TRÌNH XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG HỆ XÚC TÁC FENTON” được tiến hành.

1.2 Nội dung nghiên cứu

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxi hoá nâng cao: Fenton. Các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình Fenton như: độ pH, tỷ lệ Fe^{2+}/H_2O_2 , thời gian...

1.3 Mục đích:

Qua việc khảo sát mẫu nước thải tự tạo bằng chất phản ứng fenton tìm ra các thông số nhằm đạt hiệu quả xử lý cao nhất.

1.4 Đối tượng

Các mẫu nước thải tự tạo chứa thuốc nhuộm hoạt tính (pha từ thuốc nhuộm.....) được sử dụng để tìm các điều kiện tối ưu qua hiệu suất COD, hiệu suất khử màu bằng chất phản ứng Fenton. Các điều kiện tối ưu được kiểm tra trên các mẫu nước thải tự tạo chứa thuốc nhuộm hoạt tính khác, áp dụng các thông số tối ưu đó trên các mẫu nước thải chứa thuốc nhuộm hoạt tính

Xác định COD của các mẫu nước thải trên trước và sau khi xử lý bằng chất Fenton, để tìm ra hiệu suất giảm COD.

1.5 Phương pháp nghiên cứu

1.5.1 Phương pháp thí nghiệm thực nghiệm

Đề tài thực hiện nghiên cứu thực nghiệm từ phòng thí nghiệm có đủ dụng cụ, thiết bị, hoá chất cần thiết. tiến hành thí nghiệm lặp lại nhiều lần để lấy kết quả tin cậy.

1.5.2 Phương pháp xử lý số liệu

Kết quả thí nghiệm và khảo sát được nhập vào phần mềm Design Expert 8.0.7.1 Trial, để xử lý đưa ra bảng biểu, đồ thị, bản vẽ tìm kết quả nghiên cứu tin cậy và tối ưu.

1.5.3 Phương pháp tổng hợp tài liệu

Các tài liệu liên quan của nhóm được thu thập từ sách báo, internet, thư viện... được tổng hợp so sánh, phân tích, đánh giá.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1 Vài nét sơ lược về ngành công nghệ dệt may Việt Nam.

Ở nước ta, ngành công nghiệp dệt may đang chiếm một vai trò và vị trí quan trọng trong nền kinh tế. Nó không chỉ thoả mãn nhu cầu may mặc của xã hội và đẩy mạnh xuất khẩu, mà còn góp phần giải quyết công việc cho gần nửa triệu người và giải quyết các công tác xã hội, thực hiện đúng chủ trương, đường lối của Đảng và Nhà nước ta.

Hơn nữa đặc điểm của ngành dệt may cần phải sử dụng nhiều lao động, nên trước đây thường phân bố ở những khu dân cư đông. Ở Việt Nam, ngành dệt may phân bố và phát triển trên toàn vùng lãnh thổ, nhưng tập trung với mật độ cao ở các thành phố lớn như Hà Nội, Hồ Chí Minh, Đà Nẵng, Huế ...

Ngành dệt may là một trong những ngành công nghiệp có lịch sử phát triển lâu nhất nước ta, chính vì vậy mà trang thiết bị và công nghệ của ngành rất đa dạng. Bên cạnh các thiết bị công nghệ tiên tiến vẫn còn tồn tại rất nhiều các thiết bị lạc hậu, có cả những thiết bị được sản xuất từ những năm 1930-1940.

Do đặc điểm của ngành là khâu nhuộm sử dụng lượng lớn và lượng nước thải chứa thuốc nhuộm lớn nên càng làm tăng thêm phần bức bách sự ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến mỹ quan và sức khoẻ cộng đồng.

1.2. Vài nét sơ lược chung về chất thải của ngành dệt may

Công nghiệp dệt may gồm rất nhiều quá trình từ sản xuất xơ tổng hợp và sản xuất vải tới bán lẻ đều có các chất thải ảnh hưởng đến môi trường. Chất thải không chỉ ở dạng rắn, khí mà còn dạng dung dịch.

1.2.1. Chất thải rắn.

Mỗi năm lượng chất thải khoảng 300-500 ngàn tấn, bao gồm các loại:

- Xi than của lò hơi
- Các phế liệu như vải vụn, bao bì ...

- Các loại hoá chất, thuốc nhuộm, thuốc tẩy rửa ...
- Các loại phế liệu của ngành cơ khí ...

1.2.2. Khí thải.

Khí thải của ngành công nghiệp dệt may được phát thải từ:

- Các loại lò hơi như lò hơi nhiên liệu lò than, dầu FO, dầu diezen ...
- Khí thải trong các công đoạn công nghệ thường chứa các loại bụi bông, các loại hơi hoá chất ...
- Các môi chất lạnh trong các thiết bị làm lạnh và điều hoà trung tâm sử dụng trong các công nghệ kéo sợi, dệt, dây chuyền may ...

1.2.3. Nước thải.

Theo số liệu thống kê ngành dệt may nước ta thải ra môi trường khoảng 20-30 triệu m³ nước thải/năm. Trong đó có khoảng 10% tổng lượng nước thải đã qua xử lý, còn lại đều thải thẳng ra môi trường qua các cống hay mương nước. Nước thải từ dệt nhuộm thường có nhiệt độ cao, độ pH lớn, chứa hỗn hợp phức tạp các chất dư thừa (phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất điện li, chất tạo môi trường, men, chất ôi hoá) dưới dạng các ion, các kim loại nặng và các tạp chất tách ra từ xơ và có độ màu cao. Nhưng, dòng thải dệt thay đổi từ ngày này qua ngày khác và thậm chí thay đổi theo giờ do bản chất của mẻ, của quá trình nhuộm, cụ thể như mức độ ô nhiễm của nước thải dệt nhuộm phụ thuộc rất lớn vào loại và lượng hoá chất sử dụng, vào kết cấu mặt hàng sản xuất (tẩy trắng, nhuộm, in hoa ...) vào tỉ lệ sử dụng sợi tổng hợp, vào loại hình công nghệ sản xuất (gián đoạn, liên tục hay bán liên tục), vào đặc tính máy móc thiết bị sử dụng ...

* Những ảnh hưởng của nước thải nhuộm đến lưu vực tiếp nhận:

- pH của nước thải có giá trị 9-12 sẽ ảnh hưởng nghiêm trọng đến sự tồn tại và phát triển của các loại thủy sinh.

- Tổng lượng chất rắn lơ lửng và hòa tan đều cao hơn quy định. Trong đó có nhiều chất độc hại như: thuốc nhuộm khó phân giải, các chất hoạt động bề mặt, đặc biệt là các loại muối hòa tan với nồng độ cao tiêu diệt các loài vi sinh vật.

- Các ion kim loại nặng ở dạng tự do và dạng phức cũng gây ảnh hưởng rất bất lợi

- Các chất khử có trong nước thải làm giảm đáng kể nồng độ oxi hòa tan trong nước.

- Màu nước thải với nồng độ cao làm giảm tính thẩm mỹ và ngăn cản các quá trình quang hợp của các sinh vật trong nước.

- Khả năng tích tụ sinh học của sinh vật trong nước là điều khó tránh.

- Tiềm ẩn cơ hội để nước thải dệt nhuộm ảnh hưởng đến nguồn nước ngầm.

1.3. Các thông số đánh giá chất lượng nước thải dệt nhuộm

1.3.1 Độ pH:

Trị số pH cho biết nước thải có tính axit, kiềm hay trung tính. Quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học rất nhạy cảm với sự dao động của giá trị pH (các vi sinh vật sẽ bị ức chế hoặc bị chết khi có sự thay đổi pH). Vì vậy cần kiểm tra giá trị pH trong khoảng thích hợp trước khi cho nước thải vào hệ thống xử lý.

1.3.2 Màu sắc:

Màu sắc của nước là do các chất bẩn trong nước gây nên. Màu sắc của nước cụ thể là do các chất hữu cơ và phần chiết của thực vật gọi là màu thực. Ngoài ra là do các chất vô cơ là những hạt rắn có màu gây ra, gọi là màu biểu kiến.

1.3.3 Độ đục:

Độ đục của nước do các hạt lơ lửng, các chất hữu cơ phân hủy hoặc do giới thủy sinh gây ra. Độ đục làm giảm khả năng truyền ánh sáng trong nước, ảnh hưởng đến khả năng quang hợp của các vi sinh vật tự dưỡng trong nước. Nước càng bẩn, độ đục càng cao. Đơn vị chuẩn đo độ đục là sự cản quang do 1 mg SiO₂ hòa tan trong 1 lit nước cất gây ra.

1.3.4 Tổng lượng chất rắn (TS):

Tổng lượng chất rắn là trọng lượng khô tính bằng mg của phần còn lại sau khi bay hơi 1 lít mẫu nước trên nồi cách thủy rồi sấy khô ở 103°C cho tới khi trọng lượng không đổi (đơn vị: mg/l).

1.3.5 Chất rắn huyền phù (SS):

Là chất rắn ở dạng lơ lửng trong nước. Hàm lượng chất rắn huyền phù SS là trọng lượng khô của phần chất rắn còn lại trên giấy lọc sợi thủy tinh khi lọc 1 lít mẫu nước qua phễu rồi sấy khô (đơn vị: mg/l)

1.3.6 Chất rắn hòa tan (DS):

Hàm lượng chất rắn hòa tan chính là thông số của tổng lượng chất rắn và hàm lượng chất rắn huyền phù (đơn vị : mg/l)

$$DS = TS - SS$$

1.3.7 Hàm lượng oxi hòa tan (DO - Dissolved oxigen):

Là lượng oxi không khí có thể hòa tan vào nước trong điều kiện nhiệt độ thấp, áp suất xác định.

Chỉ số DO thấp, có nghĩa là nước có nhiều chất hữu cơ, nhu cầu oxi hóa tăng nên tiêu thụ nhiều oxi trong nước.

Chỉ số DO cao, có nghĩa là nước có nhiều rong tảo tham gia vào quá trình quang hợp giải phóng oxi.

Chỉ số DO rất quan trọng để duy trì điều kiện hiếu khí và là cơ sở để xác định nhu cầu oxi hóa sinh học.

1.3.8 Nhu cầu oxi hóa sinh học (BOD - Biochemical oxigen Demand)

Chỉ tiêu này xác định độ ô nhiễm của nước thải hoặc nước sông, hồ do chứa các chất dạng tan, keo, không tan khó lắng. Đó là lượng oxi cần thiết để oxi hóa các chất hữu cơ có trong nước thải bằng vi sinh vật (chủ yếu là vi khuẩn) hoại sinh, hiếu khí.

Quy trình này được tóm tắt như sau:



Xác định BOD được dùng rộng rãi trong kỹ thuật môi trường để:

+ Tính gần đúng lượng oxi cần thiết oxi hóa các chất hữu cơ để phân hủy có trong nước thải.

+ Làm cơ sở tính toán kích thước các công trình xử lý.

+ Xác định hiệu suất xử lý của một số quá trình.

+ Đánh giá chất lượng nước sau khi xử lý được phép thải vào các nguồn nước. Trong thực tế, người ta không thể xác định lượng oxi cần thiết để phân hủy hoàn toàn chất hữu cơ bằng phương pháp sinh học, mà chỉ xác định lượng oxi cần thiết trong 5 ngày đầu ở nhiệt độ 20°C trong bóng tối (để tránh hiện tượng quang hợp ở trong nước). Chỉ số này được gọi BOD₅.

$$\text{BOD} = \text{DO}_{\text{đầu}} - \text{DO}_{\text{sau}}$$

1.3.9 Nhu cầu oxi hóa học (COD - Chemical oxygen Demand):

Là lượng oxi cần thiết cho quá trình oxi hóa toàn bộ các chất hữu cơ có trong mẫu nước thành CO₂ và H₂O.

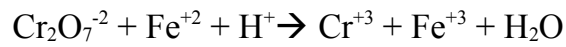
Chỉ số COD được dùng rộng rãi để đặc trưng hàm lượng chất hữu cơ ủa nước thải và sự ô nhiễm của nước tự nhiên.

Để xác định COD người ta thường sử dụng một chất oxi hóa mạnh trong môi trường axit. Chất oxi hóa hay dùng là kali bicromat (K₂Cr₂O₇)



Với lượng bicromat dư được chuẩn độ bằng dung dịch muối mohl – Fe(NH₄)₂(SO₄)₂

Với chất chỉ thị là dung dịch Ferroin:



Chỉ thị chuyển từ màu xanh lam sang nâu đỏ.

Ngoài ra còn có các chỉ tiêu:

- Tổng cacbon hữu cơ (TOC – Total Organic Carbon)
- Nhu cầu oxy lý thuyết (ThOD – Theoretical Oxygen Demand)
- Nhu cầu oxy tổng cộng (TOD – Total Oxygen Demand)

TOC chỉ được dùng khi hàm lượng các chất hữu cơ rất nhỏ trong nước. ThOD chính là lượng oxy cần thiết để oxi hóa hoàn toàn các chất hữu cơ có trong nước thành CO_2 và H_2O . ThOD chỉ tính được giá trị khi biết rõ công thức hóa học của các chất hữu cơ. Vì thành phần của nước thải rất phức tạp nên không thể tính được ThOD chính xác, vì vậy chỉ có thể tính gần đúng dựa vào giá trị COD. Các thông số này có độ lớn như sau: $\text{ThOD} > \text{COD} > \text{BOD}_{\text{cuối}} > \text{BOD}$.

1.4. Thuộc nhuộm:

1.4.1. Một số đặc điểm của chất màu hữu cơ.

- Cấu trúc của phân tử chất màu hữu cơ

Trong các hợp chất hữu cơ thường gặp hai loại liên kết cơ bản: liên kết đơn và liên kết đôi. Nếu như các môi liên kết đơn và nối đôi trong một hợp chất hữu cơ được xếp thành một hệ thống "một cách một" thì các điện tử vòng ngoài sẽ linh động hơn. Nếu như hợp chất hữu cơ trong hệ thống môi liên kết nối đôi cách càng dài thì hệ thống điện tử vòng ngoài càng linh động, nó càng dễ hấp thụ các tia sáng có bước sóng lớn nên màu càng đậm.

Ví dụ:

$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})-\text{C}_6\text{H}_5$ (stiben)- không màu

$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_5$ (điphenyl hexatrien) - vàng

$C_6H_5-(CH=CH)_6-C_6H_5$ (dipheyl dodecahexaen) - da cam - nâu

Ngoài các mạch liên hợp, các nhóm nguyên tử khác mà giữa chúng có các liên kết không bão hòa cũng quyết định màu của chất.

Hợp chất hữu cơ có màu là do chúng chứa các nhóm mang màu trong phân tử, nhưng nhóm mang màu quan trọng hơn cả là:

- $CH=CH$ - nhóm etylen
- $N=N$ - nhóm azo
- $CH=N$ - nhóm azo metyl
- $N=O$ - nhóm nitrozo
- = $C=O$ nhóm cacbonyl

Ngoài các nhóm mang màu cần thiết, khi đưa thêm vào phân tử các chất mang màu một nhóm nguyên tử gọi là "nhóm trợ màu" thì màu của hợp chất sẽ sâu hơn và sẽ có khả năng nhuộm màu cho một số vật liệu thích hợp. Một số nhóm trợ màu quan trọng là: $-OH$; $-NH_2$; $-N(CH_3)_2$; $-N(CH_3)_2$...

Theo thuyết điện tử, để cho phân tử hợp chất hữu cơ có màu sâu thì phân tử của nó phải có cấu tạo phẳng đó mà sự tương tác của các điện tử không bị cản trở, bất kỳ yếu tố nào phá vỡ yêu cầu này cũng làm ảnh hưởng đến màu của hợp chất.

- Cơ chế xuất hiện màu của chất hữu

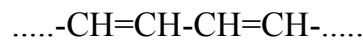
Khi các bức xạ điện tử ngoại, khả kiến hay hồng ngoại tác động vào các phân tử hữu cơ sẽ gây nên các hiệu ứng:

- + Sự chuyển động của phân tử nói chung, mà cơ bản là chuyển động quay của nó.
- + Việc tăng năng lượng dao động của các phần riêng biệt của phân tử.
- + Năng lượng được dùng để chuyển các electron từ mức năng lượng cơ bản sang mức năng lượng cao hơn.

Trong phân tử hữu cơ giữa các nguyên tử cacbon có 2 kiểu liên kết cơ bản là liên kết và liên kết . Trong đó liên kết là liên kết bền hơn, được tạo thành do 2 obitan electron của 2 nguyên tử che phủ nhau tạo thành một đám mây gồm 2 electron tập trung dọc theo đường thẳng nối liền 2 hạt nhân của 2 nguyên tử gần nhau. Còn liên kết được hình thành do xen phủ "bên" của các obitan electron p nằm song song với nhau. Khi đó hình thành những hệ thống trong đó các electron có khả năng di chuyển khá tự do từ nguyên tử khác. Độ linh động giữa các electron giữa hai nguyên tử cacbon cũng đúng đối với những cấu trúc có các liên kết giữa cacbon và nitơ, giữa hai nguyên tử nơ.....

Sự chuyển sang trạng thái kích thích đi đôi với sự phân bố lại mật độ electron gây ra sự phân cực phân tử. Do vậy mà hiệu số các mức năng lượng giữa trạng thái cơ bản và trạng thái kích thích giảm xuống. Năng lượng cần để kích thích trở nên bé hơn, tạo điều kiện cho sự hấp thụ chọn lọc những lượng tử năng lượng ánh sáng có những bước sóng nằm trong miền phổ của ánh sáng khả kiến.

Khả năng phân cực tăng mạnh khi ở hai đầu của hệ liên hợp



có những nhóm thế làm cho các electron di chuyển dễ dàng.

Như vậy tất cả những biến đổi cấu trúc nào mà không phá vỡ cấu tạo phẳng của phân tử và thúc đẩy sự di chuyển hệ electron của phân tử, sự phân cực của phân tử và sự xuất hiện cách phân bố cố định các điện tích âm và dương thì đều làm cho phân tử dễ dàng chuyển sang trạng thái kích thích dưới tác dụng của lượng tử ánh sáng khả kiến, nghĩa là tạo điều kiện cho sự xuất hiện màu.

- Một số tính chất của màu hữu cơ: Mặc dù cấu tạo hoá học khác nhau nhưng các chất màu hữu cơ có hai tính chất màu cơ bản
- + Tính có màu được gây ra do cấu tạo hoá học đặc trưng.
- + Khả năng liên kết với mặt trong của sợi do các lực hoá học và vật lý.

1.4.2 Phân loại, đặc điểm của thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là tên chỉ chung những hợp chất hữu cơ có màu rất đa dạng về màu sắc và chủng loại, chúng có khả năng nhuộm màu nghĩa là gắn màu hay bắt màu trực tiếp cho các vật liệu khác.

Hiện nay nước ta vẫn chưa có công nghệ sản xuất thuốc nhuộm hầu hết đều phải nhập ngoại. Tuy nhiên cũng đã có một vài cơ sở nhỏ trong nước sản xuất các loại bột màu vô cơ, hữu cơ từ nguyên liệu nhập ngoại. Để phân loại thuốc nhuộm có hai cách:

- Theo cấu tạo hoá học:

Căn cứ những đặc điểm giống nhau trong cấu tạo hoá học của chúng. Cách phân loại này thường được sử dụng đối với các nhà sản xuất nghiên cứu. Sự phân loại này giúp cho các nhà sản xuất thuốc nhuộm dễ dàng định hướng phương pháp tổng hợp các loại thuốc nhuộm và giúp cho con người sử dụng nắm vững các tính chất hoá học của thuốc nhuộm.

- Phân loại dựa vào tính chất và kỹ thuật sử dụng thuốc nhuộm:

Để nhuộm in hoa các sản phẩm dệt, da, giấy, vật liệu cao phân tử và các vật liệu khác. Theo cách phân lớp này thì những thuốc nhuộm tuy được xếp cùng một lớp theo phân lớp hoá học có thể nằm các lớp khác nhau theo phân lớp kỹ thuật. Người sử dụng thường dùng cách phân loại này.

Để có thể có phương án thích hợp xử lý các thuốc nhuộm là hết sức quan trọng. Dưới đây là một số tính chất chung của chúng theo phân lớp kỹ thuật có hai phân lớp là: hoà tan trong nước và không hoà tan trong nước.

***Thuốc nhuộm hoà tan:**

+ Thuốc nhuộm trực tiếp:

Là những hợp chất màu hoà tan trong nước, có khả năng tự bắt màu vào một số vật liệu như: các xơ xenlulo, giấy, tơ tằm, da và xơ polyamit một cách trực tiếp nhờ các lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc kiềm. Thuốc nhuộm trực tiếp có đủ gam màu từ vàng đến đen, màu tương đối tươi. Chúng hoà tan trong nước, ở nhiệt độ dưới 25⁰C thì

khó hoà tan hơn. Lượng thuốc nhuộm trực tiếp tối đa có thể hoà tan là 40g/l; thường chỉ đạt 20-25g/l. Có công thức tổng quát là: Ar – SO₃Na. Khi hoà tan vào nước thuốc nhuộm phân ly như sau:

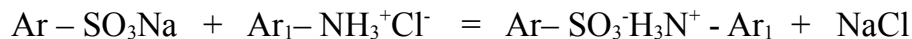


(Ar: là gốc hữu cơ mang màu của thuốc nhuộm)

+ Thuốc nhuộm axit:

Có công thức tổng quát giống thuốc nhuộm trực tiếp. Các loại thuốc nhuộm axit có đặc điểm chung là hoà tan trong nước và chúng bắt màu vào vật liệu trong môi trường axit, còn bản thân thuốc nhuộm thì có phản ứng trung tính. Loại thuốc nhuộm này có gam màu rất rộng, màu thuần sắc và tươi.

Trong môi trường axit, chúng liên kết vào vật liệu bằng liên kết ion theo phương trình tổng quát như sau:



Với Ar : kí hiệu gốc thuốc nhuộm

Ar₁: kí hiệu cho vật liệu in hoa

+ Thuốc nhuộm hoạt tính:

Là những hợp chất màu mà trong phân tử chúng có chứa các nhóm nguyên tử có thể thực hiện mối liên kết hoá trị với vật liệu nói chung và xơ dệt nói riêng trong quá trình nhuộm. Nhờ vậy mà chúng có độ bền màu cao với gia công ướt, ma sát và nhiều chỉ tiêu khác nữa. Thuốc nhuộm hoạt tính có đủ gam màu, màu tươi và thuần sắc.

Thuốc nhuộm hoạt tính có công thức: S – Ar – T – X

S: là nhóm tạo cho phân tử thuốc nhuộm có tính tan

Ar: là gốc thuốc nhuộm

T: là gốc mang nguyên tử phản ứng

Cầu nối giữa S – Ar và T – X của thuốc nhuộm thì người ta thường dùng các nhóm:
- NH -; - NH – CH₂ -; - SO₂ – N –

Trong điều kiện nhuộm, khi tiếp xúc với vật liệu thuốc nhuộm hoạt tính sẽ tham gia đồng thời vào hai phản ứng: phản ứng với vật liệu và phản ứng thủy phân.

Thuốc nhuộm đã bị thủy phân không có khả năng liên kết hoá học với vật liệu nữa. Hầu hết thuốc nhuộm hoạt tính hoà tan tốt trong môi trường nước và bắt màu vào vật liệu trong môi trường kiềm.

+ Thuốc nhuộm bazơ – cation:

Thuốc nhuộm bazơ là những hợp chất màu có cấu tạo khác nhau chúng có đủ gam màu, màu tươi, thuần sắc và cường độ màu rất mạnh. Song nhược điểm của thuốc nhuộm bazơ là cho màu kém bền với giặt và ánh sáng nên chúng được dùng để nhuộm một số sản phẩm dệt từ tơ xenlulo, nhuộm lụa tơ tằm để trang trí, dùng nhuộm một số sản phẩm dệt từ tơ xenlulo, nhuộm lụa tơ tằm để trang trí, dùng nhuộm giấy, làm mực in trong công nghệ in ấn, mây tre, gỗ ... hoà tan tốt trong nước.

+ Thuốc nhuộm cation:

Có cấu tạo giống thuốc nhuộm bazơ nhưng lại bắt màu mạnh hơn xơ PAN, có độ bền cao, dễ phối từ ba màu cơ bản. Loại thuốc nhuộm này rất thích hợp để in hoa, nhuộm liên tục hoặc nhuộm một số chế phẩm từ xơ PAN có yêu cầu xử lý hơi trong quy trình công nghệ nhuộm. Chúng có đủ gam màu từ vàng đến đen và hoà tan tốt trong nước.

***Thuốc nhuộm không hoà tan trong nước**

+ Thuốc nhuộm hoàn nguyên không tan:

Là những hợp chất màu dhuwux cơ không hoà tan trong nước, tuy có cấu tạo hoá học và màu sắc khác nhau nhưng chúng có chung một tính chất đó là tất cả đều chứa nhóm xeton phân tử. Khi bị khử dạng không tan sẽ chuyển về dạng lầyôaxit, nó chưa tan trong nước nhưng tan trong kiềm và chuyển thành dạng lầyôbazơ. Dạng lầyôbazơ do

có ái lực lớn với xơ và hoà tan trong nước nên nó hấp thụ rất mạnh vào xơ xenlulo, mặt khác nó dễ bị thủy phân và oxi hoá về dạng không tan ban đầu

+ **Thuốc nhuộm hoàn nguyên tan:**

Có công thức tổng quát là $Ar - CO - SO_3Na$ (Ar: gốc thuốc nhuộm). Dạng này là este sunfonat của hợp chất lầycoaxit của thuốc nhuộm hoàn nguyên không tan, có màu ản, hoà tan tốt trong nước.

Đặc tính quan trọng của nó là trong môi trường axit liên kết este bị phá vỡ giải phóng ra hợp chất laycoaxit. Nhưng laycoaxit kém bền, dưới tác dụng của chất oxi hoá của không khí nó chuyển về dạng không tan ban đầu.

+ **Thuốc nhuộm lưu huỳnh:**

Là những hợp chất màu không tan trong nước và một số dung môi hữu cơ, nhưng trong dung dịch kiềm của natrisunfua thì nó bị khử về dạng laycobazo hoà tan trong nước.

+ **Thuốc nhuộm phân tán:**

Là những hợp chất màu không tan trong nước do không chứa các nhóm cho tính tan như $-SO_3Na$; $-COONa$. Độ hoà tan rất thấp trong nước phải sử dụng ở dạng huyền phù hay phân tán với kích thước hạt khoảng $0,2-2 \mu m$, ở $25^\circ C$ độ hoà tan khoảng $0,2-8mg/l$. Còn ở $80^\circ C$ độ hoà tan của chúng cũng chỉ đạt tới $50-350mg/l$ là tối đa.

Trong phân tử có chứa nhóm amin ở dạng tự do hoặc ankyl hoá ($-NH_2$; $-NHR$; $-NR_2 \dots$) đặc biệt có chứa các nhóm amin đã bị thế bằng gốc ankyl hydroxyl ($-NH - CH_2 - CH_2 - OH$) nên những thuốc nhuộm này dễ dàng phân tán trong nước hơn.

+ **Thuốc nhuộm picmen:**

Là những hợp chất màu có cấu tạo hoá học khác nhau có đặc điểm chung là không tan trong nước do trong phân tử chứa các nhóm cho tính tan ($-SO_3H$; $-COOH$) hoặc các nhóm này bị chuyển về dạng muối bari, canxi không tan trong nước. Một số picmen

hữu cơ tuy không tan trong tan nhưng hoà tan trong một số dung môi hữu cơ được dùng để nhuộm dầu mỡ, xăng, sáp. Chúng không có ái lực với xơ sợi và các vật liệu khác.

Để picmen có thể bám vào vật liệu khi người ta dùng màng cao phân tử gắn nó vào vải.

+ Thuốc nhuộm azo không tan:

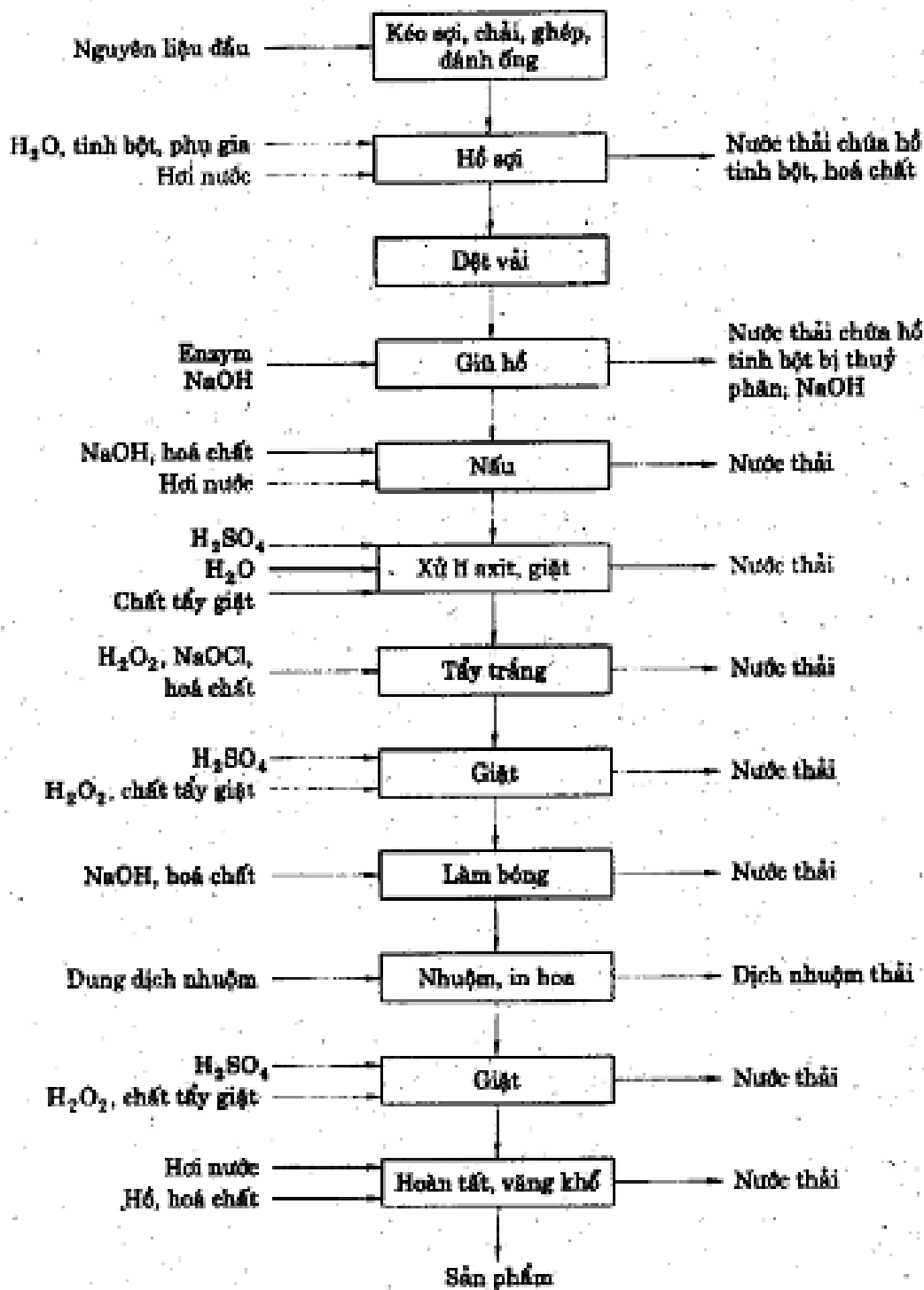
Là những hợp chất có chứa azo trong phân tử nhưng không chứa các nhóm cho tính tan như: - SO_3Na ; - COONa nên chúng không hoà tan trong nước.

Thuốc nhuộm này có màu tươi, bền với giặt, giá thành thấp, nhuộm và in đơn giản.

1.5. Các nguồn phát sinh, đặc tính nước thải công nghệ dệt nhuộm.

Qua sơ đồ nguyên lý công nghệ dệt nhuộm ta thấy lượng nước thải phát sinh trong công nghệ dệt nhuộm từ các công đoạn: hồ, sợi, rũ hồ, nấu tẩy, nhuộm và hoàn tất, trong đó lượng nước thải phát sinh lớn nhất chủ yếu ở giai đoạn giặt sau mỗi công đoạn.

Phát thải từ công nghiệp dệt dưới dạng dòng thải lỏng, phế thải vải ướt, xơ từ các quá trình nhuộm, chất thải rắn từ các quá trình sấy, chất thải nguy hại và khí thải. Dòng thải lỏng chứa nhiều hợp chất khác nhau như: thuốc nhuộm và hoá chất, các chất làm đều màu và các chất phân tán, các kiềm, các muối, các axit sau chỉ ra các đặc tính của dòng thải từ các hoạt động trong sản xuất ngành dệt.



Hình 1.5: Sơ đồ nguyên lý công nghệ dệt nhuộm hàng sợi bông và các nguồn nước thải.

Công đoạn	Chất ô nhiễm trong nước thải	Đặc tính của nước thải
Hồ sợi, giữ hồ	Tinh bột, glucozo, carboxy Metyl xelulozo, polyvinyl alcol, nhựa, chất béo và sáp.	BOD cao (34-50% tổng sản lượng BOD).
Nấu, tẩy	NaOH, chất sáp và dầu mỡ, tro, soda, silicat natri và xo sợi vụn.	Độ kiềm cao, màu tối, BOD cao (30% tổng BOD).
Tẩy trắng	Hipoclorit, hợp chất chứa clo, NaOH, AOX, axit...	Độ kiềm cao, chiếm 5% BOD.
Làm bong	NaOH, tạp chất.	Độ kiềm cao, BOD thấp (dưới 1% tổng BOD).
Nhuộm	Các loại thuốc nhuộm, axitaxetic và các muối kim loại.	Độ màu rất cao, BOD khá cao (6% tổng BOD), TS cao.
In	Chất màu, tinh bột, dầu, đất sét, muối kim loại, axit...	Độ màu cao, BOD cao và dầu mỡ.
Hoàn thiện	Vết tinh bột, mỡ động vật, muối.	Kiềm nhẹ, BOD thấp, lượng nhỏ.

Bảng 1.5: Các chất gây ô nhiễm và đặc tính của nước thải dệt nhuộm

Hàm lượng các chất gây ô nhiễm trong từng loại hình công nghiệp, các loại sản phẩm cũng không giống nhau, thành phần nước thải rất đa dạng. Các chất thải đó gây ảnh hưởng đến nguồn tiếp nhận.

1.6 Các phương pháp xử lý thuốc nhuộm hoạt tính trong nước thải dệt nhuộm

Phương pháp vi sinh là phương pháp kinh tế và sinh thái nhất, là phương pháp được nghĩ đến đầu tiên trong xử lý nước thải. Nhưng với những đặc điểm của nước thải dệt nhuộm, nhất là nước thải chứa thuốc nhuộm hoạt tính thì một mình phương pháp vi sinh không thể giải quyết được vấn đề. Người ta nghĩ đến việc phải tiến hành tiền xử lý các chất màu (thuốc nhuộm) khó hoặc không phân giải sinh học trong nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp hóa lý, hóa học rồi mới xử lý hoàn tất bằng phương pháp vi sinh. Đối với thuốc nhuộm hoạt tính, hiện nay trên thế giới và tại Việt Nam vẫn chưa có một phương pháp tiền xử lý thật sự hiệu quả và kinh tế vì đặc tính tan, bền và đa dạng về chủng loại của nó. Phương pháp oxi hóa, đặc biệt là oxi hóa pha lỏng, tỏ ra có tiềm năng trong giải quyết vấn đề này.

1.6.1 Phương pháp hóa lý

Các phương pháp hóa lý đơn thuần có đặc điểm chung là chuyển chất ô nhiễm (chất màu) từ pha này sang pha khác mà không làm biến đổi bản chất, cấu trúc chất màu. Do đó, trong xử lý chất màu thì các phương pháp hóa lý có nhược điểm chung là không xử lý triệt để chất màu để chuyển chúng thành các chất không gây ô nhiễm hoặc các chất dễ phân hủy sinh học hơn.

1.6.1.1 Phương pháp keo tụ

Hiện tượng keo tụ là hiện tượng các hạt keo cùng loại có thể hút nhau tạo thành những tập hợp hạt có kích thước và khối lượng đủ lớn để có thể lắng xuống do trọng lực trong một thời gian đủ ngắn.

Phương pháp keo tụ để xử lý chất màu dệt nhuộm là phương pháp tách loại chất màu gây ô nhiễm ra khỏi nước dựa trên hiện tượng keo tụ.

Về nguyên tắc, do có độ phân tán lớn, diện tích bề mặt riêng lớn nên các hạt keo có xu hướng hút nhau nhờ các lực bề mặt. Song, do các hạt keo cùng loại tích điện cùng dấu đặc trưng bằng thế zeta (ξ) nên các hạt keo luôn đẩy nhau bởi lực đẩy tĩnh điện, ngăn chúng hút nhau tạo hạt lớn hơn và lắng xuống. Như vậy thế ξ càng lớn hệ keo càng bền (khó kết tủa), thế ξ càng nhỏ hạt keo càng dễ bị keo tụ, trong trường hợp lý tưởng khi ξ

bằng 0 thì hạt không tích điện và dễ dàng hút nhau bởi lực bề mặt tạo hạt lớn hơn có thể lắng được. Đó là cơ sở của phương pháp keo tụ.

Hình 1.6.1.1: Cấu tạo hạt keo

Hình 1.6.12: Sự thay đổi thế ξ theo khoảng cách từ bề mặt hạt keo

Để thực hiện keo tụ hệ keo, có thể sử dụng các cách:

- Phá tính bền của hệ keo do lực đẩy tĩnh điện bằng cách thu hẹp lớp điện kép tới thế $\xi = 0$, điều này được thực hiện khi cho hạt keo hấp phụ đủ điện tích trái dấu để trung hòa điện tích hạt keo. Điện tích trái dấu này thường là các ion kim loại đa hóa trị trong các muối vô cơ (chất keo tụ).

- Tạo điều kiện để cho hạt keo va chạm với các bông kết tủa của chính chất keo tụ nhờ hiện tượng hấp phụ- bám dính (hiệu ứng quét)

- Dùng những chất cao phân tử - chất trợ keo tụ - để “khâu” (hấp phụ) các hạt keo nhỏ lại với nhau tạo hạt có kích thước lớn (bông cặn) dễ lắng.

❖ **Các chất keo tụ thường dùng:**

- Phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3.nH_2O$ ($n=14\div 18$), muối sắt $Fe_2(SO_4)_3.nH_2O$ hoặc $FeCl_3.nH_2O$ ($n=1\div 6$) được coi là những chất keo tụ cổ điển, trong đó phèn nhôm là chất keo tụ phổ biến nhất tại Việt Nam, trong khi đó muối sắt lại là chất keo tụ phổ biến ở các nước công

nghiệp phát triển do khoảng pH keo tụ tối ưu rộng hơn (5 ÷ 9), bông cặn nặng, bền hơn và dư lượng sắt trong nước thấp hơn so với dùng phèn nhôm (pH keo tụ 5,5 ÷ 7). Dùng phèn nhôm hoặc muối sắt làm chất keo tụ sẽ xảy ra phản ứng thủy phân tạo bông cặn hydroxit tham gia hiệu ứng quét và phá tính bền hệ keo:



Tuy nhiên do thời gian tạo hydroxit kim loại rất ngắn (cỡ micro giây) nên các ion kim loại Al^{3+} và Fe^{3+} chưa kịp thực hiện chức năng chính là trung hòa điện tích hạt keo.

- Polime nhôm (PAC): khi hòa tan PAC tạo các hạt polime Al_{13} (thực chất là $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$) có điện tích vượt trội (7^+) và kích thước lớn gây keo tụ mạnh, bông cặn lớn và thủy phân chậm nên tăng tác dụng của chúng lên các hạt keo cần xử lý.

❖ **Các chất trợ keo tụ (hay chất tạo bông) gồm:** chất hiệu chỉnh pH, dung dịch axit silixic hoạt tính, bột đất sét và polime (PAA- polyacrylamit). Các chất hiệu chỉnh pH có tác dụng ổn định pH tăng hiệu quả keo tụ. Axit silixic hoạt tính, bột đất sét và polime có chung đặc điểm là mang điện tích và hút các hạt keo nhỏ mang điện tích trái dấu với nó để tạo bông cặn lớn.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ gồm có: pH, các yếu tố hữu cơ (tạp chất, hấp phụ) làm bền hạt keo, khuấy trộn ...

Phương pháp keo tụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải dệt nhuộm có các thuốc nhuộm phân tán và không tan. Đây là phương pháp khả thi về mặt kinh tế tuy nhiên nó không xử lý được tất cả các loại thuốc nhuộm: thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm trực tiếp; thuốc nhuộm hoàn nguyên keo tụ tốt nhưng không kết lắng dễ dàng, bông cặn chất lượng thấp; thuốc nhuộm hoạt tính rất khó xử lý bằng các tác nhân keo tụ thông thường và còn ít được nghiên cứu. Bên cạnh đó phương pháp keo tụ cũng tạo ra một lượng bùn thải lớn và không làm giảm tổng chất rắn hòa tan nên gây khó khăn cho tuần hoàn nước.

1.6.1.2 Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách pha. Chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, chất được tích lũy trên bề mặt là chất bị hấp phụ.

Dựa trên bản chất lực hấp phụ có thể phân loại hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học, trong đó, hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Van der Waals còn hấp phụ hóa học gây ra bởi liên kết hóa học. Do bản chất lực hấp phụ nên hấp phụ hóa học không vượt qua đơn lớp phân tử còn hấp phụ vật lý có thể có hiện tượng đa lớp (pha rắn - khí). Hai loại hấp phụ này khác nhau về nhiệt hấp phụ, tốc độ hấp phụ, và đáng chú ý là tính đặc thù, có nghĩa là hấp phụ vật lý ít phụ thuộc bản chất bề mặt trong khi đó để xảy ra hấp phụ hóa học nhất thiết cần có ái lực giữa bề mặt và chất bị hấp phụ.

Về các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ thì nói chung chất có diện tích bề mặt riêng càng lớn thì khả năng hấp phụ càng cao. Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng mới nói lên tiềm năng hấp phụ, nó là điều kiện cần nhưng chưa đủ. Để sự hấp phụ xảy ra tốt, nhất là hấp phụ hóa học, thì còn phải xét đến yếu tố tương thích về kích cỡ chất bị hấp phụ và kích thước mao quản chất hấp phụ (với vật liệu xốp), tương tác, liên kết giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Ví dụ như các chất hấp phụ có độ xốp lớn, kích cỡ mao quản nhỏ, diện tích bề mặt riêng lớn vẫn hấp phụ không hiệu quả đối với các chất màu hữu cơ công kênh. Chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực, chất không phân cực ưu tiên hấp phụ lên bề mặt không phân cực

Hấp phụ có thể biểu diễn dưới dạng một cân bằng:

Chất bị hấp phụ + bề mặt \leftrightarrow chất bị hấp phụ liên kết với bề mặt

Để biểu diễn lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị chất hấp phụ (khối lượng, bề mặt) người ta dùng đại lượng hấp phụ ký hiệu là a (Γ hoặc α). Đại lượng hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, nồng độ hoặc áp suất: $a = a(T, C)$ hoặc $a = a(T, P)$, khi cố định nhiệt độ trong phương trình trên ta được đường hấp phụ đẳng nhiệt.

Để mô tả sự hấp phụ ở trạng thái cân bằng người ta thường dùng các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, khi đó, đại lượng hấp phụ cân bằng phụ thuộc vào nồng độ chất bị hấp phụ (pha lỏng) hay áp suất riêng phần của chất bị hấp phụ (pha khí) khi cân bằng. Có nhiều phương trình đẳng nhiệt hấp phụ được thiết lập cho hấp phụ trong những trường

hợp khác nhau (đơn lớp, đa lớp, hấp phụ vật lý, hóa học, hấp phụ trên bề mặt phân cách pha rắn- lỏng, lỏng- khí...), nhưng đối với hấp phụ trên bề mặt phân cách pha rắn- lỏng thì quan trọng nhất là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich:

Phương trình Langmuir:

Phương trình Freundlich:

$$a = kC^{1/n}, (n > 1)$$

Trong đó:

a: đại lượng hấp phụ cân bằng (g chất bị hấp phụ/g chất hấp phụ).

a_{\max} : đại lượng hấp phụ cực đại (g chất bị hấp phụ khi nó che phủ toàn bộ bề mặt chất hấp phụ).

C: nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch (g/L, mol/L).

k: hằng số cân bằng: hấp phụ \leftrightarrow giải hấp.

Các chất hấp phụ sử dụng trong xử lý nước thải dệt nhuộm:

- Cacbon hoạt tính: chất hấp phụ phổ biến trong xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm, đặc biệt là để hấp phụ thuốc nhuộm ở giai đoạn xử lý triệt để sau keo tụ. Nó không được dùng đơn lẻ do giá thành cao và hiệu suất thấp trong loại bỏ các phân tử màu lớn và đòi hỏi thời gian tiếp xúc. Khi hấp phụ bão hòa, than hoạt tính được tái sinh, lượng tổn thất cỡ 10 ÷ 15%.

- Các chất hấp phụ vô cơ khác: đất sét, than bùn, silic oxit, một số khoáng... cũng được dùng làm chất hấp phụ thuốc nhuộm khá hiệu quả với giá thành rẻ hơn than hoạt tính.

- Các chất hấp phụ do một số công ty và tổ chức chế tạo có khả năng hấp phụ tốt các thuốc nhuộm tan, kể cả thuốc nhuộm hoạt tính. Điển hình như chất hấp phụ Acrasorb D, Macrosorb, Cucurbiturial.

- Sinh khối: được sử dụng để khử màu nước thải dệt nhuộm bằng cơ chế hấp phụ và trao đổi ion. Tuy nhiên nếu không được xử lý hóa học thì khả năng hấp phụ thuốc nhuộm anion của sinh khối rất thấp. Chitin (polisacarit cấu tạo giống xenlulo) và chitosan (chitin đã loại axetyl) được biết đến nhiều nhất về khả năng hấp phụ nhiều loại thuốc nhuộm như: thuốc nhuộm phân tán, trực tiếp, axit, hoàn nguyên, lưu hóa và cả thuốc nhuộm hoạt tính. Ngoài ra người ta còn dùng xenlulo biến tính và lignoxenlulo để hấp phụ thuốc nhuộm axit và thuốc nhuộm cation. Các vật liệu thiên nhiên như lõi ngô, mặt cưa, thân cây mía, trấu, ... cũng được thử nghiệm khả năng hấp phụ thuốc nhuộm.

Hấp phụ là phương pháp được nghĩ đến nhiều trong xử lý thuốc nhuộm hoạt tính, tuy nhiên nhược điểm của phương pháp này nằm trong chính bản chất của nó là chuyển chất màu từ pha này sang pha khác và đòi hỏi thời gian tiếp xúc, tạo một lượng thải sau hấp phụ, không xử lý triệt để chất ô nhiễm.

1.6.1.3 Phương pháp lọc

Các kỹ thuật lọc thông thường là quá trình tách chất rắn ra khỏi nước khi cho nước đi qua vật liệu lọc có thể giữ cặn và cho nước đi qua. Các kỹ thuật lọc thông thường không xử lý được các tạp chất tan nói chung và thuốc nhuộm nói riêng.

Các kỹ thuật lọc màng, có thể tách được thuốc nhuộm tan ra khỏi nước thải dệt nhuộm gồm có vi lọc, siêu lọc, thẩm thấu ngược và điện thẩm tích. Điểm khác biệt giữa ba kỹ thuật trên là kích thước hạt mà chúng có thể lọc được. Quá trình vi lọc có đường kính lỗ màng từ $0,1 \div 10 \mu\text{m}$, siêu lọc có kích thước lỗ màng trong khoảng $2 \div 100\text{nm}$, còn trong thẩm thấu ngược lỗ màng có kích thước từ $0,5 \div 2\text{nm}$. Siêu lọc có thể lọc được các phân tử ở kích cỡ nano, cùng với các hiệu ứng hấp phụ, tạo màng thứ cấp, siêu lọc cho phép lọc các phân tử. Trong phương pháp thẩm thấu ngược, màng chỉ cho phép nước đi qua trong khi muối, axit và các phân tử hữu cơ không đi qua do đặt vào dung dịch nước thải cần xử lý một áp suất lớn hơn áp suất thẩm thấu của dung dịch đó. Trong các kỹ thuật màng thì kỹ thuật siêu lọc có thể loại bỏ các chất tan với khối lượng phân tử lớn cỡ $1000 \div 100.000 \text{ g/mol}$. Tuy nhiên nó không lọc được các loại thuốc nhuộm tan và có phân tử lượng thấp. Việc loại bỏ các loại thuốc nhuộm này được thực hiện bằng phương pháp lọc nano và thẩm thấu ngược. Lọc nano đã được chứng minh là có thể tách thuốc nhuộm

hoạt tính có khối lượng phân tử khoảng 400g/mol ra khỏi nước thải.[17]

Tuy với những ưu điểm trên nhưng giá thành của màng, thiết bị lọc cao và năng suất thấp do thuốc nhuộm lắng xuống làm bẩn màng.

1.6.2 Phương pháp sinh học

Cơ sở của phương pháp sinh học là sử dụng các vi sinh vật để phân hủy các hợp chất hữu cơ trong nước thải. Phương pháp sinh học đạt hiệu quả cao trong xử lý nước thải chứa các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học với pH, nhiệt độ, chủng vi sinh thích hợp và không chứa các chất độc làm ức chế vi sinh. Tuy nhiên nước thải nhuộm chứa thuốc nhuộm rất bền vi sinh hầu như không bị phân hủy sinh học. Vì vậy để xử lý nước thải dệt nhuộm cần qua hai bước: tiền xử lý chất hữu cơ khó phân giải sinh học chuyển chúng thành những chất có thể phân hủy sinh học, tiếp theo là dùng phương pháp vi sinh.

Xử lý sinh học có thể là xử lý vi sinh hiếu khí hoặc yếm khí tùy thuộc vào sự có mặt hay không có mặt oxy. Quá trình yếm khí xảy ra sự khử còn quá trình hiếu khí xảy ra sự oxy hóa các chất hữu cơ. Quá trình yếm khí có thể chạy với tải lượng hữu cơ lớn, loại bỏ một lượng lớn các chất hữu cơ đồng thời tạo ra khí sinh học, tiêu tốn ít năng lượng. Lượng bùn thải của quá trình yếm khí rất thấp. Tuy nhiên, hiệu quả khử màu của quá trình này không cao (đối với thuốc nhuộm axit là 80 – 90%, thuốc nhuộm trực tiếp là 81%). Ngược lại, quá trình hiếu khí có hiệu suất cao trên 85% nhưng nó lại tiêu tốn năng lượng cho sục khí và tạo lượng bùn thải lớn.[17]

Có thể sử dụng quá trình vi sinh yếm khí để khử màu thuốc nhuộm azo và các thuốc nhuộm tan khác để tạo thành amin tương ứng. Song các amin tạo ra có tính độc lớn hơn thuốc nhuộm ban đầu tức là có mức độ ô nhiễm cao hơn.

Người ta có thể sử dụng kết hợp hai quá trình trên: yếm khí làm giảm độ màu và xử lý hữu cơ nồng độ cao, tiếp theo là hiếu khí để oxy hóa các amin sinh ra bởi các quá trình trước.

Ngoài ra người ta có thể khử màu thuốc nhuộm bằng việc sử dụng các vi khuẩn, nấm, tảo và nấm men. Cơ chế của quá trình này thường đi từ hấp phụ thuốc nhuộm lên sinh khối tế bào rồi phân giải chất màu bằng hệ enzym.

1.6.3 Phương pháp điện hóa

Phương pháp này đã được ứng dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Phương pháp này dựa trên cơ sở quá trình oxy hóa/ khử xảy ra trên các điện cực. Ở anot, nước và các ion clorua bị oxy hóa dẫn đến sự hình thành O_2 , O_3 , Cl_2 và các gốc là tác nhân oxy hóa các chất hữu cơ trong dung dịch. Quá trình khử điện hóa các hợp chất hữu cơ như thuốc nhuộm, ở catot, kết hợp với phản ứng oxy hóa điện hóa và quá trình tuyển nổi, keo tụ điện hóa dẫn đến hiệu suất xử lý màu và khoáng hóa cao. Phương pháp điện hóa với điện cực nhôm hoặc sắt là công nghệ xử lý hiệu quả độ màu, COD, BOD, TOC, kim loại nặng, chất rắn lơ lửng. Nghiên cứu cho thấy hiệu suất xử lý các loại nước thải từ xưởng nhuộm chứa nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau có khả năng đạt tới 90%. Đây là phương pháp được chứng minh hiệu quả đối với việc xử lý độ màu, COD, BOD, TOC, kim loại nặng, chất rắn lơ lửng của nước thải dệt nhuộm. Tuy nhiên phương pháp điện hóa có giá thành cao do tiêu tốn năng lượng và kim loại làm điện cực.

1.6.4 Phương pháp hóa học

Ưu điểm nổi bật của các phương pháp hóa học so với các phương pháp hóa lý là biến đổi, phân hủy chất ô nhiễm (chất màu) thành các chất dễ phân hủy sinh học hoặc không ô nhiễm chứ không phải chuyển chúng từ pha này sang pha khác. So với phương pháp vi sinh thì tốc độ xử lý chất thải bằng phương pháp hóa học nhanh hơn nhiều.

1.6.4.1 Khử hóa học

Được ứng dụng trong trường hợp nước thải chứa các chất dễ bị khử. Phương pháp khử hóa học hiệu quả với các thuốc nhuộm azo nhờ phân giải liên kết azo tạo thành các amin thơm không màu có khả năng phân giải vi sinh hiếu khí tốt hơn thuốc nhuộm gốc.

Khử hóa học trên cơ sở natri bohidrid, xúc tác bisunfit áp dụng với thuốc nhuộm tan trong nước như thuốc nhuộm trực tiếp, axit, hoạt tính chứa các nhóm azo hoặc các nhóm khử được và thuốc nhuộm phức đồng. Quy trình này có thể khử màu trên 90%.

1.6.4.2 Oxy hóa hóa học

a. Oxy hóa bằng các tác nhân oxy hóa thông thường

Các chất oxy hóa thông thường như clo, clodioxit, natri hipoclorit, kali permanganate, ozon, dicromat, hidropeoxit... có thể được dùng để oxy hóa các chất ô nhiễm nói chung và thuốc nhuộm nói riêng. Quá trình oxy hóa tiêu tốn một lượng lớn tác nhân oxy hóa, do đó, quá trình oxy hóa hóa học chỉ được sử dụng trong trường hợp khi chất ô nhiễm không thể loại bỏ bằng các phương pháp khác. Khả năng oxy hóa được xác định bởi thế oxy hóa:

Bảng 1.3: Thế oxy hóa của một số cặp oxy hóa/ khử

Cặp oxy hóa/khử	O_3/O_2^-	OH^*/O_2^-	$Cl_2/2Cl^-$	H_2O_2/H_2O	$KMnO_4/Mn^{2+}$
Thế oxy hóa (V)	2,07	2,8	0,94	0,68	0,59

- Clo hóa được đánh giá cao về hiệu quả xử lý màu nhưng khi sử dụng ở nồng độ cao để khử màu sẽ để lại dư lượng clo lớn trong nước thải. Nó có thể khử màu nhanh thuốc nhuộm axit và thuốc nhuộm hoạt tính. Với thuốc nhuộm phân tán và thuốc nhuộm trực tiếp thì ngay ở nồng độ clo cao cũng không thu được hiệu quả đáng kể. Nhìn chung, clo không được ưa thích trong xử lý màu nước thải vì sinh ra các hợp chất cơ clo gây ung thư và độc hại với môi trường.

- Ozon là chất oxy hóa mạnh và có thể oxy hóa thuốc nhuộm trong nước thải mà không sinh ra các hợp chất hữu cơ thứ cấp độc hại. $pH < 5$, ozon tồn tại ở dạng O_3 và oxy hóa chọn lọc nối đôi trong thuốc nhuộm. $pH > 8$, ozon phân hủy tạo gốc tự do OH^* phản ứng không chọn lọc với các chất hữu cơ (theo cơ chế của quá trình oxy hóa tiên tiến). Ozon có hiệu quả nhất trong loại bỏ thuốc nhuộm hoạt tính. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này nằm ở giá thành cao và thời gian tồn tại của ozon ngắn, chi phí cho thiết bị tạo ozon cao.

- $KMnO_4$, H_2O_2 là chất oxy hóa có thể oxy hóa chưa đủ cao để phân hủy các thuốc nhuộm. Hơn nữa, chi phí hóa chất nếu sử dụng hai chất oxy hóa này là khá lớn.

b. Oxy hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Processes - AOPs)

Các quá trình oxi hóa tiên tiến dựa trên sự tạo thành các gốc tự do hoạt động như OH[•], gốc tự do này đóng vai trò một tác nhân oxi hóa không chọn lọc. Trong các quá trình này, sự khoáng hóa hoàn toàn thu được ở điều kiện nhiệt độ áp suất bình thường.

Các quá trình oxi hóa tiên tiến phân biệt nhau ở cách thức tạo ra gốc tự do. Gốc tự do có thể được tạo ra bằng nhiều cách: chiếu tia UV, sự phân ly của H₂O₂ (có xúc tác), O₃.

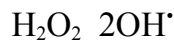
- Các quá trình quang hóa

Gốc tự do được tạo thành dưới tác dụng của bức xạ tử ngoại:

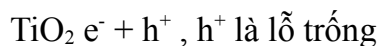
- Quang hóa không xúc tác: bức xạ tử ngoại năng lượng cao được hấp thụ bởi các phân tử, đưa phân tử chất hấp thụ lên trạng thái kích thích. Ở trạng thái này khả năng phản ứng của nó là rất lớn, nó phân hủy cho các chất ít độc hơn hoặc khơi mào phản ứng dây chuyền phân hủy các chất hữu cơ trong hệ. Phản ứng tạo thành gốc OH[•]:



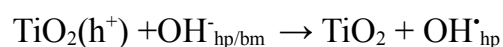
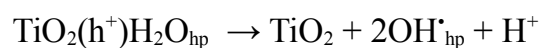
- Quá trình quang phân UV/ H₂O₂: sử dụng bức xạ tử ngoại để phân ly liên kết trong H₂O₂ tạo ra gốc OH[•]. Cơ chế quang phân trong trường hợp này là sự bẻ gãy liên kết O - O do hấp thụ bức xạ tử ngoại, hình thành hai gốc OH[•]:

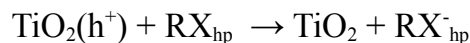


- Quá trình xúc tác quang hóa: xúc tác thường là chất bán dẫn như TiO₂ dạng anatase. Chất bán dẫn hấp thụ năng lượng ánh sáng phù hợp với khoảng cách năng lượng giữa hai vùng dẫn - không dẫn tạo ra cặp e⁻ - lỗ trống.



Cặp e⁻ - lỗ trống đóng vai trò hệ oxi hóa – khử trên bề mặt chất bán dẫn, thực hiện phản ứng oxi hóa khử phân hủy các chất hữu cơ. Thêm vào đó OH[•] cũng được sinh ra trong quá trình này, do đó chất hữu cơ không chỉ bị phân hủy bởi phản ứng oxi hóa khử mà còn bởi phản ứng với gốc tự do OH[•]:





- Ozon hóa

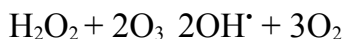
Ozon hóa được xem là một trong những quá trình oxi hóa tiên tiến ở pH kiềm do các chất hữu cơ bị oxi hóa bởi gốc tự do hoạt động được tạo ra trong quá trình phân hủy ozon. Thực ra trong mỗi quá trình ozon hóa, chất hữu cơ bị oxi hóa một phần do phản ứng của các gốc tự do, một phần là sự ozon hóa trực tiếp chất hữu cơ. Bởi lẽ, ozon là chất oxi hóa mạnh hơn oxy, và về mặt lý thuyết, không có hợp chất hữu cơ nào không bị oxi hóa bởi ozon. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là khó khăn trong việc thu được ozon và sự nhạy cảm pH của quá trình [Ullmann, 1995]. Hiện nay, ozon hóa được sử dụng ở công đoạn làm trắng trong sản xuất giấy.

Các quá trình ozon hóa gồm có:

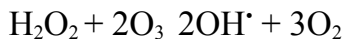
- Quá trình UV/O₃: quá trình ozon hóa được hỗ trợ bằng việc chiếu ánh sáng tử ngoại để tăng hiệu quả tạo OH[•] hay tạo 2OH[•] với nồng độ cao hơn.



- Quá trình H₂O₂/O₃: phản ứng giữa O₃ và H₂O₂ tăng sự tạo thành gốc OH[•]. Trong trường hợp này, ngoài gốc OH[•] còn có gốc HO₂[•] (tạo ra từ H₂O₂). Vì vậy phản ứng oxi hóa chất hữu cơ đạt hiệu quả cao hơn.



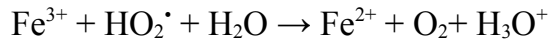
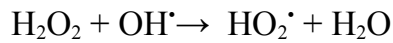
- Quá trình H₂O₂/UV/O₃: là sự kết hợp của các quá trình UV/O₃, H₂O₂/O₃, UV/H₂O₂ để thu được hệ bậc 3. Đây là quá trình hiệu quả nhất trong xử lý nước thải ô nhiễm nặng và cho phép giảm TOC, khoáng hóa hoàn toàn chất ô nhiễm. Cơ chế tạo gốc tự do được chỉ ra trong phản ứng:



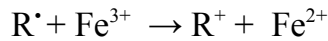
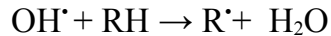
- Các hệ Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) và hệ kiểu Fenton (H₂O₂/Fe³⁺):

Là các hệ phản ứng trong đó gốc tự do OH[•] được tạo ra do sự phân ly của H₂O₂ xúc tác bởi Fe²⁺, Fe³⁺:

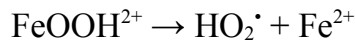
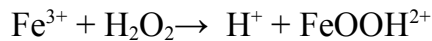




Gốc OH^\cdot sinh ra tấn công các hợp chất hữu cơ:



Ở pH thấp sẽ diễn ra phản ứng tái tạo Fe^{2+} , khi đó Fe^{2+} đóng vai trò xúc tác thật sự cho phản ứng phân hủy H_2O_2 :



Ngoài ra còn có các hệ trên cơ sở hệ Fenton có sử dụng thêm UV hoặc oxalat để tăng cường phản ứng oxi hóa các hợp chất hữu cơ, hệ quang Fenton tái tạo xúc tác nhờ bức xạ tử ngoại: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\cdot$.

Phản ứng Fenton được phát hiện từ 1894 nhưng cho đến gần đây mới được quan tâm như một phương pháp khá hiệu quả để xử lý ô nhiễm chất hữu cơ. Hệ Fenton có khả năng xử lý thuốc nhuộm tan (hoạt tính, axit, trực tiếp), thuốc nhuộm không tan (hoàn nguyên, phân tán) ngay cả khi nước thải có nồng độ màu cao. Sự oxi hóa cũng làm giảm COD của nước thải đồng thời tăng khả năng phân hủy sinh học của các sản phẩm sau phản ứng. So sánh với các quá trình oxi hóa - khử xử lý thuốc nhuộm như điện hóa, ozon, hypclorit thì Fenton đạt được hiệu quả xử lý tốt nhất. Nhược điểm của phương pháp này là sản sinh lượng bùn thải lớn từ quá trình keo tụ của chất phản ứng với thuốc nhuộm. Hơn nữa, do hệ Fenton thực hiện ở pH axit cỡ 2,5÷4 nên sau phản ứng tồn hóa chất để trung hòa lại nước thải đã xử lý.

1.6.4.3 Phương pháp oxy hóa pha lỏng (WO)

Oxi hóa pha lỏng là quá trình oxi hóa bởi các gốc tự do xảy ra khi một dung dịch chứa các chất hữu cơ (hoặc vô cơ) được khuấy trộn tốt với khí oxy hoặc tác nhân oxi hóa khác ở nhiệt độ khoảng 150°C đến 325°C. Áp suất 20 ÷ 210 at được đặt vào hệ để tăng cường phản ứng và kiểm soát sự bay hơi.

Quá trình oxi hóa pha lỏng thích hợp để xử lý nước thải chứa chất ô nhiễm nồng độ cao nhưng là loãng đối với các phương pháp thiêu đốt và bền với sự oxi hóa hóa học thông thường hoặc bền với phân giải vi sinh.

Phương pháp này thu được kết quả xử lý tốt nếu như các điều kiện nhiệt độ, áp suất được tối ưu hóa. Tuy nhiên đây là phương pháp có chi phí khá cao nếu thực hiện ở nhiệt độ, áp suất cao (chi phí thiết bị, năng lượng,...). Vì vậy, tùy thuộc vào yêu cầu xử lý mà cân đối giữa mức độ oxi hóa cần thiết và chi phí xử lý.

Oxi hóa pha lỏng ướt tới hạn (Wet oxidation – WO) được thực hiện ở điều kiện trước điểm tới hạn của nước ($T < 375^{\circ}\text{C}$, $P < 22,1\text{MPa}$). WO có thể thực hiện với chất oxi hóa là H_2O_2 (wet peroxide oxidation - WPO) hoặc oxy không khí (wet air oxidation - WAO). Việc sử dụng oxy không khí làm chất oxi hóa làm cho chi phí của phương pháp WAO thấp hơn nhiều so với phương pháp WPO.

Oxi hóa pha lỏng siêu tới hạn (Supercritical wet oxidation - SCWO) được thực hiện ở điều kiện trên điểm tới hạn của nước ($T < 375^{\circ}\text{C}$, $P < 22,1\text{MPa}$). Phương pháp này có chi phí về năng lượng cao hơn các phương pháp WO.

Phương pháp WO sử dụng xúc tác nhằm hạ nhiệt độ và áp suất của quá trình oxi hóa pha lỏng được gọi là catalysis wet oxidation (CWO).

Dưới đây là bảng so sánh các đặc điểm chính của 3 quá trình oxi hóa pha lỏng quan trọng để thấy rõ được sự khác nhau giữa chúng:

Bảng 1.4: Đặc điểm chính của các quá trình oxi hóa pha lỏng quan trọng

Đặc điểm	WO	SCWO	CWO
Nhiệt độ ($^{\circ}\text{C}$)	200-325	370-570	130-250
Áp suất (bar)*	20-210	220-270	20-50
Thời gian lưu (phút)	10-90	1-10	10-60
Chuyển hóa (%)	80-99	99-99,999	90-98
Sản phẩm	CO_2 , H_2O , N_2 , các muối và axit hữu cơ	CO_2 , H_2O , N_2	CO_2 , H_2O , N_2

*1bar = 101,3kPa ~ 1at

Từ các số liệu trong bảng trên ta thấy: WO và SCWO được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất rất cao dẫn đến chi phí thiết bị và vận hành cao. Với việc sử dụng xúc tác cho quá trình WO, nhiệt độ, áp suất và thời gian lưu đều giảm đáng kể mà vẫn thu được kết quả như WO truyền thống.

Quá trình CWO mới được nghiên cứu chưa nhiều, bảng 1.5 tóm lược một số xúc tác cho quá trình này.

Bảng 1.5: Xúc tác cho quá trình CWO

Tác giả	Xúc tác	Tác nhân oxy hóa	Chất ô nhiễm chính
Wu et al., 2000	Đồng/MCM-41	Oxy	Phenol
Hocêvar et al., 2000	CuO-CeO ₂	Oxy	Phenol
Hamoudi et al., 2000	Pt _x Ag _{1-x} MnO ₂ /CeO ₂	Oxy	Phenol
Hussain et al., 2001	K-Mn-Ce-O	Oxy	Các hợp chất chứa nhóm chức CHO
Xiao et al., 2000	Cu ₂ (OH)PO ₄	H ₂ O ₂	Hợp chất thơm
Batygina et al., 2000	Ru	Không khí	Chất hữu cơ
Smith & Diehl, 1960	Không xúc tác	HClO ₃ và HIO ₃	Xenlulo, đường ...
Weichgrebe & Vogelpohl, 1994	Không xúc tác	H ₂ O ₂ và Ozon	Chất hữu cơ
Fajerweg et al., 1997	Fe-ZSM-5	H ₂ O ₂	Phenol

Ưu điểm của phương pháp oxy hóa pha lỏng là nó không tạo ra những sản phẩm thứ cấp gây độc như các hợp chất SO_x, NO_x, furan...

Phản ứng oxy hóa pha lỏng không thường được sử dụng như một phương pháp độc lập trong xử lý các chất ô nhiễm bởi lẽ nó thường không oxy hóa chất hữu cơ đến sản phẩm cuối cùng là CO₂ và H₂O mà nó thường được dùng kết hợp với các phương pháp khác. Trong sự kết hợp đó, oxy hóa pha lỏng oxy hóa không hoàn toàn chất ô nhiễm, chuyển nó về dạng dễ phân giải sinh học hơn để đưa vào xử lý vi sinh. Sự kết hợp này vừa khắc phục được khó khăn của phương pháp vi sinh trong xử lý chất ô nhiễm khó/không phân hủy sinh học, vừa giảm chi phí xử lý. Không chỉ được sử dụng như một

phương pháp tiền xử lý các chất hữu cơ độc, bền mà oxi hóa pha lỏng còn có ứng dụng trong tái sinh than hoạt tính mà làm giảm rất ít hoạt tính của than. Trong một số trường hợp, phương pháp này còn được dùng để xử lý chất ô nhiễm nồng độ rất cao sau quá trình lọc màng. Những ứng dụng của oxi hóa pha lỏng đều có một điểm chung là oxi hóa không hoàn toàn chất ô nhiễm bền, nồng độ cao.

Với những ưu điểm về khả năng xử lý các chất hữu cơ bền hoặc độc, phương pháp CWAO được chúng tôi lựa chọn nghiên cứu như một phương pháp tiềm năng trong xử lý nước thải chứa nồng độ cao chất hữu cơ khó phân hủy sinh học nói chung và nước thải dệt nhuộm chứa thuốc nhuộm hoạt tính nói riêng.