

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Bùi Minh Tiến

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Văn Dững

HẢI PHÒNG - 2012

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**NGHIÊN CỨU HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PHỨC
Co²⁺ - AXIT CITRIC VÀ GẮN PHỨC TRÊN NỀN
POLIME HỮU CƠ ĐỂ XÚC TÁC CHO PHẢN ỨNG
OXY HÓA CHẤT MÀU CỦA NƯỚC THẢI
DỆT NHUỘM BẰNG H₂O₂**

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Bùi Minh Tiến

Giảng viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Văn Dương

HẢI PHÒNG - 2012

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Bùi Minh Tiến

Mã SV: 120827

Lớp: MT1202

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của phức Co^{2+} - Axit citric và gắn phức xúc tác trên nền polime hữu cơ để xúc tác cho phản ứng oxy hóa chất màu của nước thải dệt nhuộm bằng H_2O_2 ”

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên:

Học hàm, học vị:

Cơ quan công tác:

Nội dung hướng dẫn:

.....

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Người hướng dẫn

Bùi Minh Tiến

TS. Nguyễn Văn Dường

Hải Phòng, ngày tháng năm 2012

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS. NGUYỄN Trần Hữu Nghị

PHÂN NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....

.....

.....

.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi cả số và chữ):

.....

.....

.....

Hải Phòng, ngày 6 tháng 12 năm 2012

Cán bộ hướng dẫn

(họ tên và chữ ký)

TS. Nguyễn Văn Dương

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Văn Dương đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình em thực hiện đề tài khóa luận này.

Em cũng gửi lời cảm ơn tới tất cả các thầy cô trong khoa Kỹ thuật môi trường và toàn thể các thầy cô đã dạy em trong suốt khóa học tại trường ĐHDL Hải Phòng.

Và em cũng xin được gửi lời cảm ơn tới bạn bè và gia đình đã động viên và tạo điều kiện giúp đỡ em trong việc hoàn thành khóa luận này.

Do hạn chế về thời gian cũng như trình độ hiểu biết nên đề tài nghiên cứu này không tránh khỏi thiếu sót. Em rất mong nhận được sự chỉ bảo, đóng góp của các thầy, các cô để bản báo cáo được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, tháng 12 năm 2012

Sinh viên

Bùi Minh Tiến

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN	4
1.1. Tổng quan về ngành dệt nhuộm và ô nhiễm môi trường	4
1.2. Hiện trạng ô nhiễm môi trường ngành dệt nhuộm	4
1.3. Các loại hoá chất sử dụng trong sản xuất dệt nhuộm	7
1.3.1. Các loại thuốc nhuộm [8]	7
1.3.2. Các loại hoá chất khác sử dụng trong công nghệ dệt nhuộm	11
1.4. Vấn đề ô nhiễm môi trường của ngành công nghiệp dệt nhuộm	12
1.5. Một số phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm [1], [9]	14
1.5.1. Phương pháp trung hoà, điều chỉnh pH	14
1.5.2. Phương pháp hấp phụ	15
1.5.3. Phương pháp màng	15
1.5.4. Phương pháp sinh học	15
1.5.5. Phương pháp đông keo tụ	16
1.5.6. Phương pháp dùng các chất oxy hoá mạnh [5]	16
1.5.7. Phương pháp oxy hoá nâng cao - hệ Fenton [5, 10, 11,12, 16, 14, 15, 16]	18
1.6. Những ưu việt của xúc tác đồng thể bằng phức chất của các ion kim loại chuyển tiếp [2, 3, 4]	22
1.6.1. Vai trò của sự tạo phức chất trong xúc tác	22
1.7. Tổng quan về chitin và chitosan [17]	24
1.7.1. Cấu tạo của chitin và chitosan.	26
1.7.2. Công nghệ sản xuất	26
1.7.3. Ứng dụng của chitin và chitosan	27
1.8. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN24:2009)	27
1.8.1. Phạm vi áp dụng	27
1.8.2. Giá trị giới hạn	27
CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM	30
2.1. Đối tượng và mục đích nghiên cứu	30
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	30
2.1.2. Mục đích nghiên cứu	30
2.2. Dụng cụ và hóa chất	30
2.2.1. Dụng cụ	30
2.2.2. Hóa chất.....	30
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	31
3.1. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức $Co^{2+} - H_4L$ vào pH	31

3.2. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức Co^{2+} - H_4L vào nồng độ Co^{2+}	33
3.3. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức Co^{2+} - H_4L vào nồng độ H_2O_2	34
3.4. Chiết tách chitin từ vỏ tôm và điều chế chitosan	35
3.4.1. Quá trình chiết tách chitin từ vỏ tôm	35
3.4.2. Điều chế chitosan	37
3.5. Gắn xúc tác phức trên nền chitin	37
3.6. Gắn xúc tác phức trên nền chitosan	39
3.7. Đánh giá hoạt tính xúc tác của phức thông qua độ giảm COD	42
KẾT LUẬN	44
TÀI LIỆU THAM KHẢO	45

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Phân màu không gắn vào sợi vải của các thuốc nhuộm	10
Bảng 1.2. Các chất gây ô nhiễm và đặc tính của nước thải ngành dệt nhuộm [1]	13
Bảng 1.3. Một vài thông số về nước thải của một số xí nghiệp dệt nhuộm ở Việt Nam [6]	14
Bảng 1.4. Khả năng oxy hoá của một số tác nhân oxy hoá	20
Bảng 1.5. Hằng số tốc độ phản ứng ($M^{-1}s^{-1}$) của gốc hydroxyl ($\bullet OH$) so với Ozon	21
Bảng 1.6. Một số chất ô nhiễm trong nước và nước thải có thể xử lý bằng các quá trình oxy hoá nâng cao	21
Bảng 1.7. Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp	28
Bảng 3.1. Sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm theo pH	31
Bảng 3.2. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ Co^{2+}	33
Bảng 3.3. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ H_2O_2	34
Bảng 3.4. Hoạt tính xúc tác của phức sau 6 lần tái sử dụng	38
Bảng 3.5. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng	38
<i>Bảng 3.6. Hoạt tính xúc tác của phức sau 6 lần tái sử dụng</i>	<i>40</i>
<i>Bảng 3.7. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng</i>	<i>40</i>
<i>Bảng 3.8. Hoạt tính xúc tác của phức sau 6 lần tái sử dụng</i>	<i>41</i>
<i>Bảng 3.9. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng</i>	<i>41</i>

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Quy trình công nghệ dệt nhuộm.....	5
Hình 1.2. Liên kết Phức chất giữa Pt^{2+} và C_2H_4 .	24
Hình 1.3. Cấu trúc hóa học của Chitin	26
Hình 3.1. Sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm theo pH.....	32
Hình 3.2. Sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm theo pH.....	33
Hình 3.3. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ Co^{2+}	34
Hình 3.4. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ H_2O_2	35
Hình 3.5. Quá trình khử khoáng.....	36
Hình 3.6. Quá trình khử protein	37
Hình 3.7. Chitin thô.....	37
Hình 3.8. Quá trình đun chitin trong NaOH 40%	37
Hình 3.9. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng.....	39
Hình 3.10. Hoạt tính xúc tác của phức sau khi gắn lên chitin	39
Hình 3.11. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng.....	40
Hình 3.12. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng.....	42
Hình 3.13. Hoạt tính xúc tác của phức sau khi gắn lên chitosan	42

MỞ ĐẦU

Môi trường có vai trò đặc biệt đối với sự sống của con người. Con người sống tồn tại và phát triển được là nhờ có bầu không khí, nguồn nước, môi trường đất và cảnh quan trong sạch, không bị ô nhiễm. Nếu môi trường bị ô nhiễm thì sức khỏe, sự sống của con người trong môi trường đó tất yếu cũng bị huỷ hoại.

Những năm gần đây, sự phát triển mạnh mẽ của các hoạt động công nghiệp và tiểu thủ công nghiệp Việt Nam đã thúc đẩy sự phát triển nền kinh tế đất nước. Sự hoạt động của hơn 500.000 nhà máy và hơn 1.000 bãi rác đô thị của Việt Nam, hàng ngày thải ra môi trường một lượng nước thải rất lớn. Trong đó, ngành công nghiệp dệt may cũng có tác động tiêu cực đến môi trường nhất là công đoạn nấu, tẩy và nhuộm. Đặc biệt nước thải công đoạn nhuộm còn chứa các chất hữu cơ khó phân hủy và các nhóm chức mang màu có cấu trúc bền vững. Vì vậy, dư lượng của chúng trong nước thải gây ô nhiễm trầm trọng đến môi trường, ảnh hưởng đến động thực vật thủy sinh và là tác nhân gây ung thư cho con người và động vật.

Trước sức ép về môi trường ngày càng lớn, các cơ sở sản xuất dệt nhuộm, sản xuất sơn,...không những phải sản xuất phù hợp với tiêu chuẩn môi trường Việt Nam mới ban hành mà còn phấn đấu đạt tiêu chuẩn về quản lý chất lượng môi trường ISO 14000 để đảm bảo xuất khẩu và cạnh tranh trên thương trường quốc tế, đặc biệt trong bối cảnh Việt Nam đã ra nhập WTO. Vì vậy, vấn đề xử lý nước thải tại các cơ sở sản xuất công nghiệp và tiểu thủ công nghiệp đang rất được quan tâm.

Để xử lý nước thải dệt nhuộm người ta áp dụng các kỹ thuật xử lý khác nhau như quá trình sinh học hiếu khí và yếm khí, quá trình hóa lý: keo tụ, đông tụ, lắng, lọc,...Tuy nhiên, đối với nước thải dệt nhuộm khi áp dụng các phương pháp trên thường không có hiệu quả cao, nước thải sau xử lý thường không đảm bảo tiêu chuẩn thải.

Một trong những nguyên nhân chính làm ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý là sự có mặt của các chất ô nhiễm chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải. Đây là một vấn đề rất nghiêm trọng tại Việt Nam. Giải pháp được mong đợi trong tương lai khoảng 20 - 30 năm nữa là các chất ô nhiễm khó phân hủy sẽ được cấm sử dụng trong hoạt động sản xuất. Tuy nhiên, giải pháp trước mắt trong

vòng 10 - 15 năm nữa là chất hữu cơ khó phân hủy phải được loại bỏ ra khỏi nước thải.

Trong các nhà máy dệt nhuộm rất nhiều nhà máy người ta đã áp dụng các kỹ thuật xử lý khác nhau như quá trình sinh học hiếu khí và yếm khí, quá trình hóa lý: keo tụ, đông tụ, lắng, lọc, quá trình hóa học [1]: sử dụng các tác nhân oxy hóa mạnh, khử mạnh... Nhưng với đặc tính của nước thải dệt nhuộm là chứa một lượng rất lớn các chất hữu cơ bền, độc hại và khó phân hủy có mặt trong thuốc nhuộm nên việc sử dụng các biện pháp xử lý trên thường có hiệu quả thấp hoặc rất tốn kém, nước thải sau xử lý không đảm bảo tiêu chuẩn thải.

Ngày nay phương pháp oxy hóa nâng cao (AOPs- Advanced Oxidation Processes) được biết đến như một phương pháp hữu hiệu nhất để xử lý các chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy. Nguyên nhân chính là do phương pháp này đã tạo ra một lượng lớn các chất trung gian có hoạt tính rất cao, trong đó quan trọng nhất là gốc hydroxyl (OH^\bullet) có khả năng oxy hóa hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy. Trong AOPs thì quá trình Fenton và các quá trình kiểu Fenton (Fenton- like processes) được biết đến là phương pháp mang lại hiệu quả cao đối với quá trình làm sạch nước và nước thải [5]. Trong phương pháp này tổ hợp H_2O_2 và muối sắt Fe^{+2} được sử dụng làm tác nhân oxy hóa rất hiệu quả cho nhiều đối tượng các hợp chất hữu cơ và được mang tên tác nhân Fenton. Quá trình Fenton có ưu việt ở chỗ H_2O_2 và muối sắt tương đối rẻ và có sẵn, đồng thời không độc hại và dễ vận chuyển, dễ sử dụng trong khi hiệu quả oxy hóa lại cao hơn rất nhiều so với các phương pháp khác. Áp dụng quá trình Fenton để xử lý nước thải có thể dẫn đến khoáng hóa hoàn toàn các chất hữu cơ thành CO_2 , H_2O và các ion vô cơ. Vì vậy, quá trình Fenton thường được sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm, thuốc trừ sâu, nước rỉ rác ở bãi chôn lấp. Tuy vậy nhưng quá trình Fenton thuần túy chỉ gồm Fe^{2+} và H_2O_2 lại tồn tại nhược điểm: Chỉ sử dụng được trong vùng pH thấp (3 ÷ 4), nồng độ Fe^{2+} và H_2O_2 tương đối cao và không thích hợp với loại nước thải có tính kiềm.

Ngày nay đã có một số phương pháp nhằm cải tiến hệ Fenton cổ điển cho phù hợp với từng loại đối tượng nước thải khác nhau như: quá trình catazone,

peroxone... Một trong các phương pháp được coi là sự lựa chọn đơn giản và hiệu quả đó là việc đưa ion kim loại M^{Z+} vào dạng phức chất đồng thể bằng cách phối hợp với một ligand thích hợp mô hình hóa xúc tác men, lúc này quá trình oxy hóa có thể diễn ra ở pH cao hơn và nồng độ của M^{n+} cũng như H_2O_2 nhỏ hơn.

Tuy vậy nhưng nhược điểm lớn nhất của chất xúc tác đồng thể nói chung cũng như phức xúc tác đồng thể nói riêng chính là khả năng tách chất xúc tác ra khỏi hỗn hợp sản phẩm, thông thường sau mỗi mẻ xử lý thì chất xúc tác được thải ra ngoài môi trường vừa tốn kém, lại vừa có thể gây ô nhiễm thứ cấp.

Với mong muốn tìm ra một loại vật liệu polime ở dạng rắn thích hợp có thể gắn chất xúc tác phức trên đó, tức là thực hiện quá trình dị thể hóa đồng thể và như vậy sẽ thu lại được chất xúc tác sau xử lý, em đã lựa chọn nghiên cứu đề tài khóa luận tốt nghiệp là: “*Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của phức Co^{2+} - Axit citric và gắn phức xúc tác trên nền polime hữu cơ để xúc tác cho phản ứng oxy hóa chất màu của nước thải dệt nhuộm bằng H_2O_2* ”.

Nhiệm vụ của đề tài:

- Tìm hiểu quy trình dệt nhuộm, các chất thải phát sinh trong quá trình dệt nhuộm và các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm.
- Tìm các điều kiện tối ưu của quá trình xúc tác oxy hóa chất màu của nước thải dệt nhuộm bằng H_2O_2 như: pH, Nồng độ Co^{2+} , H_4L , H_2O_2 .
- Nghiên cứu quá trình chiết tách chitin từ vỏ tôm và tổng hợp chitosan từ chitin.
- Nghiên cứu quá trình gắn xúc tác phức Co^{2+} - H_4L lên chitin và chitosan và thử lại hoạt tính xúc tác của phức sau khi gắn cũng như độ bền của tổ hợp dị thể tạo thành sau nhiều lần xúc tác.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về ngành dệt nhuộm và ô nhiễm môi trường

Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành lâu đời nhất vì nó gắn liền với nhu cầu cơ bản của con người về may mặc. Sản phẩm của ngành ngày càng tăng cùng với gia tăng về chất lượng sản phẩm, đa dạng về màu sắc, mẫu mã của sản phẩm.

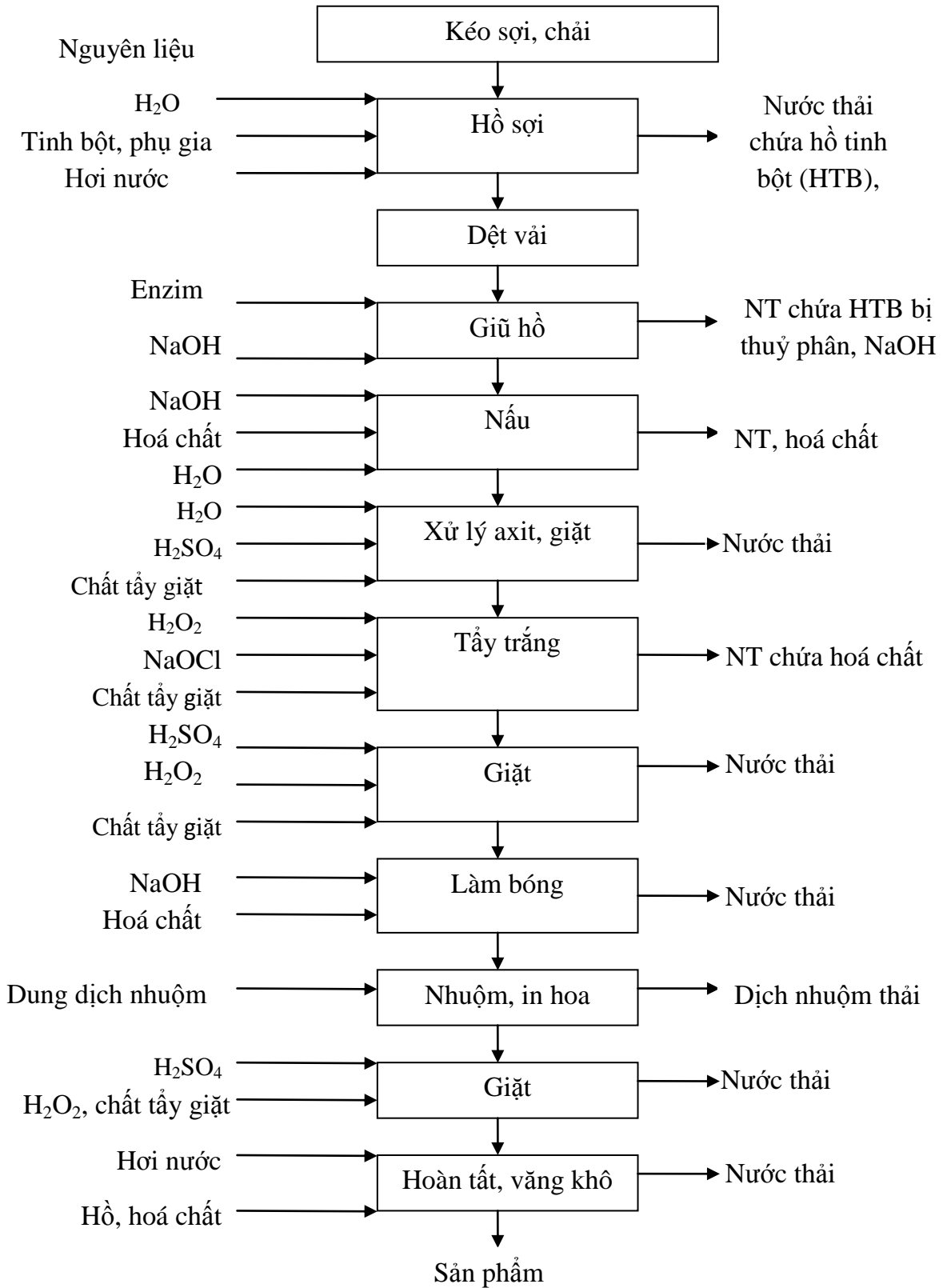
Ngày nay, ở các nước tiên tiến, các sản phẩm dệt may chủ yếu được nhập khẩu từ các nước đang và chậm phát triển. Với các quốc gia đang phát triển do nguyên vật liệu và nhân công rẻ nên ngành dệt nhuộm là ngành có khả năng đem lại lợi nhuận lớn từ xuất khẩu các sản phẩm dệt may. Đó là những yếu tố khách quan thuận lợi giúp cho công nghiệp dệt nhuộm ở các nước có điều kiện cạnh tranh trên thị trường quốc tế. Tuy nhiên, do điều kiện lịch sử và hoàn cảnh kinh tế, các cơ sở của ngành dệt nhuộm sử dụng các thiết bị và dây chuyền công nghệ với mức độ hiện đại khác nhau. Các cơ sở mới xây dựng đã lựa chọn những dây chuyền công nghệ hiện đại với những thiết bị có độ tự động cao và độ chính xác cao, trong khi đó nhiều cơ sở khác vẫn tiếp tục sử dụng các thiết bị cũ kỹ, lạc hậu, gây ảnh hưởng tới điều kiện làm việc và chất lượng sản phẩm cũng như môi trường.

Ở Việt Nam, công nghiệp dệt may đang trên đà phát triển mạnh và đem lại nhiều lợi nhuận trong thu nhập kinh tế. Tuy nhiên, do tính chất đặc thù nên ngành công nghiệp dệt may luôn là một trong những ngành có mức độ ô nhiễm môi trường trầm trọng, đặc biệt là ô nhiễm nước thải. Cho dù cải tiến trang thiết bị hiện đại, các hóa chất nhuộm được thay đổi và cải tiến, nguyên nhân ô nhiễm cơ bản không thể thay đổi được đó là ngành dệt may sử dụng các hóa chất mang màu làm nguyên liệu chính trong công đoạn nhuộm và hàng loạt các hóa chất khác. Cải tiến trang thiết bị cũng đem lại những giảm thiểu ô nhiễm môi trường đáng kể. Cho đến nay, toàn ngành dệt may của Việt Nam đã đổi mới thiết bị đạt 7% [6].

1.2. Hiện trạng ô nhiễm môi trường ngành dệt nhuộm

Tùy từng đặc thù công nghệ và sản phẩm của mỗi cơ sở sản xuất khác nhau mà quy trình sản xuất áp dụng có thể thay đổi cho phù hợp. Dây chuyền

công nghệ sản xuất dệt nhuộm tổng quát được thể hiện trong hình 1.1, bao gồm các bước sau:



Hình 1.1. Quy trình công nghệ dệt nhuộm

Nguyên liệu chủ yếu là sợi bông, sợi nhân tạo để sản xuất ra loại vải cotton và vải pha. Ngoài ra còn sử dụng các nguyên vật liệu như lông thú, sợi đay, gai, tơ tằm để sản xuất các mặt hàng tương ứng.

Thông thường công nghệ dệt nhuộm gồm có 3 quá trình cơ bản [6]:

- Công đoạn kéo sợi.
- Công đoạn dệt vải và xử lý.
- Công đoạn nhuộm và hoàn thiện vải.

- Nguyên liệu: thường dùng sợi bông thô có kích thước khác nhau thường có chứa các tạp chất tự nhiên như bụi đất, hạt cỏ rác. Ngoài ra còn sử dụng các nguyên liệu như lông thú, đay gai, tơ tằm ...

- Chải: các sợi bông được chải song song và tạo thành các sợi thô xoắn trên máy chải.

- Kéo sợi: kéo sợi để giảm kích thước và tăng độ bền sợi.

- Hồ sợi: với sợi bông, thường sử dụng hồ tinh bột và tinh bột biến tính, đối với sợi nhân tạo, thường sử dụng PVA (Polyvinylancol), polyacrylat. Mục đích của quá trình này là tạo màng hồ bao quanh sợi, tăng độ bền, độ bôi trơn và độ bông của sợi để tiến hành dệt.

- Dệt vải: kết hợp các sợi ngang và sợi dọc để hình thành các tấm vải.

- Giữ hồ: sử dụng xút hoặc enzyme amilaza để tách các phần hồ còn lại trên tấm vải.

- Nấu vải: là quá trình nấu vải ở áp suất, nhiệt độ cao (2 - 3at, 120 - 130⁰C) trong dung dịch hỗn hợp gồm NaOH, Na₂CO₃, chất phụ trợ để tách loại phần hồ còn bám lại trên sợi và các tạp chất thiên nhiên có trong sợi (như pectin, hợp chất chứa nitơ, axit hữu cơ, dầu, sáp...) đồng thời làm tăng độ mao dẫn, độ ngấm của vải và tăng khả năng bắt màu thuốc nhuộm của vải. Vì thế, nước thải từ quá trình nấu có độ kiềm cao, chứa dầu mỡ, chất tẩy rửa, và một lượng lớn hồ tinh bột.

- Tẩy trắng: làm cho vải sạch màu, sạch các vết dầu mỡ và làm cho vải đạt độ trắng đúng theo yêu cầu đặt ra. Chất tẩy trắng thường dùng NaClO , NaClO_2 , H_2O_2 cùng các hoá chất phụ trợ khác để tạo môi trường.

Nếu sử dụng H_2O_2 tuy giá thành sản phẩm cao hơn nhưng không ảnh hưởng đến môi trường sinh thái. Nước thải chủ yếu chứa kiềm dư và các chất hoạt động bề mặt.

Nếu sử dụng các chất tẩy chứa Clo: giá thành thấp hơn nhưng tạo ra hàm lượng AOX (hợp chất halogen hữu cơ dễ hấp phụ) trong nước thải. Các chất này khả năng gây ung thư và ảnh hưởng đến môi trường sinh thái.

- Nhuộm vải: đây là công đoạn phức tạp, sử dụng nhiều loại thuốc nhuộm và hóa chất để tạo màu sắc khác nhau cho vải. Thuốc nhuộm có nhiều loại như: trực tiếp, hoàn nguyên, lưu huỳnh, hoạt tính... tồn tại ở dạng tan hay phân tán trong dung dịch. Tỷ lệ màu của thuốc nhuộm gắn vào sợi từ 50 - 98%, phần còn lại đi vào trong nước thải.

- In hoa: để tạo vân hoa, có 1 hay nhiều màu trên vải. Các loại thuốc in hoa ở dạng hoà tan hay dung môi chất màu. Các thuốc in hoa là chất màu, hoạt tính, hoàn nguyên azo không tan và Indigozol. Hồ in hoa là hồ tinh bột dextrin, natrialginate, hồ nhũ tương tổng hợp.

- Văng khô, hoàn tất: mục đích ổn định kích thước của vải chống nhàu và ổn định nhiệt. Trong đó sử dụng một số hoá chất chống nhàu, chất làm mềm và các hoá chất như metyllic, axit axetic, fomandehit.

1.3. Các loại hoá chất sử dụng trong sản xuất dệt nhuộm

1.3.1. Các loại thuốc nhuộm [8]

Để sản xuất các mặt hàng vải màu và in hoa trong công nghiệp dệt nhuộm người ta phải sử dụng nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau. Thuốc nhuộm chủ yếu là các hợp chất hữu cơ có màu, khi tiếp xúc với các vật liệu khác nhau thì có khả năng bắt màu và giữ màu trên vật liệu khác nhau bằng các lực liên kết vật lý và hoá học. Hầu hết thuốc nhuộm là những hợp chất màu hữu cơ trừ thuốc nhuộm pigment có một số màu từ hợp chất vô cơ. Các loại thuốc nhuộm thường gặp, gồm:

*** Thuốc nhuộm trực tiếp**

Thuốc nhuộm trực tiếp hay còn gọi là thuốc nhuộm tự bắt màu là những hợp chất màu hoà tan trong nước, có khả năng bắt màu vào một số vật liệu như các sợi xenlulo, giấy, tơ tằm và sợi polyamit một cách trực tiếp nhờ các lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc kiềm.

Hầu hết thuốc nhuộm trực tiếp có nhóm azo, một số ít là dẫn xuất dioazin và flatoxianim, tất cả được sản xuất dưới dạng muối natri của axit sunforic hoặc cacbonyl hữu cơ, một vài trường hợp được sản xuất dưới dạng muối amoni và kali nên được viết dưới dạng tổng quát là: Ar-SO₃-Na (Ar: gốc hữu cơ mang màu thuốc nhuộm).

Khi hoà tan vào nước thuốc nhuộm phân ly như sau:



Ar-SO₃⁻: là ion mang màu có điện tích âm.

Thuốc nhuộm trực tiếp có hiệu suất bắt màu cao 90% khi nhuộm màu nhạt ở nồng độ thấp, còn đối với những màu đậm, lượng thuốc nhuộm bị thải ra tương đối lớn. Do có khả năng tự bắt màu, đơn giản trong sử dụng và rẻ tiền nên thuốc nhuộm trực tiếp được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như ngành dệt vải, sợi bông, hàng dệt kim từ bông, một số sản phẩm dệt từ polyamit trong ngành thuộc da cũng sử dụng thuốc nhuộm trực tiếp nhất là màu nâu, đen và một số màu xanh.

Gần đây phát hiện thấy một trong những nguyên nhân gây ung thư là do amin thơm thoát ra từ các thuốc nhuộm có chứa gốc azo, nên các nước Châu Âu đã cấm không sử dụng loại thuốc nhuộm này, vì vậy phạm vi sử dụng loại thuốc nhuộm này thu hẹp dần.

*** Thuốc nhuộm hoạt tính**

Là loại thuốc nhuộm anion, có phần mang màu thường là từ thuốc azo, antraquinon, axit chứa kim loại hoặc ftaloxianin nhưng chứa một vài nguyên tử hoạt tính có độ hòa tan trong nước cao và khả năng chịu ẩm tốt. Công thức tổng quát của thuốc nhuộm hoạt tính là: S - F - T - X, trong đó:

S: là nhóm cho thuốc nhuộm có tính tan.

F: là phần mang màu của phân tử thuốc nhuộm, nó quyết định màu của thuốc nhuộm.

T: là gốc mang nhóm phản ứng

X: là nhóm mang phản ứng và nhóm này rất khác nhau, có thể là nhóm halogen hữu cơ hoặc nhóm nguyên tử chưa no như $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ và trong mỗi phân tử thuốc nhuộm có thể chứa một hoặc nhiều nhóm phản ứng.

Mức độ không gắn màu của thuốc nhuộm hoạt tính tương đối cao khoảng 30% và nó có chứa gốc Halogen hữu cơ nên làm tăng lượng độc hại (AOX) trong nước thải. Mặt khác quá trình nhuộm phải sử dụng chất điện li khá lớn (NaCl , Na_2SO_4) và chúng bị thải hoàn toàn sau khi nhuộm và giặt. Vì vậy, nước thải có hàm lượng muối cao có hại cho thủy sinh và cản trở xử lý nước thải bằng phương pháp vi sinh.

*** Thuốc nhuộm hoàn nguyên**

Thuốc nhuộm hoàn nguyên được dùng chủ yếu để nhuộm chỉ, sợi vải bông, lụa visco. Thuốc nhuộm hoàn nguyên bao gồm 2 nhóm chính: nhóm indigoit (có chứa nhân indigo và dẫn xuất của nó) và nhóm hoàn nguyên đa vòng (có chứa nhân Antraquinon và các dẫn xuất).

Tuy có cấu tạo và màu sắc khác nhau nhưng tất cả đều có nhóm xeton ($\text{C}=\text{O}$) trong phân tử nên có công thức tổng quát là $\text{R}_1-(\text{C}=\text{O})-\text{R}_2$. Tất cả các thuốc nhuộm hoàn nguyên đều không tan trong nước và trong kiềm. Để nhuộm và in hoa, người ta khử nó trong môi trường kiềm bằng chất khử mạnh như NaHSO_3 , H_2O_2 , hay dùng nhất là dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{NaOH}$ ở nhiệt độ 50 - 60°C.

Tùy thuộc vào công nghệ nhuộm khác nhau mà tỷ lệ bắt màu của thuốc nhuộm hoàn nguyên khác nhau, dao động trong khoảng 70 - 80%.

Phần không bắt màu đi vào nước thải, có cấu trúc bền vững và đang là một vấn đề đáng quan tâm trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

*** Thuốc nhuộm phân tán**

Là những chất màu không tan trong nước, được sản xuất dưới dạng hạt phân tán cao ở thể keo nên có thể phân bố đều trong nước kiểu dung dịch huyền phù, đồng thời có khả năng chịu ẩm cao, có cấu tạo phân tử từ các gốc azo (-N=N-) và antraquinon, có chứa nhóm amin tự do hoặc đã bị thế (-NH₂, -NHR, -NR₂, -NH-CH₂=CH₂-OH) nên thuốc nhuộm dễ dàng phân tán trong nước. Mức độ gắn màu của thuốc nhuộm phân tán đạt tỉ lệ cao 90 - 95%, nên mức độ thải ra môi trường không cao. Môi trường thuốc nhuộm có tính axit và có nhiều chất hoạt động bề mặt có thể kết hợp trung hòa với dòng thải kiềm tính.

*** Thuốc nhuộm lưu huỳnh:**

Trong phân tử có chứa cầu disulfua (-S-S) và nhiều nguyên tử lưu huỳnh. Là hợp chất không màu tan trong nước và một số dung môi hữu cơ. Dùng để nhuộm sợi cotton, thuốc nhuộm này tương đối đủ màu trừ màu tím và màu đỏ chưa tổng hợp được. Môi trường nhuộm mang tính kiềm và độ hấp phụ các loại thuốc này khoảng 60 - 70%, phần còn lại đi vào nước thải làm cho nước thải có chứa các hợp chất của lưu huỳnh và các chất điện ly. Ngoài ra còn một số loại thuốc nhuộm khác như thuốc nhuộm pigment, thuốc nhuộm azo không tan...

Tỷ lệ các loại thuốc nhuộm không gắn kết vào sợi vải và tồn tại trong nước thải được thể hiện trên bảng sau [8]:

Bảng 1.1. Phần màu không gắn vào sợi vải của các thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm	Phần màu không gắn vào sợi (%)
Trực tiếp	5 – 30
Hoàn nguyên	5 – 20
Hoàn nguyên (Indigozol)	5 - 15
Lưu huỳnh	30 - 40
Hoạt tính	5 - 50
Naphthol	5 - 10

Pigment	1
Phân tán	8 - 20
Axit	7 - 20
Phức kim loại	2 - 5
Cation (kiềm)	2 - 3
Crom	1 - 2

1.3.2. Các loại hoá chất khác sử dụng trong công nghệ dệt nhuộm

Trong sản xuất dệt nhuộm ngoài các loại thuốc nhuộm thường dùng, người ta còn sử dụng các loại hoá chất sau:

- NaOH và Na_2CO_3 dùng trong nấu tẩy, làm bóng với số lượng lớn.
- H_2SO_4 dùng để giặt trung hoà và hiện màu thuốc nhuộm.
- H_2O_2 , NaOCl dùng để tẩy trắng vật liệu.
- Các chất khử vô cơ như: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dùng trong nhuộm hoàn nguyên, Na_2S dùng để khử thuốc nhuộm lưu huỳnh.

- Các chất cầm màu thường là nhựa cao phân tử như syntephix, tinofic. Những chất này khó tan trong nước nhưng lại dễ tan trong dung dịch axit axetic, chúng tạo thành phức khó tan giữa cation chất cầm màu và anion của thuốc nhuộm. Nó được sử dụng để nâng cao độ bền màu cho vải khi nhuộm bằng thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm hoàn nguyên...

- Các chất hoạt động bề mặt (như chất ngấm, chất đều màu, chất chống bọt, chất chống nhăn...), xà phòng hoặc các chất tẩy giặt tổng hợp được sử dụng trong tất cả các công đoạn là các nhóm anion, cation. Các chất này làm giảm sức căng bề mặt nước thải và ảnh hưởng tới đời sống thủy sinh, đôi khi có những sản phẩm khó phân giải vi sinh.

- Các polyme tổng hợp dùng trong hồ sợi và hồ vải như PAC, polycrylat. Khi đi vào trong nước thải là những chất khó phân huỷ sinh học.

- Các chất làm mềm vải dùng trong khâu hoàn tất phần lớn là hợp chất cao phân tử có gốc silicon như: polisiloxan, silicon biến tính. Các chất này có khả năng tạo thành lớp màng mỏng trên vải làm cho vải mềm và mịn.

1.4. Vấn đề ô nhiễm môi trường của ngành công nghiệp dệt nhuộm

Hàng năm, ngành công nghiệp dệt may sử dụng hàng nghìn tấn các loại hoá chất nhuộm. Hiệu suất sử dụng các loại thuốc nhuộm nằm trong khoảng từ 70 - 80% và đôi khi chỉ đạt 95%. Như vậy, một lượng lớn hoá chất, thuốc nhuộm sẽ bị thải ra môi trường. Theo số liệu thống kê cho thấy trung bình để sản xuất một tấn sản phẩm tiêu tốn từ 40 - 300m³ nước và tạo ra lượng nước thải tương ứng gần như vậy, ngành dệt may thải ra môi trường khoảng 24 - 30 triệu m³ nước thải/năm. Trong đó mới chỉ có khoảng 10% tổng lượng nước thải đã được qua xử lý, số còn lại đều thải trực tiếp ra môi trường tiếp nhận [1], [9].

Nước thải trong công nghệ dệt nhuộm phát sinh từ các công đoạn hồ sợi, giũ hồ, nấu tẩy, nhuộm và hoàn tất, trong đó lượng nước thải chủ yếu do quá trình giặt sau mỗi công đoạn. Hàm lượng các chất gây ô nhiễm nước thải trong từng loại hình công nghệ và từng loại sản phẩm thường khác nhau,... Độ kiềm cao làm tăng độ pH của nước, gây độc hại với các loài thủy sinh, gây ăn mòn các công trình thoát nước và hệ thống xử lý nước thải. Độ màu cao do lượng thuốc nhuộm dư đi vào nước thải gây màu cho dòng tiếp nhận, ảnh hưởng tới quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng xấu tới cảnh quan. Các chất độc như sunfit, kim loại nặng, hợp chất halogen hữu cơ (AOX) có khả năng tích tụ trong cơ thể sinh vật với hàm lượng tăng dần theo chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái nguồn nước, gây ra một số bệnh mãn tính hay ung thư đối với người và động vật.

Như vậy, các chất thải có trong nước thải công nghiệp dệt nhuộm có thể được chia thành hai loại:

- Chất thải của các loại hóa chất và chất phụ gia trong nước thải do sử dụng dư thừa, chủ yếu là các loại chất vô cơ và chất hữu cơ dễ phân hủy.

- Chất thải từ thuốc nhuộm dư thừa, đây là chất hữu cơ khó phân hủy và chứa một số thành phần gây độc cho không khí và nguồn nước.

Đặc tính nước thải và các chất gây ô nhiễm trong nước thải dệt nhuộm được thể hiện trong bảng sau:

Bảng 1.2. Các chất gây ô nhiễm và đặc tính của nước thải ngành dệt nhuộm [1]

STT	Công đoạn	Chất ô nhiễm trong nước thải.	Đặc tính của nước thải.
1	Hồ sợi, giữ hồ	Tinh bột, glucozo, cacboxyl metyl, xenlulozo, polyvinyl ancol, nhựa, chất béo, sáp.	BOD cao (chiếm 34% - 50% tổng sản lượng BOD).
2	Tẩy trắng	H ₂ O ₂ , hợp chất chứa Clo, NaOH, AOX, axit.	Độ kiềm cao, BOD cao (chiếm 5 % tổng BOD).
3	Nấu, tẩy	NaOH, chất sáp, dầu mỡ, soda, silicatnatri và xơ sợi vụn.	Độ kiềm cao, màu tối, BOD cao (chiếm 30% tổng BOD)
4	Làm bóng	NaOH, tạp chất	Độ kiềm cao, BOD thấp < 1% BOD
5	Nhuộm	Các loại thuốc nhuộm, CH ₃ COOH và muối kim loại	Độ màu rất cao, BOD cao (chiếm 6% tổng BOD, tổng chất rắn (TS) cao.
6	In	Chất in, tinh bột, dầu, đất sét muối, kim loại, axit...	Độ màu rất cao, BOD cao và dầu mỡ.
7	Hoàn thiện	Vết tinh dầu, mỡ động vật, muối	Kiểm nhẹ, BOD thấp.

Từ bảng trên có thể nhận thấy: Nước thải của ngành công nghiệp dệt nhuộm bị ô nhiễm bởi 4 dạng ô nhiễm đặc trưng là:

- Ô nhiễm chất hữu cơ.
- Ô nhiễm hoá học và kim loại nặng.
- Ô nhiễm do độ màu.

- Ô nhiễm do các tạp chất cơ học.

Nước thải của ngành công nghiệp dệt nhuộm có vùng phân rã khá lớn, khi thải vào môi trường sẽ làm mất cân bằng sinh thái của nguồn nước tiếp nhận gây ô nhiễm môi trường nếu không được xử lý.

Mỗi một cơ sở sản xuất, mỗi loại hình công nghệ, thiết bị, chủng loại sản phẩm khác nhau thì hàm lượng các chất ô nhiễm trong nước thải dệt nhuộm là khác nhau. Các giá trị về chất ô nhiễm phải được lấy mẫu phân tích cho từng cơ sở ở từng thời điểm khác nhau.

Bảng 1.3. Một vài thông số về nước thải của một số xí nghiệp dệt nhuộm ở Việt Nam [6]

Thông số Mặt hàng	Lượng nước thải (m ³ /tấn)	TS (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	pH	Độ màu (Pt.Co)
Hàng bông thoi dệt	394	400-1000	70-135	350-600	8-10	350-600
Hàng pha dệt kim	246- 280	800-1100	90-400	570-1200	9-10	1120- 1600
Sợi	236	800-1300	90-130	210-230	9-11	180-540
Dệt len	114	420	120-130	400-500	9	260-300

1.5. Một số phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm [1], [9]

1.5.1. Phương pháp trung hoà, điều chỉnh pH

Giá trị pH của các dòng thải từ công đoạn nhuộm, tẩy, làm bóng có thể dao động trong khoảng rộng, mặt khác các quá trình xử lý hoá lý và sinh học đòi hỏi một giá trị pH thích hợp để đạt hiệu suất tối ưu. Do đó trước khi đưa sang thiết bị xử lý thì nước thải cần được điều chỉnh pH đến giá trị phù hợp.

Trung hoà có thể thực hiện bằng cách trộn lẫn các dòng thải có môi trường khác nhau. Người ta cũng có thể trung hoà nước thải bằng một số biện

pháp khác như: Bổ xung các tác nhân hoá học như H_2SO_4 , HCl, NaOH, lọc nước axit qua vật liệu có tác dụng trung hoà.

1.5.2. Phương pháp hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy trên bề mặt phân cách pha. Trong đó, chất hấp phụ là chất có bề mặt xảy ra sự hấp phụ, chất bị hấp phụ là chất được tích lũy trên bề mặt. Phương pháp này dùng để xử lý các chất không có khả năng phân huỷ sinh học và các chất hữu cơ khó xử lý bằng phương pháp sinh học. Phương pháp này dùng để khử màu của nước thải chứa thuốc nhuộm hoà tan và thuốc nhuộm hoạt tính. Các chất hấp phụ thường dùng là than hoạt tính, than nâu, đất sét, cacbonnat, magie trong đó than hoạt tính có bề mặt riêng lớn $400 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$.

1.5.3. Phương pháp màng

Kỹ thuật màng là một quá trình khá mới được phát triển và ứng dụng vào công nghệ xử lý nước thải trong khoảng 20 năm trở lại đây. Những loại vật liệu có đặc tính chịu được hoá chất, nhiệt độ, và ít bị vi khuẩn tác dụng có thể được sử dụng để chế tạo màng.

Phương pháp này được ứng dụng vào ngành dệt nhuộm nhằm mục đích thu hồi hóa chất để tái sử dụng lại như: thu hồi tinh bột, PVA, thuốc nhuộm indigo bằng siêu lọc đồng thời thu hồi muối và thuốc nhuộm bằng kết hợp giữa thẩm thấu ngược và màng bán thấm. Động lực của quá trình lọc màng là sự chênh lệch áp suất giữa hai phía của màng. Phương pháp này có ưu điểm là tách được các chất có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên do giá thành vật liệu làm màng và chi phí vận hành cao nên phạm vi ứng dụng chưa được rộng rãi do đó khó có thể áp dụng trong điều kiện của Việt Nam.

1.5.4. Phương pháp sinh học

Phương pháp này dựa trên cơ sở sử dụng các hoạt động sống của vi sinh vật để phân huỷ các hợp chất hữu cơ có trong nước thải. Các vi sinh vật sử dụng các chất hữu cơ và một số chất khoáng làm nguồn dinh dưỡng và sinh năng lượng để duy trì hoạt động sống của chúng. Quá trình phân huỷ chất hữu cơ nhờ vi sinh vật gọi là quá trình oxy hóa sinh hoá.

Trong nước thải dệt nhuộm thường có mặt các chất có độc tính đối với vi sinh vật như các chất khử vô cơ, formandehyt, kim loại nặng, clo và những chất khó phân huỷ sinh học như các chất tẩy trắng, PVA, dầu khoáng. Vì thế trước khi xử lý sinh học cần phải khử các chất độc và giảm hàm lượng các chất khó phân huỷ sinh học bằng biện pháp xử lý cục bộ.

1.5.5. Phương pháp đông keo tụ

Đây là phương pháp thông dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Trong phương pháp này người ta thường dùng các loại phen nhôm hay phen sắt cùng với sữa vôi như sunfat sắt, sunfat nhôm hay hỗn hợp của cả hai loại phen này và Ca(OH)_2 với mục đích khử màu và một phần COD.

Về nguyên lý khi dùng phen nhôm hay phen sắt sẽ tạo thành các bông hydroxyt nhôm hay hydroxyt sắt (III). Các chất màu và các chất khó phân huỷ sinh học bị hấp phụ vào các bông cặn này và lắng xuống tạo thành bùn của quá trình đông keo tụ. Phương pháp này được ứng dụng xử lý màu của nước thải, hiệu suất khử màu cao đối với thuốc nhuộm phân tán và làm giảm COD một cách đáng kể (60 – 70%). Để tăng quá trình tạo bông và trợ lắng người ta bổ sung chất trợ tạo bông như polyme hữu cơ. Tuy nhiên phương pháp này sinh ra lượng bùn lớn cần phải được tách ra và chôn lấp đặc biệt.

1.5.6. Phương pháp dùng các chất oxy hoá mạnh [5]

Do cấu trúc hoá học của thuốc nhuộm bền trong không khí nên khi khử màu của nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxy hoá phải dùng các chất oxy hoá mạnh. Trong công nghệ xử lý nước và nước thải truyền thống thường sử dụng những chất oxy hoá thông dụng như: Clo (Cl_2), Kalipemanganat (KMnO_4), Hydrogen peoxit (H_2O_2), Ozone (O_3)...

*** Clo (Cl_2)**

Clo là chất oxy hoá tốt được sử dụng để khử Fe^{2+} ở trong nước ngầm hoặc nước mặt, trong xử lý nước sau xử lý. Vì Clo là chất oxy hoá tương đối mạnh, rẻ tiền và dễ sử dụng nên được sử dụng rất phổ biến trong ngành xử lý nước và nước thải cho đến ngày nay. Tuy vậy, nhược điểm chính của Clo là

trong quá trình khử sắt và khử trùng bằng Clo đã tác dụng với các chất hữu cơ thiên nhiên (NOM), tạo ra những sản phẩm phụ là các hợp chất hữu cơ chứa Clo (THM) gây nguy cơ ung thư cho người sử dụng. Ngoài ra Clo có khả năng khử trùng rất hạn chế một số loại vi khuẩn như: E.coli, không có khả năng diệt các vi khuẩn hoặc vi rút truyền bệnh nguy hiểm như Giarrdia và Cryptosporidium.

*** Kalipemanganat ($KMnO_4$)**

$KMnO_4$ là chất oxy hoá được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước. Đó là chất oxy hoá mạnh hơn Clo, có thể làm việc trong khoảng pH rộng, nhưng đắt tiền. Ngoài ra, nhược điểm đáng kể của $KMnO_4$ khi sử dụng là tạo ra MnO_2 (Mangan đioxit) trong quá trình oxy hoá, chất này kết tủa và do vậy phải tách ra bằng cách lọc hoặc lắng, gây tăng thêm chi phí.

*** Ozon (O_3)**

Ozon là chất oxy hoá mạnh nhất trong các chất oxy hoá, mạnh hơn Clo và Kalipemanganat, được sử dụng để khử trùng, phân huỷ các chất hữu cơ hoặc khử màu nước thải giấy hoặc nước thải dệt nhuộm, khử mùi hôi, khử sắt hoặc mangan trong nước sinh hoạt. Ưu điểm của ozon là tự phân huỷ, không để lại các phụ phẩm lạ và nguy hiểm trong nước sau khi phản ứng. Tuy vậy, ozon hoà tan kém trong nước và là hợp chất kém bền, thời gian sống chỉ vài phút. Vì vậy để có thể đạt được số lượng ozon hoà tan trong nước đủ lớn cho quá trình oxy hoá, phải đưa vào hệ một lượng ozon lớn. Ngoài ra, khi sử dụng ozon làm chất oxy hoá trong xử lý nước và nước thải phải sản xuất ozon ngay tại chỗ, ngay trong dây chuyền xử lý.

*** Quá trình oxy hoá nâng cao**

Một trong những công nghệ cao nổi lên trong thời gian gần đây là công nghệ phân huỷ khoáng hoá chất hữu cơ ô nhiễm trong nước và nước thải dựa trên các quá trình oxy hoá nâng cao. Các quá trình oxy hoá nâng cao được định nghĩa là những quá trình phân huỷ oxy hoá dựa vào gốc tự do hoạt động hydroxyl $\cdot OH$ được tạo ra ngay trong quá trình xử lý. Gốc hydroxyl là một tác nhân oxy hoá mạnh nhất trong số các tác nhân oxy hoá được biết từ trước đến

nay, có khả năng oxy hoá không lựa chọn mọi hợp chất hữu cơ, dù là loại khó phân huỷ nhất, biến chúng thành những hợp chất vô cơ (khoáng hoá) không độc hại như CO₂, H₂O, các axit vô cơ... Từ những tác nhân oxy hoá thông thường như hydro peoxit, ozon, có thể nâng cao khả năng oxy hoá của chúng bằng các phản ứng hoá học khác nhau để tạo ra gốc hydroxyl, thực hiện quá trình oxy hoá gián tiếp thông qua gốc hydroxyl.

Các quá trình oxy hoá nâng cao như là một công nghệ cao có tầm quan trọng trong việc đẩy mạnh quá trình oxy hoá, giúp phân huỷ nhiều loại chất hữu cơ ô nhiễm khác nhau trong nước và không khí. Các quá trình oxy hoá nâng cao rất thích hợp và đạt hiệu quả cao, dễ phân huỷ các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ (POPs) như hydrocacbon halogen hoá (trihalometan THM, trichloroetan, trichloroetylen...), các hydrocacbon aromatic (benzen, toluen, etylbenzen, xylen – BTEX), polyclorbiphenyl (PCB), nitrophenol, các hoá chất bảo vệ thực vật, dioxin và furan, thuốc nhuộm, các chất hoạt động bề mặt... Ngoài ra, do tác dụng oxy hoá cực mạnh của chúng so với các tác nhân diệt khuẩn truyền thống nên các gốc hydroxyl ngoài khả năng tiêu diệt triệt để các vi khuẩn thông thường như Escherichia Coli, Colifom còn diệt được tế bào vi khuẩn và virut gây bệnh mà Clo không thể diệt được như: Campylobacter, Yersina, Mycobacteria, Legionella,... Mặt khác khử trùng bằng các gốc hydroxyl $\cdot\text{OH}$ rất an toàn vì không tạo ra các sản phẩm phụ gây ung thư như các chất hữu cơ chứa clo trihalometan (THM).

1.5.7. Phương pháp oxy hoá nâng cao - hệ Fenton [5, 10, 11,12, 16, 14, 15, 16]

**** Giới thiệu chung về quá trình Fenton***

Năm 1894 trong tạp chí hội khoa học Mỹ đã công bố công trình nghiên cứu của tác giả J.H.Fenton, trong đó ông quan sát thấy phản ứng oxy hoá axit maalic bằng hydrogen peoxit đã được gia tăng mạnh khi có mặt của các ion sắt [Walling, C. 1975]. Sau đó tổ hợp H₂O₂ và muối Fe²⁺ được sử dụng làm tác nhân oxy hoá rất hiệu quả cho nhiều đối tượng rộng rãi các chất hữu cơ và được mang tên là “*tác nhân Fenton*” (Fenton Reagent). Khoảng 40 năm sau, Haber và Weiss cho rằng gốc hydroxyl chính là chất oxy hoá cho những hệ như vậy. Vào những năm 1940, Merz và Waters công bố hàng loạt những công trình trong đó

đã sử dụng sơ đồ phản ứng của Haber – Weiss cho thấy các quan hệ tỷ thức có thể sử dụng để xác định khả năng chấp nhận tương đối của các hợp chất khác nhau đối với gốc hydroxyl và sự biến đổi của gốc trung gian tạo ra sau đó. Những năm về sau, hệ xúc tác Fenton được nghiên cứu rất mạnh và phát triển rộng hơn bằng những công trình của Walling, C. (1975), Barb, W.G.et al. (1951.a, 1952.b) và DeLaat, J.et al (1990) không những ở dạng tác nhân Fenton cổ điển (H_2O_2/ Fe^{2+}) mà còn sử dụng những ion kim loại chuyển tiếp và các phức chất của chúng như Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cr(II), Ti(III) tác dụng với H_2O_2 để tạo ra gốc $\cdot OH$, được gọi là các tác nhân kiểu như Fenton (Fenton – Like Reagent).

Quá trình Fenton có ưu việt ở chỗ tác nhân H_2O_2 và muối sắt tương đối rẻ và có sẵn, đồng thời không độc hại và dễ vận chuyển, dễ sử dụng trong khi hiệu quả oxy hoá nâng cao hơn rất nhiều so với sử dụng H_2O_2 một mình. Áp dụng quá trình Fenton để xử lý nước và nước thải có thể dẫn đến khoáng hoá hoàn toàn các chất hữu cơ thành CO_2 , H_2O và các ion vô cơ. Tuy nhiên trong điều kiện đó phải sử dụng rất nhiều hoá chất làm cho chi phí xử lý cao. Do vậy trong nhiều trường hợp chỉ nên áp dụng quá trình Fenton để phân huỷ từng phần, chuyển các chất hữu cơ không thể hoặc khó phân huỷ sinh học thành các chất mới có khả năng phân huỷ sinh học nhằm có thể áp dụng thuận lợi quá trình xử lý sinh học tiếp sau.

**** Những ưu việt của quá trình oxy hoá nâng cao***

Mục đích cuối cùng của quá trình oxy hoá các chất ô nhiễm trong nước và nước thải là để “vô cơ hoá” hoặc “khoáng hoá”, tức chuyển hoá các chất hữu cơ thành các chất vô cơ đơn giản và không độc hại. Trong khi oxy hoá bằng các tác nhân oxy hoá thường dùng không thể xảy ra với mọi chất và không thể xảy ra triệt để, đặc trưng quan trọng nhất của gốc $\cdot OH$ là hầu như không chọn lựa khi phản ứng với các chất khác nhau để oxy hoá và phân huỷ chúng.

Một số hợp chất hữu cơ dễ dàng bị oxy hoá bởi gốc $\cdot OH$:

* Nhóm axit: Focmic, gluconic, lactic, malic, propionic

* Nhóm alcohol: Benzyl, etanol, etylen, glycol, glyxerol, iso-propanol, metanol, tert – butyl, propenediol.

* Nhóm amin: Anilin, amin vòng, dietylamín, dimetylformamid, EDTA, propandiamin, n – propylamin.

* Thuốc nhuộm: Antraquinon, diazo, monazo.

* **Gốc hydroxyl ($\cdot OH$) và khả năng oxy hoá của gốc hydroxyl**

Oxy hoá là quá trình trong đó electron được chuyển từ một chất này sang một chất khác. Điều này tạo ra một hiệu điện thế được biểu thị bằng volt (V) dựa trên hiệu điện thế điện cực hydro bằng 0. Mỗi chất (tác nhân) oxy hoá đều có một thế oxy hoá khác nhau và đại lượng này được dùng để so sánh khả năng oxy hoá mạnh hay yếu của chúng.

Bảng 1.4. Khả năng oxy hoá của một số tác nhân oxy hoá

Tác nhân oxy hoá	Thế oxy hoá, V
Gốc hydroxyl	2.80
Ozon	2.07
Hydrogen peroxit	1.78
Pemanganat	1.68
Hydrobromic axit	1.59
Clo dioxit	1.57
Hypocloric axit	1.49
Hypoiodic axit	1.45
Clo	1.36
Brom	1.09
Iod	0.54

Qua bảng trên có thể nhận thấy, trong số những tác nhân oxy hoá thường gặp thì gốc hydroxyl là tác nhân oxy hoá mạnh nhất. Gốc này có độ hoạt động cao, thế oxy hoá 2,80V, phản ứng không chọn lọc, tốc độ phản ứng rất nhanh.

* *Hằng số động học phản ứng giữa các gốc $\cdot OH$ và các chất hữu cơ*

Hầu như tất cả các hợp chất hữu cơ đều bị gốc hydroxyl oxy hoá với tốc độ nhanh hơn Ozon – một chất oxy hoá mạnh nhất trong số các chất oxy hoá thông dụng – từ hàng nghìn đến hàng tỷ lần.

Bảng 1.5. Hằng số tốc độ phản ứng (M^1s^{-1}) của gốc hydroxyl ($\bullet OH$) so với Ozon

Hợp chất	O ₃	•OH
Các alcohol	10 ⁻¹ đến 1	10 ⁸ đến 10 ⁹
Các aldehyt	10	10 ⁹
Các alkan	10 ⁻²	10 ⁶ đến 10 ⁹
Các aromatic	1 đến 10 ²	10 ⁸ đến 10 ¹⁰
Các cacboxylic axit	10 ⁻³ đến 10 ⁻²	10 ⁷ đến 10 ⁹
Các alken clo hoá	10 ⁻¹ đến 10 ⁻³	10 ⁹ đến 10 ¹¹
Các keton	1	10 ⁹ đến 10 ¹⁰
Các hợp chất hữu cơ chứa N	10 đến 10 ²	10 ⁸ đến 10 ¹⁰
Các Olefin	1 đến 450.10 ³	10 ⁹ đến 10 ¹¹
Các phenol	10 ³	10 ⁹ đến 10 ¹⁰
Các hợp chất hữu cơ chứa S	10 đến 1,6.10 ³	10 ⁹ đến 10 ¹⁰

Bảng 1.6. Một số chất ô nhiễm trong nước và nước thải có thể xử lý bằng các quá trình oxy hoá nâng cao

Tên chất ô nhiễm	Tên chất ô nhiễm
Các aminoaxit	Các sản phẩm phụ khi khử trùng bằng Clo
Các thuốc kháng sinh	MTBE
Acsen	Bùn công rãnh đô thị
Crom	Nước thải sản xuất thuốc bảo vệ thực vật
Colifom	Các chất hữu cơ bay hơi (VOC)
Nước thải thuộc da	Nước thải sản xuất bột giấy
Nước thải chưng cất cồn, rượu	Cryptosporidium
Nước thải sản xuất sợi thủy tinh	Các chất có màu và mùi vị khó chịu
Nước thải bệnh viện	Nước thải chế biến cao su
Hoá chất bảo vệ thực vật	Nước thải sản xuất hoá chất đặc biệt

Nước thải sản xuất giấy Craft	Các chất mùn và humic
Các chất hữu cơ thiên nhiên	Nước thải mạ niken
Nước thải khai thác dầu thô	Xyanua
Nước thải sản xuất dầu Oliu	Escherichia coli
Nước thải chứa phenol	Nhựa Phenolic
Nước thải ngành y	Nước thải ngành nhuộm
Trinitrotoluen(TNT)	Các chất hữu cơ bền vững (POP)

1.6. Những ưu việt của xúc tác đồng thể bằng phức chất của các ion kim loại chuyển tiếp [2, 3, 4]

Các phức chất - xúc tác được nghiên cứu và sử dụng dựa trên cơ sở mô phỏng theo thành phần, cấu trúc và cơ chế tâm hoạt động trong các chất xúc tác men, trong đó các ion trung tâm tạo phức phức vẫn là các ion kim loại chuyển tiếp, còn chức năng của protein được thay thế bằng các ligand hữu cơ có các nhóm chức giống protein. Phức chất xúc tác được tạo thành như vậy có nguyên lý hoạt động, hoạt tính và độ chọn lọc ở mức độ nào đó gần với các chất xúc tác men. Mặt khác, ưu điểm của các phức xúc tác nhân tạo là nó có cấu tạo, thành phần đơn giản hơn các chất xúc tác men rất nhiều, nên quá trình xúc tác có khả năng được thực hiện ở bên ngoài thế giới hữu sinh (trong công nghiệp, trong thực nghiệm...).

1.6.1. Vai trò của sự tạo phức chất trong xúc tác

Có một số ion kim loại ở dạng tự do không là chất xúc tác nhưng khi chuyển vào phức chất thì lại thể hiện hoạt tính xúc tác vì khi chuyển ion kim loại vào phức chất, qui luật động học và cơ chế của các quá trình oxy hoá - khử bị thay đổi một cách cơ bản. Trong số các phức chất của ion kim loại thì hầu hết phức chất của ion kim loại chuyển tiếp có tính chất xúc tác. Sự tạo phức xúc tác phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: bản chất của ion kim loại, bản chất của các ligand (L), các chất cùng tương tác trong môi trường phản ứng, tỷ lệ nồng độ các chất, các điều kiện nhiệt độ, áp suất, pH ... Trong

đó bản chất của ion kim loại và ligand đóng vai trò quan trọng nhất, quyết định hoạt tính xúc tác của phức.

** Vai trò của ion kim loại chuyển tiếp trong phức chất xúc tác*

Về mặt xúc tác phức người ta quan tâm đặc biệt đến các kim loại chuyển tiếp họ d, là những kim loại phân bố trong chu kỳ lớn của hệ thống tuần hoàn, nằm giữa các nguyên tố s và p. Phức chất kim loại chuyển tiếp có nhiều ý nghĩa đối với xúc tác đồng thể vì các lý do sau:

- 5 orbital (n - 1) d, 1 orbital ns và 3 orbital np có năng lượng xấp xỉ nhau dẫn đến khả năng lai hóa giữa các orbital cao và khả năng hình thành liên kết của kim loại chuyển tiếp rất lớn.

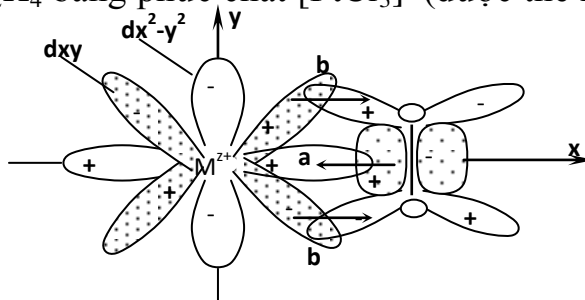
- Các orbital hóa trị ở bất kỳ trạng thái oxy hóa nào của ion kim loại và các điện tử trên orbital (n - 1)d cũng có thể trao đổi với nguyên tử hay phân tử khác dẫn đến khả năng biến đổi hoá trị (số oxy hoá) của kim loại cũng như khả năng biến đổi số phối trí.

- Tính đa dạng của các phối tử : Một ion kim loại chuyển tiếp có thể tạo phức được với rất nhiều ligand khác nhau và các phức khác nhau thì ảnh hưởng của phối tử đến tính chất của phức cũng khác nhau.

Theo phương pháp orbital phân tử (phương pháp MO), khi phối trí với ligand (L) hoặc với cơ chất có tính ligand (S_L) thì M^{z+} có thể nhận vào orbital $d(x^2-y^2)$ trống các electron được chuyển đến từ L (hoặc S_L) để tạo thành liên kết σ .

Mặt khác, ion M^{z+} còn có khả năng cho electron. Đó là sự chuyển electron ngược lại từ orbital dxy của M^{z+} sang orbital π^* phản liên kết của L (hoặc S_L). Kết quả làm yếu liên kết hoá học trong phân tử của L (hoặc S_L), quá trình hoạt hoá như vậy tương tự như quá trình hoạt hoá bằng các xúc tác sinh học và chính điều này đã giải thích khả năng hoạt hoá các hợp chất của phức xúc tác, làm cho các phản ứng xúc tác oxy hoá-khử có thể diễn ra ở điều kiện mềm (t^0 , p thường) với tốc độ và độ chọn lọc cao [2].

Ví dụ: Để minh họa cho hai loại liên kết này, chúng ta xét trường hợp hoạt hóa phân tử C_2H_4 bằng phức chất $[PtCl_3]^-$ (được thể hiện qua hình 1.2).



Hình 1.2. Liên kết Phức chất giữa Pt^{2+} và C_2H_4 .
a. Liên kết σ b. Liên kết π ngược.

Ta thấy có sự phân bố lại điện tử trên phân tử phức $[PtCl_3C_2H_4]^-$: điện tử dịch chuyển từ orbital π của C_2H_4 sang orbital $d(x^2-y^2)$ của Pt^{2+} tạo thành liên kết σ . Trong khi đó, điện tử cũng được dịch chuyển từ orbital dxy sang orbital π^* của C_2H_4 tạo thành liên kết π ngược. Sự phân bố lại điện tử làm cho liên kết $C=C$ yếu đi (độ giảm tần số dao động trong phổ hồng ngoại của nó $\Delta\nu_{C=C} \approx 200cm^{-1}$, độ dài liên kết giữa hai nguyên tử cacbon thì tăng từ $1,38A^0$ lên đến $1,54A^0$, còn độ bội liên kết giảm từ 2 xuống 1, tương ứng với sự biến đổi trạng thái lai hoá của nguyên tử C từ sp^2 sang sp^3). Do đó, các tác nhân nucleophil như OH^- , H^+ ... dễ dàng xâm nhập vào các liên kết đã được hoạt hoá của C_2H_4 .

Trong nhiều trường hợp, hiệu ứng “liên kết π ngược” trong quá trình xúc tác có ý nghĩa hơn nhiều so với liên kết σ , quan trọng nhất là sự xen phủ giữa các orbital tương ứng của M^{Z+} và L (hoặc S_L) phải tuân theo qui tắc bảo toàn tính đối xứng của các orbital sao cho sự xen phủ đạt cực đại, đảm bảo cho sự vận chuyển electron được thực hiện dễ dàng, tạo điều kiện cho hoạt hoá và các giai đoạn biến đổi tiếp theo trong quá trình xúc tác.

1.7. Tổng quan về chitin và chitosan [17]

Chitin – Chitosan là vật liệu quý có nhiều trong phế liệu thủy sản như vỏ tôm, vỏ ghẹ. Chitosan có nhiều ứng dụng trong các ngành công, nông nghiệp, y dược và bảo vệ môi trường. Trong y dược: Từ chitosan vỏ tôm cua có thể sản xuất ra Glucozamin, một dược chất quý đang phải nhập khẩu ở nước ta. Ngoài ra còn có thể sản xuất các loại dược liệu khác như: chỉ phẫu thuật tự hoại, da nhân

tạo.v.v.. cũng được nghiên cứu sản xuất từ chitin và chitosan. Chitosan còn được dùng trong sản xuất kem chống khô da, kem dưỡng da ngăn chặn tia cực tím phá hoại da.

Trong công nghiệp chitosan có thể chế tạo nhiều sản phẩm có giá trị công nghiệp như: vải dùng cho may mặc, vải chịu nhiệt, chống thấm, vải chitosan dùng may quần áo diệt khuẩn trong y tế. Chitosan làm tăng độ bền của giấy, tăng cường độ bám dính của mực in... Trong nông nghiệp Chitosan dùng để bảo quản quả, hạt mang lại hiệu quả cao. Trong công nghệ môi trường hiện nay chitosan được sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp rất hiệu quả như xử lý nước thải trong công nghiệp nhuộm vải, xử lý nước trong công nghiệp nuôi tôm cá. Đặc biệt từ chitosan có thể sản xuất ra màng mỏng để bao gói thực phẩm, màng này có thể thay thế cho PE, màng chitosan dễ phân hủy trong môi trường tự nhiên nên vấn đề này có ý nghĩa quan trọng trong xử lý rác thải và bảo vệ môi trường. Ngoài ra chitin và chitosan còn được dùng trong công nghệ sinh học như: Chitosan dùng làm chất màng cố định enzyme và cố định tế bào v.v...

Chitin được xem là polymer tự nhiên quan trọng thứ hai của thế giới, có nhiều thứ hai thế giới (chỉ sau xenlulo). Là một polymer động vật được tách chiết và biến tính từ vỏ các loài giáp xác (tôm, cua, hến, trai, sò, mai mực, màng tế bào nấm họ Zygomycetes, các sinh khối nấm mốc, một số loài tảo...

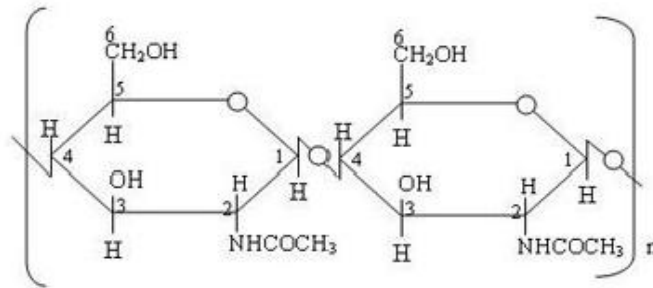
Chitosan thương mại có nguồn gốc từ vỏ tôm và động vật giáp xác biển khác.

Chitosan được sản xuất bằng cách khử acetyl (deacetylation) của Chitin, đó là yếu tố cơ cấu trong các bộ xương ngoài của động vật giáp xác (tôm, cua, mai mực...) và thành tế bào của nấm.

Mức độ deacetylation (%DD) có thể được xác định bằng phổ NMR, và DD% trong Chitosan thương mại là khoảng 6 - 10%.

1.7.1. Cấu tạo của chitin và chitosan.

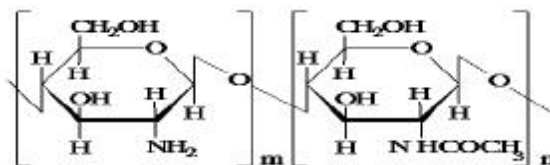
Chitin là polysaccarit mạch thẳng, có thể xem như là dẫn xuất của xenlulozơ, trong đó nhóm (-OH) ở nguyên tử C(2) được thay thế bằng nhóm axetyl amino (-NHCOCH₃) (cấu trúc I). Như vậy Chitin là poly (N-axetyl-2-amino-2-deoxy-β-D- glucopyranozo) liên kết với nhau bởi các liên kết β-(C-1-4) glicozit. Trong đó các mắt xích của Chitin cũng được đánh số như của glucozơ:



Cấu trúc I

Hình 1. 3. Cấu trúc hóa học của Chitin

Chitosan là dẫn xuất de axetyl hóa của Chitin, trong đó nhóm (-NH₂) thay thế nhóm (-COCH₃) ở vị trí C(2). Chitosan được cấu tạo từ các mắt xích D-glucozamin liên kết với nhau bởi các liên kết β-(1-4-glicozit, do vậy Chitosan có thể gọi là poly β-(1-4)-2-amino-2-deoxy-D-glucozơ hoặc là poly β-(1-4)-D-glucozamin (cấu trúc III).



Hình 1. 4. Cấu trúc hóa học của Chitosan

1.7.2. Công nghệ sản xuất

Dư phẩm thủy hải sản (vỏ tôm, cua, mai mực) nhặt rửa sạch, tiến hành loại bỏ các muối vô cơ (muối canxi, muối photpho), loại bỏ protein và các tạp chất, rửa sạch sấy khô, thu được chitin, tiếp tục quá trình deacetyl hóa sẽ thu được vật liệu chitosan.

1.7.3. Ứng dụng của chitin và chitosan

- Trong phân tử Chitin/Chitosan và một số dẫn xuất của Chitin có chứa các nhóm chức mà trong đó các nguyên tử Oxi và Nitơ của nhóm chức còn gặp electron chưa sử dụng, do đó chúng có khả năng tạo phức, phối trí với hầu hết các kim loại nặng và các kim loại chuyển tiếp như: Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ... tùy nhóm chức trên mạch polyme mà thành phần và cấu trúc của phức khác nhau.

1.8. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN24:2009)

1.8.1. Phạm vi áp dụng

- Quy chuẩn này quy định giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận.

1.8.2. Giá trị giới hạn

- Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm của nước thải công nghiệp khi đổ vào các khu vực nước không vượt quá các giá trị tương ứng qui định trong bảng 1.2.

- Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm bằng hoặc nhỏ hơn giá trị qui định trong cột A có thể đổ vào các vực nước thường được dùng làm nguồn nước cho mục đích sinh hoạt.

- Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm lớn hơn các giá trị qui định trong cột A nhưng nhỏ hơn hoặc bằng giá trị qui định trong cột B thì được đổ vào các vực nước nhận thải khác trừ các thủy vực qui định ở cột A.

- Thành phần nước thải có tính đặc thù theo lĩnh vực ngành công nghiệp của một số hoạt động sản xuất, kinh doanh dịch vụ cụ thể được qui định trong các tiêu chuẩn riêng.

- Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định từng thông số và nồng độ cụ thể của các chất ô nhiễm được qui định trong các TCVN hiện hành hoặc do cơ quan có thẩm quyền qui định.

Bảng 1.7. Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1	Nhiệt độ	⁰ C	40	40
2	pH	-	6 - 9	5.5 – 9
3	Mùi	-	Không khó chịu	Không khó chịu
4	Độ màu (Co-Pt ở pH = 7)	-	20	70
5	BOD ₅ (20 ⁰ C)	mg/l	30	50
6	COD	mg/l	50	100
7	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100
8	Asen	mg/l	0.05	0.1
9	Thủy ngân	mg/l	0.005	0.01
10	Chì	mg/l	0.1	0.5
11	Cadimi	mg/l	0.005	0.01
12	Crom (VI)	mg/l	0.05	0.1
13	Crom (III)	mg/l	0.2	1
14	Đồng	mg/l	2	2
15	Kẽm	mg/l	3	3
16	Niken	mg/l	0.2	0.5
17	Mangan	mg/l	0.5	1
18	Sắt	mg/l	1	5
19	Thiếc	mg/l	0.2	1
20	Xianua	mg/l	0.07	0.1
21	Phenol	mg/l	0.1	0.5
22	Dầu mỡ khoáng	mg/l	5	5
23	Dầu động thực vật	mg/l	10	20
24	Clo dư	mg/l	1	2
25	PCB	mg/l	0.003	0.01
26	Hóa chất bảo vệ thực vật lân hữu cơ	mg/l	0.3	1
27	Hóa chất bài vệ	mg/l	0.1	0.1

	thực vật clo hữu cơ			
28	Sunfua	mg/l	0.2	0.5
29	Florua	mg/l	5	10
30	Clorua	mg/l	500	600
31	Amoni(tính theo Nitơ)	mg/l	5	10
32	Tổng nitơ	mg/l	15	30
33	Tổng phospho	mg/l	4	6
34	Coliform	MPN/100ml	3000	5000
35	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0.1	0.1
36	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	1.0	1.0

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng và mục đích nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Để nghiên cứu hoạt tính xúc tác của phức cũng như tìm được các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm chúng tôi tiến hành nghiên cứu với hệ sau: Co^{2+} - H_4L (axit citric) - nước thải dệt nhuộm - H_2O_2

- Chất oxi hóa là H_2O_2 .

- Chất xúc tác cho phản ứng là phức Co^{2+} - H_4L .

- Nước thải dệt nhuộm lấy tại Công ty Sao Sáng tại xã Liên Am huyện Vĩnh Bảo.

2.1.2. Mục đích nghiên cứu

- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình oxy hóa chất màu của nước thải dệt nhuộm như: nồng độ Co^{2+} , H_4L , nồng độ H_2O_2 , pH, thời gian của phản ứng. Từ đó tìm ra điều kiện tối ưu nhất để xử lý nước thải dệt nhuộm.

- Nghiên cứu quá trình chiết tách chitin từ vỏ tôm và tổng hợp chitosan từ chitin .

- Nghiên cứu quá trình gắn xúc tác phức Co^{2+} - H_4L lên chitin và chitosan và thử lại hoạt tính xúc tác của phức sau khi gắn cũng như độ bền của tổ hợp dị thể tạo thành sau nhiều lần xúc tác.

2.2. Dụng cụ và hóa chất

2.2.1. Dụng cụ

- Máy đo pH (HI - 8214).
- Cân phân tích.
- Máy khuấy từ.
- Máy đo quang UV - VIS 722.
- Cốc thủy tinh 100ml, 250ml.
- Bình định mức 100, 250, 500, 1000 ml.
- Bình nón chuẩn độ cỡ 100ml.
- Buret để chuẩn độ.
- Cuvet, pipet các loại.
- Thiết bị đun mẫu.
- Tủ sấy.

2.2.2. Hóa chất

- Dung dịch:
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / HgSO_4 / H_2SO_4 .
 - Dung dịch Ag_2SO_4 / H_2SO_4
 - H_2SO_4 98%.
 - H_2O_2 30%.
 - NaOH , H_2SO_4 dùng để chỉnh pH
 - Nước cất 2 lần.
 - H_4L , NaOH tinh thể

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức $\text{Co}^{2+} - \text{H}_4\text{L}$ vào pH

Khi chưa tham gia tạo phức thì Co^{2+} và H_4L đều tồn tại ở trạng thái tự do. Như đã giới thiệu trong phần tổng quan, chỉ có một số ít ion kim loại ở trạng thái tự do có hoạt tính xúc tác tiêu biểu là ion Fe^{2+} và Fe^{3+} (hệ Fenton gồm $\text{Fe}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$ được coi là tác nhân oxy hóa khá mạnh trong phản ứng oxy hóa chất hữu cơ).

Khi có mặt đồng thời cả Co^{2+} , H_4L : lúc này Co^{2+} sẽ tạo phức đồng thể với H_4L và chính phức xúc tác tạo thành sẽ đóng vai trò là chất xúc tác hoạt hóa phân tử H_2O_2 tạo thành gốc tự do OH^* - một tác nhân oxy hóa rất mạnh có thể oxy hóa hoàn toàn các chất màu hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm.

pH là yếu tố có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính xúc tác của phức đồng thể, chính vì vậy trước hết chúng tôi khảo sát hoạt tính xúc tác của hệ trên theo pH.

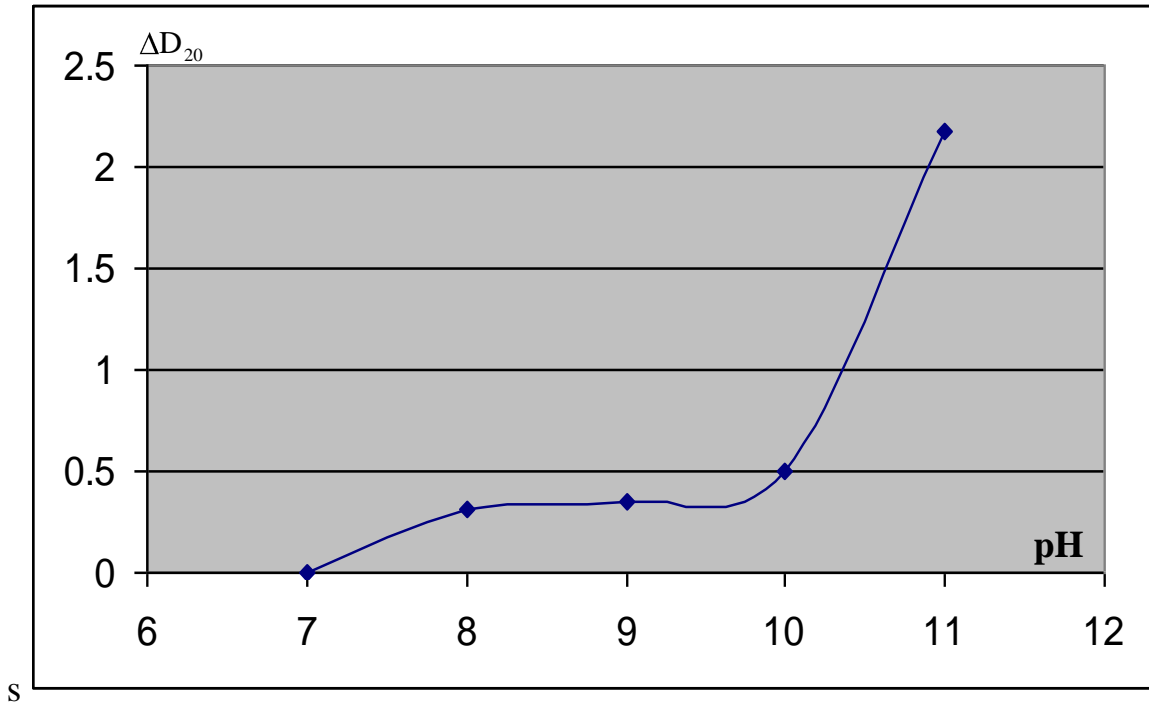
Cách tiến hành phản ứng như sau:

Cho lần lượt vào bình phản ứng: H_2O , nước thải dệt nhuộm, Co^{2+} , H_4L (với nồng độ xác định), sau đó điều chỉnh đến pH xác định bằng dung dịch NaOH hoặc H_2SO_4 . Cuối cùng thêm tiếp H_2O_2 vào hệ phản ứng và theo dõi sự biến đổi màu của nước thải dệt nhuộm tại bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda = 612\text{nm}$ theo thời gian. Kết quả khảo sát hoạt tính xúc tác của phức phụ thuộc vào pH với các điều kiện: $[\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-2} \text{ (M)}$, $[\text{H}_4\text{L}]_0 = 10^{-2} \text{ (M)}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-1} \text{ (M)}$ được thể hiện trên bảng 3.1.

Bảng 3.1. Sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm theo pH

pH \ t(s)	7	8	9	10	11
0	$A_0 = 1.611$	$A_0 = 1.93$	$A_0 = 1.975$	$A_0 = 2.17$	$A_0 = 2.44$
20	1.61	1.617	1.624	1.666	0.265
40	1.606	1.604	1.594	1.504	0.053
60	1.604	1.599	1.579	1.353	0.029
80	1.603	1.594	1.583	1.087	0
ΔD_{20}	0.001	0.313	0.351	0.504	2.179

Từ kết quả trên bảng 3.1, vẽ đồ thị phụ thuộc của hiệu mật độ quang ΔD của nước thải tại thời điểm $t = 20$ giây vào pH ta được đồ thị như trên hình 3.1.



Hình 3.1. Sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm theo pH

Kết quả trên hình 3.1 cho thấy: Trong khoảng pH = 7 ÷ 8, màu của nước thải giảm đi không đáng kể chứng tỏ tại vùng pH thấp chưa phải là môi trường thích hợp lý tưởng để phản ứng tạo phức xúc tác giữa Co^{2+} và H_4L được tạo thành, quá trình xúc tác xảy ra yếu.

Khi tăng dần pH từ 9 đến 10, độ màu của nước thải dệt nhuộm giảm đi rõ rệt, chứng tỏ phức xúc tác đã được hình thành và có hoạt tính khá mạnh.

Khi pH $\geq 10,5$, độ màu của nước thải giảm đi rất nhanh nhưng lúc này đã quan sát thấy sự xuất hiện các vẩn đục do Co^{2+} bị kết tủa trong môi trường kiềm. xử lý ở pH $\geq 10,5$ sẽ phải mất thêm một công đoạn nữa sau khi loại màu của nước thải đó là xử lý kiềm cho nước thải sau khi xử lý. Để đảm bảo cho tính đồng thể của hệ, chúng tôi chọn pH = 10 cho các nghiên cứu tiếp theo.



$pH=7\div 8$

$pH=9\div 10$

$pH\geq 10,5$

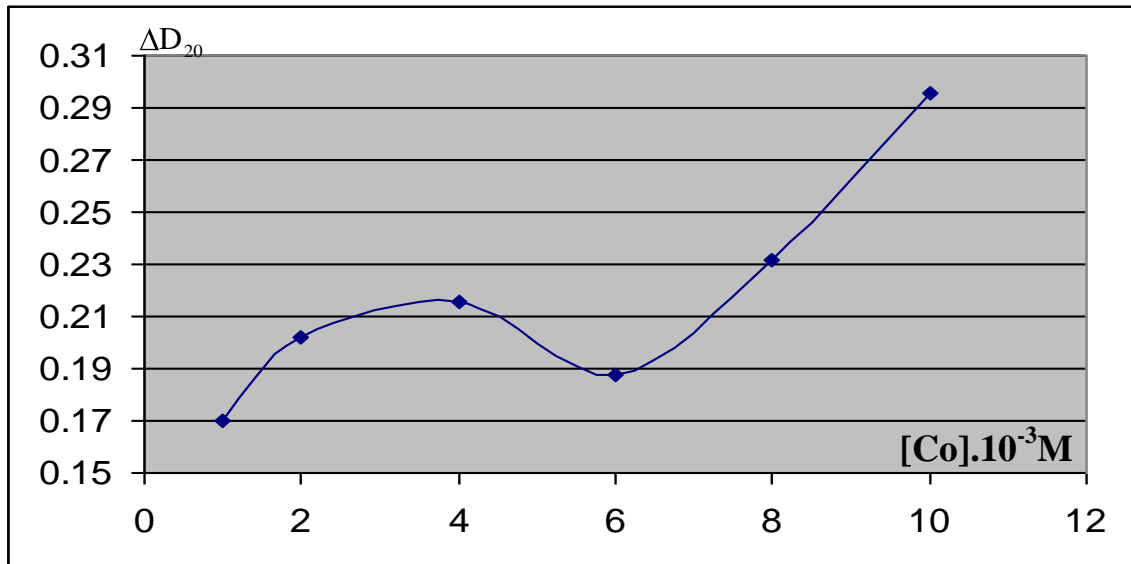
Hình 3.2. Sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm theo pH

3.2. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức $Co^{2+} - H_4L$ vào nồng độ Co^{2+}

Cố định giá trị: $[H_2O_2]_0 = 0,1(M)$, $pH = 10$. Chúng tôi theo dõi sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm khi tăng dần nồng độ phản ứng Co^{2+} . Kết quả được thể hiện trên bảng 3.2 và hình 3.2

Bảng 3.2. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ Co^{2+}

$[Co^{2+}]$ t(s)	$10^{-3}M$	$2.10^{-3}M$	$4.10^{-3}M$	$6.10^{-3}M$	$8.10^{-3}M$	$10^{-2}M$
0	$A_0= 1.505$	$A_0=1.53$	$A_0=1.546$	$A_0=1.541$	$A_0=1.579$	$A_0=1.572$
20	1.335	1.328	1.33	1.353	1.347	1.276
40	1.182	0.886	1.312	1.319	1.159	0.831
60	0.751	0.478	1.227	1.252	0.86	0.515
80	0.394	0.164	1.117	1.141	0.62	0.358
100	0.157	0.035	0.992	1.005	0.486	0.225
ΔD_{20}	0.17	0.202	0.216	0.188	0.232	0.296



Hình 3.3. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ Co^{2+}

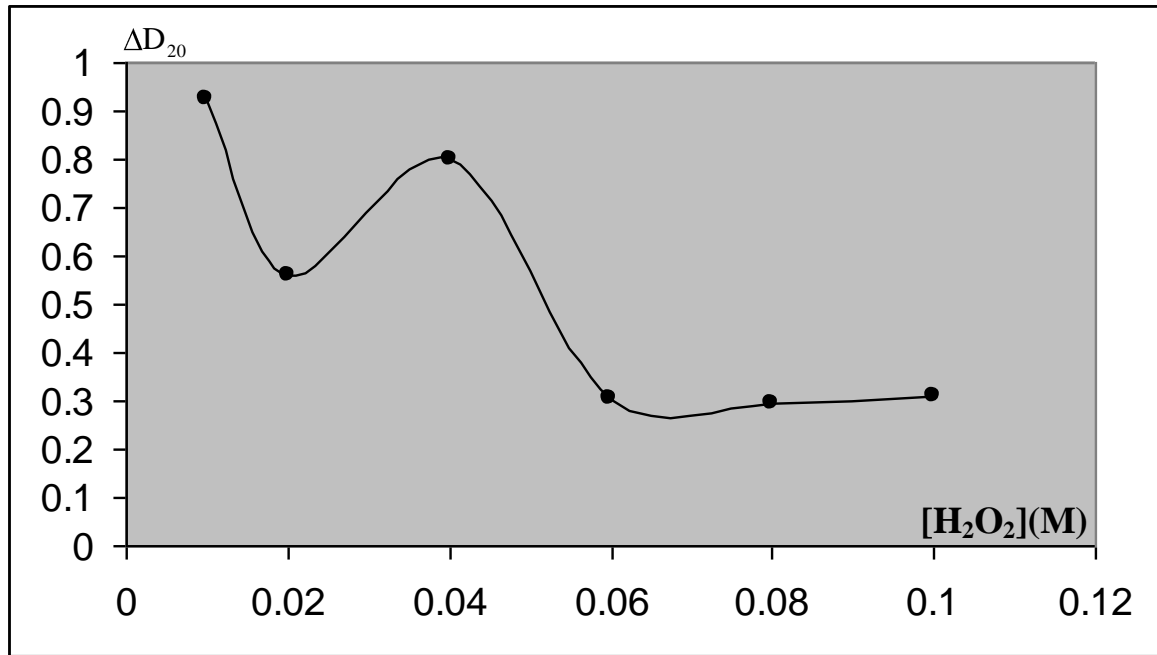
Kết quả thực nghiệm trên cho thấy nồng độ Co^{2+} có ảnh hưởng rất lớn đến hoạt tính xúc tác của phức. Khi nồng độ Co^{2+} tăng thì hoạt tính của phức cũng tăng dần. Với $[Co^{2+}]_0 \geq 8.10^{-3}M$ thì độ màu của nước thải giảm xuống rất nhanh có thể trong khoảng nồng độ này đã tạo điều kiện thuận lợi cho sự tạo thành phức xúc tác 2 nhân có hoạt tính cao.

3.3. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức $Co^{2+} - H_4L$ vào nồng độ H_2O_2

Cố định giá trị: $[Co^{2+}]_0 = 10^{-2}(M)$, pH = 10. Chúng tôi theo dõi sự biến đổi mật độ quang của nước thải dệt nhuộm khi tăng dần nồng độ H_2O_2 . Kết quả được thể hiện trên bảng 3.3 và hình 3.3

Bảng 3.3. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ H_2O_2

[H ₂ O ₂]	0.01M	0.02M	0.04M	0.06M	0.08M	0.1M
t (s)						
0	A ₀ = 1.594	A ₀ = 1.584	A ₀ = 1.6	A ₀ = 1.588	A ₀ = 1.577	A ₀ = 1.6
20	0.668	1.025	0.799	1.285	1.284	1.288
40	0.02	0.155	0.033	0.977	0.97	0.97
60	0.068	0.006	0.037	0.366	0.105	0.348
ΔD ₂₀	0.926	0.559	0.801	0.303	0.293	0.312



Hình 3.4. Sự phụ thuộc hoạt tính xúc tác của phức vào nồng độ H₂O₂

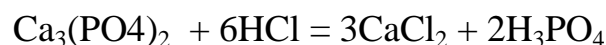
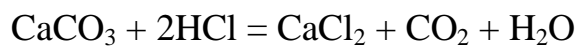
Kết quả thực nghiệm thu được ta thấy: Khi nồng độ phản ứng của H₂O₂ tăng, nước thải dệt nhuộm bắt đầu mất màu. Tại giá trị phản ứng là 0.04M, nước thải mất màu hoàn toàn. Khi nồng độ H₂O₂ tăng, lượng H₂O₂ dư thừa đóng cũng đóng vai trò là chất cạnh gốc tự do OH* [3] nên hiệu suất xử lý giảm.

3.4. Chiết tách chitin từ vỏ tôm và điều chế chitosan

3.4.1. Quá trình chiết tách chitin từ vỏ tôm

* Quá trình khử khoáng

Trong vỏ tôm thành phần chủ yếu là muối CaCO₃, Mg CO₃ và rất ít Ca₃(PO₄)₂, nên thường dùng các loại axit như HCl, H₂SO₄... để khử khoáng. Khi khử khoáng nếu dùng H₂SO₄ sẽ tạo muối khó tan nên ít sử dụng, người ta dùng HCl để khử khoáng theo các phản ứng sau:



Trong quá trình rửa thì muối Cl⁻ tạo thành được rửa trôi, nồng độ axit HCl có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng của chitosan thành phẩm, đồng thời có ảnh hưởng lớn đến thời gian và hiệu quả khử khoáng. Nếu nồng độ HCl cao sẽ rút

ngăn được thời gian khử khoáng nhưng sẽ làm cắt mạch do có hiện tượng thủy phân các liên kết β - (1-4) glucozit để tạo thành các polyme có trọng lượng phân tử trung bình thấp, có khi thủy phân triệt để đến glucosamin. Ngược lại nếu nồng độ HCl thấp thì quá trình khử khoáng sẽ không triệt để và thời gian xử lý kéo dài ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

Sau khi khử khoáng tiến hành rửa trung tính, công đoạn này có tác dụng rửa trôi hết các muối, axit dư tan trong nước. Quá trình rửa kết thúc khi dịch rửa cho pH= 7.



Hình 3.5. Quá trình khử khoáng

***Quá trình loại protein**

Ta tiến hành loại bỏ hoàn toàn protein bằng dung dịch NaOH 10%, protein bị kiềm thủy phân thành các amin tự do tan và được loại ra theo quy trình rửa trôi. Lượng NaOH 10% cho vào đến khi ngập toàn bộ vỏ tôm và kiểm tra đến khi pH=11-12 là được để đảm bảo việc loại protein được hoàn toàn. Đun ở nhiệt độ 90 - 95°C trong 3-4h, sản phẩm sau khi đun được rửa sạch bằng nước thường hoặc nước cất đến pH = 7.

Tiếp đến chúng tôi tiến hành rửa trung tính, nhằm mục đích rửa trôi hết các muối natri, các amin tự do và NaOH dư, sấy khô ở 60°C thu được chitin thô.

*Hình 3.6. Quá trình khử protein**Hình 3.7. Chitin thô*

3.4.2. Điều chế chitosan

Quá trình điều chế chitin thành chitosan thực chất là quá trình de acetyl hóa chitin, chuyển nhóm $-NHCOCH_3$ thành nhóm NH_2 và loại bỏ nhóm $-CH_3CO$, chuyển hóa muối natri CH_3COONa . Để thực hiện quá trình de acetyl hóa hoàn toàn, người ta sử dụng $NaOH$ đậm đặc 40% thời gian 2h nhiệt độ 110-120°C.

Ở đây dựa vào tính chất chitosan tan được trong dung dịch axit loãng tạo thành dung dịch keo trong suốt, trong khi chitin không tan do đó ta có thể sơ bộ kiểm tra mức độ chuyển hóa chitin thành chitosan bằng cách lấy một ít sản phẩm cho vào CH_3COOH 1%. Nếu sản phẩm tan tạo thành dung dịch keo trong suốt là được. Sau đó rửa trung tính và sấy khô, chitosan thu được có màu trắng sáng.

*Hình 3.8. Quá trình đun chitin trong $NaOH$ 40%*

3.5. Gắn xúc tác phức trên nền chitin

Sau khi đã xác định được các điều kiện tối ưu: pH, nồng độ Co^{2+} cũng như nồng độ H_2O_2 , chúng tôi tiến hành gắn xúc tác phức trên nền chitin. Thực nghiệm quá trình gắn xúc tác nền chitin được tiến hành như sau:

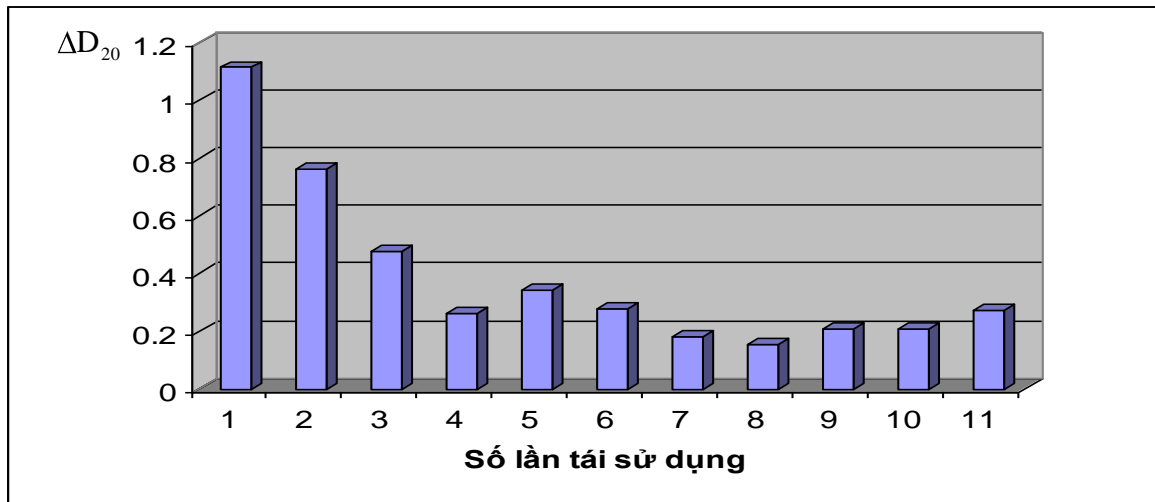
Cho vào bình tam giác các dung dịch CoSO_4 và H_4L với nồng độ tối ưu đã tính trước, sau đó điều chỉnh đến pH thích hợp cho sự tạo thành phức xúc tác bằng các dung dịch NaOH hoặc H_2SO_4 , tiếp tục cho vào bình trên 1g chitin, đưa hỗn hợp lên máy lắc trong khoảng thời gian 60 phút. Sau đó lọc thu lấy phần rắn (chitin + phức xúc tác) qua giấy lọc. Sử dụng hỗn hợp dị thể trên làm chất xúc tác cho phản ứng oxy hóa chất màu của nước thải dệt nhuộm bằng H_2O_2 . Sau mỗi lần xúc tác, hỗn hợp dị thể trên lại được lọc và sấy khô để sử dụng lại cho những lần sau. Hoạt tính xúc tác của phức sau các lần tái sử dụng được thể hiện trên bảng 3.4 và 3.5 và hình 3.4.

Bảng 3.4. Hoạt tính xúc tác của phức sau 6 lần tái sử dụng

STT t(s)	1	2	3	4	5	6
0	$A_0=$ 2.525	$A_0=$ 1.957	$A_0=$ 1.872	$A_0=$ 2.018	$A_0=$ 1.864	$A_0=$ 1.987
20	1.412	1.197	1.397	1.757	1.52	1.709
40	0.832	0.823	0.846	1.092	1.1	1.286
60	0.479	0.509	0.602	0.619	1.022	0.934
80	0.257	0.388	0.503	0.368	0.713	0.384
ΔD_{20}	1.113	0.76	0.475	0.261	0.344	0.278

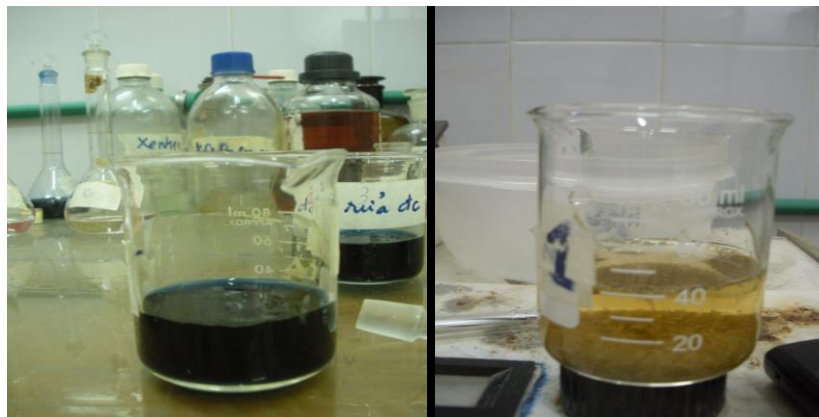
Bảng 3.5. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng

STT t(s)	7	8	9	10	11
0	$A_0= 2.525$	$A_0= 1.957$	$A_0= 1.872$	$A_0= 2.018$	$A_0= 1.864$
20	1.412	1.197	1.397	1.757	1.52
40	0.832	0.823	0.846	1.092	1.1
60	0.479	0.509	0.602	0.619	1.022
80	0.257	0.388	0.503	0.368	0.713
ΔD_{20}	0.18	0.155	0.208	0.207	0.273



Hình 3.9. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng

Kết quả trên cho thấy hoạt tính của phức giảm khá mạnh từ lần 1 xuống lần 2 và lần 3 nguyên nhân có thể do phức gắn trên chitin đã bị rửa trôi vào dung dịch một phần làm cho lượng chất xúc tác giảm đi. Ở các lần tiếp theo hoạt tính của phức giảm chậm hơn và dần ổn định. Sau khi tái sử dụng 11 lần, hoạt tính xúc tác của phức vẫn cao, độ màu của nước thải giảm đi rõ rệt và bằng mắt thường cũng có thể quan sát được sự giảm màu này, kết quả này cũng cho thấy chitin có khả năng gắn kết khá bền với phức chất, góp phần tiết kiệm một lượng hóa chất lớn trong quá trình xử lý nước thải nhuộm.



Hình 3.10. Hoạt tính xúc tác của phức sau khi gắn lên chitin

3.6. Gắn xúc tác phức trên nền chitosan

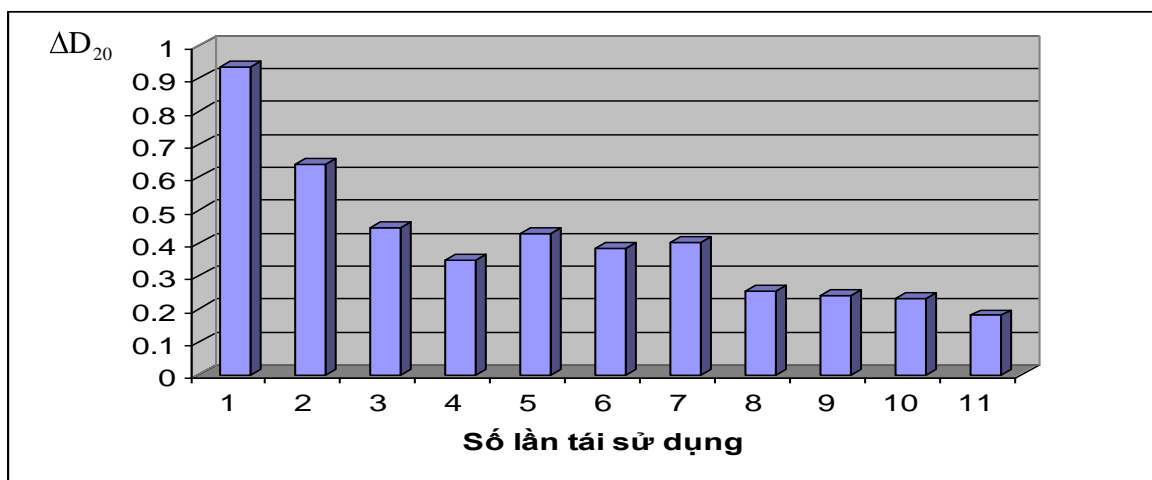
Tiến hành thí nghiệm tương tự như đối với trường hợp gắn phức xúc tác lên chitin, ở đây chúng tôi đã thay thế chitin bằng chitosan. Hoạt tính xúc tác của phức sau các lần tái sử dụng được thể hiện trên bảng 3.6 và 3.7 và hình 3.5.

Bảng 3.6. Hoạt tính xúc tác của phức sau 6 lần tái sử dụng

STT t(s)	1	2	3	4	5	6
0	$A_0= 2.15$	$A_0=1.954$	$A_0= 1.97$	$A_0= 1.947$	$A_0=1.949$	$A_0= 2.004$
20	1.217	1.316	1.523	1.6	1.52	1.619
40	0.479	0.467	0.76	1.187	1.211	1.322
60	0.099	0.269	0.561	0.766	0.801	0.834
80	0.023	0.173	0.479	0.71	0.623	0.714
ΔD_{20}	0.933	0.638	0.447	0.347	0.429	0.385

Bảng 3.7. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng

STT t(s)	7	8	9	10	11
0	$A_0= 2.006$	$A_0= 1.984$	$A_0= 1.973$	$A_0= 1.986$	$A_0= 1.994$
20	1.605	1.73	1.734	1.755	1.814
40	1.322	1.345	1.394	1.494	1.554
60	1.026	1.076	1.033	1.065	1.157
80	0.799	0.832	0.798	0.854	0.829
ΔD_{20}	0.401	0.254	0.239	0.231	0.18



Hình 3.11. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng

Kết quả thu được tương tự như kết quả của trường hợp gắn phức xúc tác trên nền chitin, hoạt tính xúc tác của phức trong hai trường hợp khác nhau không đáng kể, chứng tỏ chitin và chitosan đều có khả năng liên kết với phức tương đương nhau.

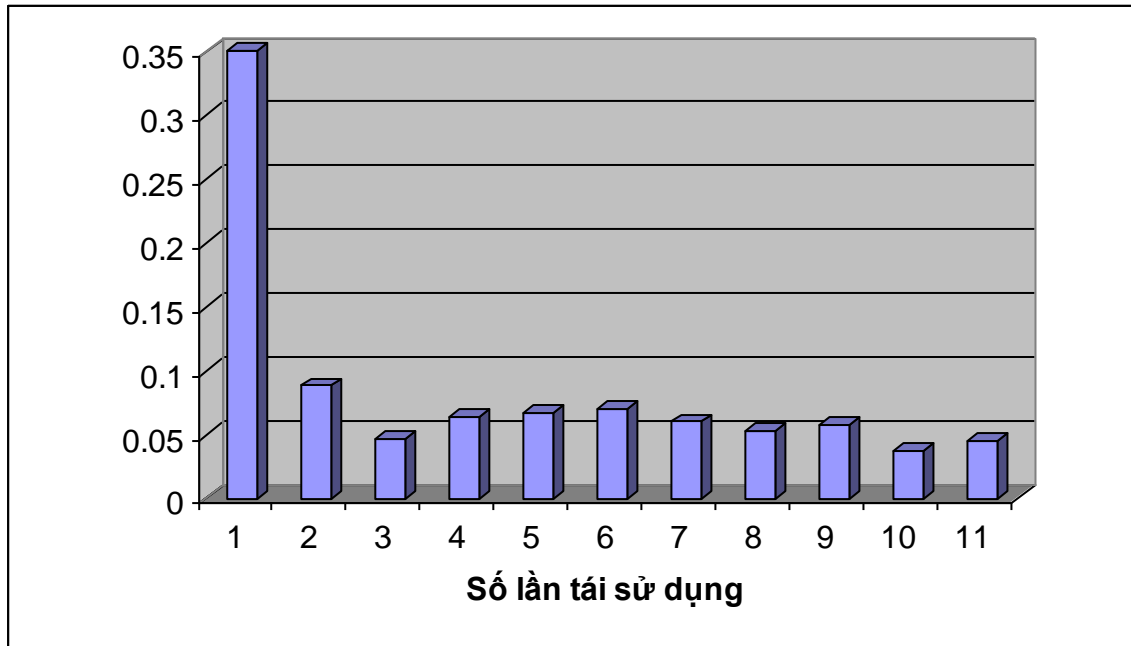
Để đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tương tác giữa phức xúc tác và chitosan, sau khi hỗn hợp gồm chitosan và phức được lắc khoảng thời gian 60 phút. Lọc thu lấy phần rắn (hỗn hợp dị thể chitosan + phức xúc tác). Hỗn hợp dị thể sau khi lọc được sấy khô ở nhiệt độ 80⁰C. Hoạt tính xúc tác của phức sau các lần tái sử dụng được thể hiện trên bảng 3.8 và 3.9 và hình 3.7.

Bảng 3.8. Hoạt tính xúc tác của phức sau 6 lần tái sử dụng

STT t(s)	1	2	3	4	5	6
0	A ₀ =2.239	A ₀ =1.984	A ₀ =1.968	A ₀ =1.956	A ₀ =1.965	A ₀ =1.974
20	1.889	1.896	1.922	1.892	1.898	1.904
40	1.288	1.35	1.669	1.627	1.707	1.71
60	1.075	0.92	1.334	1.522	1.441	1.443
80	0.401	0.456	0.871	0.622	0.829	0.944
ΔD ₂₀	0.35	0.088	0.046	0.064	0.067	0.07

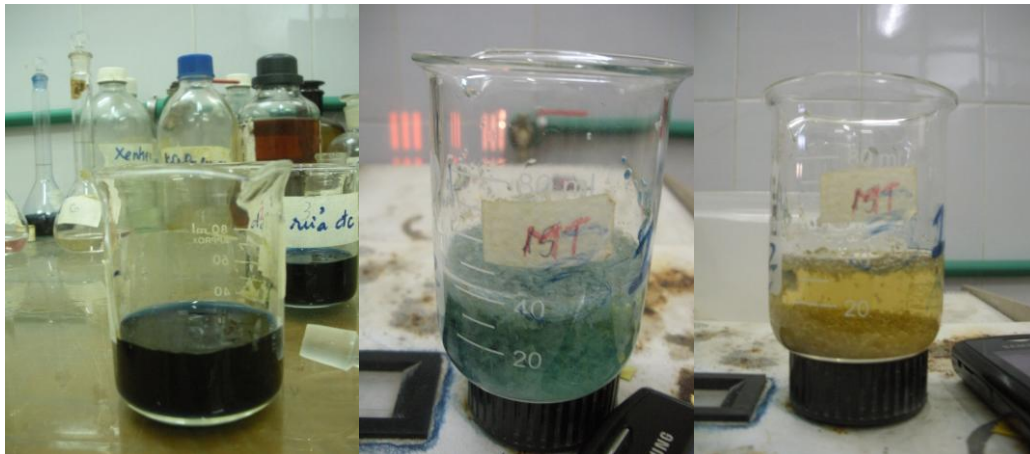
Bảng 3.9. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng

STT t(s)	7	8	9	10	11
0	A ₀ =1.965	A ₀ =1.966	A ₀ =1.976	A ₀ =1.968	A ₀ =1.977
20	1.905	1.913	1.919	1.931	1.932
40	1.731	1.619	1.715	1.722	1.488
60	1.456	1.541	1.522	1.525	1.265
80	1.056	1.216	1.316	1.328	1.031
ΔD ₂₀	0.06	0.053	0.057	0.037	0.045



Hình 3.12. Hoạt tính xúc tác của phức sau 11 lần tái sử dụng

Kết quả trên hình 3.7 cho thấy khi sấy hỗn hợp ở nhiệt độ 80⁰C thì hoạt tính xúc tác của phức lại giảm đi có thể ở nhiệt độ cao thì thành phần hoặc cấu trúc của phức xúc tác đã bị thay đổi dẫn đến hoạt tính xúc tác của phức bị giảm đi rõ rệt.



Hình 3.13. Hoạt tính xúc tác của phức sau khi gắn lên chitosan

3.7. Đánh giá hoạt tính xúc tác của phức thông qua độ giảm COD

Như đã trình bày trong phần tổng quan, phức xúc tác tạo bởi Co^{2+} và H_4L sẽ tương tác với H_2O_2 tạo thành gốc tự do OH^* là tác nhân oxy hóa rất mạnh, có thể oxy hóa các chất hữu cơ thành CO_2 và nước vì vậy sẽ làm giảm COD của nước thải.

Chúng tôi đã sử dụng 2 hệ xúc tác là (chitin + phức xúc tác) và (chitosan + phức xúc tác) để xúc tác cho phản ứng oxy hóa nước thải dệt nhuộm có COD đầu vào là 2404mg/l bằng H_2O_2 trong khoảng thời gian 20 phút. Kết quả được thể hiện trên bảng 3.10.

Bảng 3.10. Đánh giá hoạt tính của phức thông qua độ giảm COD của nước thải dệt nhuộm

Hệ xúc tác	chitin + phức	H/s xử lý	chitosan + phức	H/s xử lý
COD đầu ra (mg/l)	727	69,76%	556	76,87%

Kết quả trên cho thấy trong cả 2 trường hợp, phức tạo bởi Co^{2+} và axit citric đều có hoạt tính xúc tác khá mạnh, trong khoảng thời gian ngắn đã khoáng hóa được một lượng chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm.

KẾT LUẬN

Sau một thời gian thực hiện đề tài khóa luận “*Nghiên cứu hoạt tính xúc tác của phức Co^{2+} và axit citric và gắn phức xúc tác trên nền polime hữu cơ để xúc tác xử lý nước thải dệt nhuộm bằng H_2O_2* ” em đã thu được những kết quả sau:

1. Tìm hiểu quy trình dệt nhuộm, các dòng nước thải của quá trình nhuộm vải, vấn đề ô nhiễm do nước thải dệt nhuộm gây và tìm hiểu một số biện pháp xử lý nước thải dệt nhuộm.
2. Đã xác định điều kiện tối ưu của quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp sử dụng H_2O_2 thông qua việc xác định pH, Nồng độ Co^{2+} , H_4L , H_2O_2 , thời gian phản ứng .
 - Xác định được giá trị pH tối ưu, nồng độ xúc tác Co^{2+} - H_4L tối ưu để thực hiện cấy phức xúc tác lên polyme hữu cơ chitin và chitosan.
3. Tìm hiểu quy trình chiết tách chitin và điều chế thành chitosan phục vụ cho quá trình làm thí nghiệm.
4. Gắn phức xúc tác lên nền chitin và chitosan sau khi đã chiết tách thành công chitin và chitosan. Đánh giá hoạt tính của xúc tác khi được cấy trên chitin và chitosan. Đánh giá hoạt tính của xúc tác thông qua độ giảm của COD.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Cát (1999), “Cơ sở hoá học và kỹ thuật xử lý nước”, *NXB Thanh niên*, Hà Nội.
2. Nguyễn Văn Dưỡng, Trần Thị Mai, Nguyễn Văn Xuyên. Động học phản ứng oxy hoá Indigocarmine bằng H_2O_2 dưới tác dụng xúc tác của phức Co(II) - axit Xitric. *Tạp chí hoá học T43.(N⁰3)*, tr.371-374.
3. Nguyễn Văn Dưỡng. *Luận án Tiến Sĩ*. Hà Nội - 2010.
4. Nguyễn Văn Dưỡng, Trần Thị Mai, Nguyễn Văn Xuyên. *Nghiên cứu xử lý nước thải sản xuất giấy bằng H_2O_2 dưới tác dụng hoạt hóa của phức Co^{2+} - axit xitric*. Hội nghị Khoa học công nghệ môi trường, Đại học Hàng hải Việt Nam 10/2007. Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội - 2007, Tr.25 - 33.
5. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2004), “Các quá trình oxy hoá nâng cao trong xử lý nước và nước thải”, *NXB khoa học và kỹ thuật*, Hà Nội.
6. <http://www.vietnamtextile.org.vn>
7. Nguyễn Văn Phước, Võ Chí Cường - Nghiên cứu nâng cao hiệu quả xử lý COD khó phân huy sinh học trong nước rác bằng phản ứng Fenton - *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, tập 10, số 01-2010.
8. Cao Hữu Trọng, Hoàng Thị Lĩnh (1995), “Hoá học thuốc nhuộm”, *NXB Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
9. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2002), “Giáo trình công nghệ xử lý nước thải”, *NXB Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
10. Adel Al-Kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan. Treatment of textile wastewater by advanced Oxidation Processes - A review. *Global Nest: the Int. J. Voi 6, No 3*, pp 222-230, 2004.
11. Simon Parson (2004) - *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Publishing, Alliance House, London, UK.

12. Ayrton Figueiredo Martins (1998), “ Advanced oxidation processes to effluent stream from an agrochemical industry”, *Pure and Application Chemical*, Vol. 70, No. 12, pp. 2271-2279
13. Bousselmi L., S.U. Geissen and H.Schroeder (2004), “Textile wastewater treatment and reuse by solar catalysis: results from a pilot plant in Tunisia”, *Water Science and Technology*, Vol. 42, No. 8, pp. 27-40.
14. Boncz, A.M., H.Bruning and W.H.Rulkens (2003), “Innovative reactor technology for selective oxidation of toxic organic pollutants in wastewater by ozone”, *Water Science and Technology*, Vol. 47, No. 10, pp. 17-24
15. Brik M., B.Chamam, P.Schoberl, R.Braun and W.Fuchs (2004), “Effect of ozone, chlorine and hydrogen peroxide on the elimination of colour in treated textile wastewater by MBR”, *Water Science and Technology*, Vol. 49, No. 4, pp. 299-303
16. Rosli. Development of biological treatment system for reduction of COD from textile wastewater. Master Dissertation, University Technology Malaysia, 2006.
17. Tạp chí khoa học và công nghệ, tập 45, số 3, 2007 (trang 51÷ 58).