

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỚI

.....***.....

PHẠM THỊ MINH

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM CỦA QUÁ TRÌNH KHOÁNG
HÓA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ HỌ AZO TRONG
NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP
FENTON ĐIỆN HÓA**

LUẬN ÁN TIẾN SỸ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2013

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

VIỆN KỸ THUẬT NHIỆT ĐỚI

.....***.....

PHẠM THỊ MINH

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM CỦA QUÁ TRÌNH KHOÁNG
HÓA MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ HỌ AZO TRONG
NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP
FENTON ĐIỆN HÓA**

LUẬN ÁN TIẾN SỸ HÓA HỌC

Chuyên ngành: Hóa lí thuyết và hóa lí

Mã số: 62 44 01 19

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Nguyễn Thị Lê Hiền
2. PGS.TS. Đinh Thị Mai Thanh

Hà Nội - 2013

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, em xin trân trọng cảm ơn PGS.TS. Nguyễn Thị Lê Hiền và PGS.TS. Đinh Thị Mai Thanh đã tận tình hướng dẫn và truyền đạt kiến thức, kinh nghiệm trong suốt quá trình em thực hiện đề tài luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn tập thể cán bộ nghiên cứu phòng Ăn mòn và bảo vệ kim loại, Viện Kỹ thuật nhiệt đới đã nhiệt tình giúp đỡ tôi trong thời gian thực hiện các nội dung của đề tài luận án.

Em xin chân thành cảm ơn một số Thầy, Cô giáo Khoa Hóa học, trường đại học Sư phạm Hà Nội đã nhiệt tình giúp đỡ em về mặt kiến thức và hỗ trợ một số thiết bị thực nghiệm có liên quan đến đề tài luận án.

Xin gửi lời cảm ơn sâu sắc tới gia đình và bạn bè đã luôn động viên, chia sẻ và giúp đỡ tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu.

Tác giả luận án

Phạm Thị Minh

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, đây là công trình do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của người hướng dẫn khoa học. Một số nhiệm vụ nghiên cứu là thành quả tập thể đã được các đồng sự cho phép sử dụng. Các số liệu, kết quả trình bày trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất kỳ công trình luận án nào khác.

Tác giả luận án

Phạm Thị Minh

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

AQDS	Antraquinondisunphonat
C	Cacbon
C/Ppy	Điện cực cacbon có phủ màng polypyrrol
C/Ppy(oxit)/Ppy	Điện cực cacbon có phủ màng: polypyrrol(oxit) và polypyrrol
COD	Nhu cầu oxy hóa học
Δ COD	Độ suy giảm nhu cầu oxy hóa học
%COD	Hiệu suất suy giảm COD trong quá trình khoáng hóa
Dye	Thuốc nhuộm
[Dye]	Nồng độ thuốc nhuộm
EDX	Phổ tán xạ năng lượng tia X
η	Hiệu suất phân hủy
H	Hiệu suất dòng khoáng hóa
PANi	Polyanilin
Ppy	Polypyrrol
Ppy(oxit)	vật liệu composit polypyrrol có chứa oxit
Pt	Platin
PT	Polythiophen
PTFE	Polytetrafloetylen
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua
UV-Vis	Phổ tử ngoại khả kiến
VLN	Vật liệu nền
X-Ray	Phổ nhiễu xạ tia X

MỞ ĐẦU

Hiện nay, trước sự phát triển ngày càng lớn mạnh của đất nước về kinh tế và xã hội, đặc biệt là sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp đã ảnh hưởng rất lớn đến môi trường sống của con người. Bên cạnh sự lớn mạnh của nền kinh tế đất nước là hiện trạng các cơ sở hạ tầng xuống cấp trầm trọng và sự ô nhiễm môi trường đang ở mức báo động. Một trong những ngành công nghiệp gây ô nhiễm môi trường lớn là ngành dệt nhuộm. Bên cạnh các công ty, nhà máy còn có hàng ngàn cơ sở nhỏ lẻ từ các làng nghề truyền thống. Với quy mô sản xuất nhỏ, lẻ nên lượng nước thải sau sản xuất hầu như không được xử lý, mà được thải trực tiếp ra hệ thống cống rãnh và đổ thẳng xuống hồ ao, sông, ngòi gây ô nhiễm nghiêm trọng tầng nước mặt, mạch nước ngầm và ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người.

Với dây chuyền công nghệ phức tạp, bao gồm nhiều công đoạn sản xuất khác nhau nên nước thải sau sản xuất dệt nhuộm chứa nhiều loại hợp chất hữu cơ độc hại, đặc biệt là các công đoạn tẩy trắng và nhuộm màu. Việc tẩy, nhuộm vải bằng các loại thuốc nhuộm khác nhau như thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm phân tán... khiến cho lượng nước thải chứa nhiều chất ô nhiễm khác nhau (chất tạo màu, chất làm bền màu...) [1,2]. Bên cạnh những lợi ích của chất tạo màu họ azo trong công nghiệp nhuộm, thì tác hại của nó không nhỏ khi mà các chất này được thải ra môi trường. Gần đây, các nhà nghiên cứu đã phát hiện ra tính độc hại và nguy hiểm của hợp chất họ azo đối với môi trường sinh thái và con người, đặc biệt là loại thuốc nhuộm này có thể gây ung thư cho người sử dụng sản phẩm [3,4].

Nghiên cứu, xử lý nước thải có chứa hợp chất azo là một vấn đề rất quan trọng nhằm loại bỏ hết các chất này trước khi xả ra môi trường, bảo vệ con người và môi trường sinh thái.

Trong những năm gần đây, đã có nhiều công trình nghiên cứu và sử dụng các phương pháp khác nhau nhằm xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại trong

nước thải như: phương pháp vật lý, phương pháp sinh học, phương pháp hoá học, phương pháp điện hoá... Mỗi phương pháp đều có những ưu điểm và hạn chế nhất định về mặt kỹ thuật cũng như mức độ phù hợp với điều kiện kinh tế của từng quốc gia. Trong đó, việc xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại bằng phương pháp điện hoá hoặc quang điện hoá kết hợp với hiệu ứng Fenton là một trong những hướng nghiên cứu mới đã và đang được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu. Fenton điện hoá là quá trình oxy hoá các ion kim loại chuyển tiếp như Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ... bằng H_2O_2 dưới tác dụng của dòng điện tạo ra ion gốc HO^\bullet hoặc HO_2^\bullet có tính oxy hóa rất cao [5]. Các ion gốc này có khả năng oxy hoá không chọn lọc hầu hết các hợp chất hữu cơ độc hại tạo thành các hợp chất ít độc hơn hoặc oxy hoá hoàn toàn tạo CO_2 và H_2O . Tác nhân H_2O_2 có thể được đưa vào trong dung dịch trong quá trình xử lý, cũng có thể được tạo ra đồng thời trên catốt nhờ phản ứng khử oxy hoà tan trong dung dịch. Quá trình khử oxy hoà tan có thể diễn ra theo cơ chế nhận 2 electron tạo H_2O_2 hoặc nhận 4 electron tạo OH^- phụ thuộc vào bản chất vật liệu điện cực catốt [6]. Các khảo sát gần đây đã cho thấy, điện cực composit chế tạo từ oxit phức hợp của kim loại chuyển tiếp có cấu trúc spinel trên chất mang là các polyme dẫn điện như polypyrrol (Ppy), polyanilin (PANi), polythiophen (PT)... có khả năng xúc tác tốt cho quá trình khử oxy tạo H_2O_2 trên catốt [7-9].

Với mục đích hiểu rõ hơn về đặc điểm quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại, đặc biệt là hợp chất tạo màu họ azo bằng phương pháp Fenton điện hóa, qua đó xác định được điều kiện thích hợp để xử lý nước thải dệt nhuộm thực tế nên đề tài luận án “**Nghiên cứu đặc điểm của quá trình khoáng hóa một số hợp chất hữu cơ họ azo trong nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp Fenton điện hóa**” đã được thực hiện.

Mục tiêu nghiên cứu của luận án

- Tổng hợp được oxit phức hợp cấu trúc spinel $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa.

- Tổng hợp được màng Ppy và Ppy(Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄)/Ppy trên điện cực nền cacbon.
- Xác định được chế độ tối ưu cho quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ họ azo trong nước thải dệt nhuộm.
- Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm của một số cơ sở dệt nhuộm bằng hiệu ứng Fenton điện hoá.

Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

- Tổng hợp oxit phức hợp cấu trúc spinel Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ bằng phương pháp đồng kết tủa; nghiên cứu thành phần, cấu trúc và hình thái học của oxit phức hợp thu được.
- Tổng hợp và nghiên cứu đặc tính của màng Ppy và Ppy(Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄)/Ppy.
- Đặc tính điện hóa của điện cực anốt platin và điện cực catốt nền cacbon trong dung dịch chứa hợp chất màu azo.
- Quá trình khoáng hóa một số chất azo bằng phương pháp Fenton điện hóa.
- Xử lý trong phòng thí nghiệm một số mẫu nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp Fenton điện hóa.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Nước thải dệt nhuộm

1.1.1. Nguồn phát sinh nước thải dệt nhuộm

Nguồn nước thải phát sinh trong công nghiệp dệt nhuộm 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. Nhu cầu sử dụng nước trong nhà máy dệt nhuộm rất lớn và thay đổi tùy theo mặt hàng khác nhau. Theo phân tích của các chuyên gia, lượng nước được sử dụng trong các công đoạn sản xuất chiếm 72,3 %, chủ yếu là từ các công đoạn nhuộm và hoàn tất sản phẩm. Người ta có thể tính sơ lược nhu cầu sử dụng nước cho 1 mét vải nằm trong phạm vi từ 12 - 65 lít và thải ra 10 - 40 lít nước. Vấn đề ô nhiễm chủ yếu trong ngành công nghiệp dệt nhuộm là sự ô nhiễm nguồn nước. Xét hai yếu tố là lượng nước thải và thành phần các chất ô nhiễm trong nước thải thì ngành dệt nhuộm được đánh giá là ô nhiễm nhất trong số các ngành công nghiệp [1,2].

1.1.2. Đặc tính của nước thải dệt nhuộm

Đặc tính của nước thải dệt nhuộm nói chung và nước thải dệt nhuộm làng nghề Vạn Phúc, Dương Nội nói riêng đều chứa các loại hợp chất tạo màu hữu cơ, do đó có các chỉ số pH, DO, BOD, COD... rất cao (xem bảng 1.1), vượt quá tiêu chuẩn cho phép được thải ra môi trường sinh thái (xem bảng 1.2).

Bảng 1.1. Đặc tính nước thải của một số cơ sở dệt nhuộm ở Hà Nội [13]

Tên nhà máy	Độ pH	Độ màu	COD (mg/l)	BOD (mg/l)
Dệt Hà Nội	9-10	250-500	230-500	90-120
Dệt kim Thăng Long	8-12	168	443	132
Dệt nhuộm Vạn Phúc	8-11	750	380-890	120
Dệt nhuộm Dương Nội	8-11	750	380-890	106

Bảng 1.2. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt may [14]

TT	Thông số	Đơn vị	Giới hạn theo TCVN 2008	
			A	B
1	Độ màu	Pt-Co	50	150
2	Độ pH	-	6 - 9	5,5 - 9
3	BOD ₅ (ở 20°C)	mg/l	30	50
4	COD	mg/l	75	100

Như vậy, nước thải công nghiệp nói chung và nước thải ngành dệt nhuộm nói riêng để đạt tiêu chuẩn cho phép thải ra môi trường sinh thái cần tuân thủ nghiêm ngặt khâu xử lý các hóa chất gây ô nhiễm môi trường có mặt trong nước thải sau khi sản xuất hoặc chế biến các sản phẩm công nghiệp.

1.1.3. Các chất ô nhiễm chính trong nước thải dệt nhuộm

Các chất ô nhiễm chủ yếu có trong nước thải dệt nhuộm là các chất hữu cơ khó phân hủy, thuốc nhuộm, chất hoạt động bề mặt, các hợp chất halogen hữu cơ, muối trung tính làm tăng tổng hàm lượng chất rắn, nhiệt độ cao và pH của nước thải cao do lượng kiềm lớn. Trong đó, thuốc nhuộm là thành phần khó xử lý nhất, đặc biệt là thuốc nhuộm azo - loại thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến nhất hiện nay, chiếm tới 60 - 70 % thị phần [10-12]. Thông thường, các chất màu có trong thuốc nhuộm không bám dính hết vào sợi vải trong quá trình nhuộm mà còn lại một lượng dư nhất định tồn tại trong nước thải. Lượng thuốc nhuộm dư sau công đoạn nhuộm có thể lên đến 50 % tổng lượng thuốc nhuộm được sử dụng ban đầu [10,11]. Đây chính là nguyên nhân làm cho nước thải dệt nhuộm có độ màu cao và nồng độ chất ô nhiễm lớn.

1.1.4. Các loại thuốc nhuộm thường dùng ở Việt Nam [13]

Thuốc nhuộm là các hợp chất mang màu dạng hữu cơ hoặc dạng phức của các kim loại như Cu, Co, Ni, Cr... Tuy nhiên, hiện nay dạng phức kim loại không còn sử dụng nhiều do nước thải sau khi nhuộm chứa hàm lượng lớn các kim loại nặng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Thuốc nhuộm dạng