

MỞ ĐẦU

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 kinh tế của đất nước. Sự hoạt động của hơn 500.000 nhà máy và hơn 1.000 bãi rác thải 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 nước thải ở các 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 phức 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 người và động vật.

Trước sức ép về môi trường ngày càng lớn, các cơ sản xuất dệt nhuộm, sản xuất sơn, ... không những phải sản xuất phù hợp với những tiêu chuẩn môi trường Việt Nam đã ban hành mà còn phải 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 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, ... Tuy nhiên, khi áp dụng các công nghệ hoặc kết hợp chúng với nhau thường không có hiệu quả cao, nước thải sau xử lý không đảm bảo tiêu chuẩn thải. Một trong những nguyên nhân chính làm ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình xử lý là sự có mặt của các chất ô nhiễm 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 hữu cơ khó phân hủy sẽ cấm được sử dụng trong hoạt động sản xuất. Tuy nhiên, giải pháp trước mắt trong vòng 10 - 15 năm nữa là chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy phải được loại bỏ ra khỏi nước thải.

Để loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy người ta đã áp dụng công nghệ xử lý nước thải tiên tiến như hấp thụ bằng cacbon hoạt tính, công nghệ màng. Tuy nhiên, chi phí của công nghệ màng là rất tốn kém. Biện pháp oxy hóa nâng cao là dựa vào tác nhân oxy hóa O_3 hoặc H_2O_2 , sự kết hợp các tác nhân oxy hóa với tia UV hoặc sử dụng xúc tác TiO_2 hoặc Fe^{2+} .

Biện pháp oxi hóa nâng cao đã được ứng dụng trong xử lý nước từ những năm 1990 trở lại đây nhằm đáp ứng những yêu cầu mới về chất lượng nước uống và nước sinh hoạt cũng như những yêu cầu khắt khe hơn trước về tiêu chuẩn nước thải của các ngành sản xuất công nghiệp. Biện pháp oxi hóa nâng cao là giải pháp không thể thiếu được bên cạnh những công nghệ truyền thống để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ độc hại, khó hoặc không thể phân hủy sinh học trong nước thải đô thị và công nghiệp.

Với mục đích nâng cao tính thực tế cho sinh viên trong quá trình học tập và góp phần xử lý nước thải chứa chất hữu cơ khó phân hủy, đề tài nghiên cứu khoa học " *Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp oxy hóa H_2O_2 sử dụng hoạt hóa tia UV thử nghiệm trên mô hình pilot phòng thí nghiệm*" đã được thực hiện, với nội dung sau:

1. Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp với AOPs (sử dụng UV/ H_2O_2).
2. Xây dựng hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp AOPs với quy mô phòng thí nghiệm.
3. Ứng dụng kết quả nghiên cứu để vận hành mô hình hệ thống xử lý nước thải.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về ngành dệt nhuộm và ô nhiễm môi trường [4]

Ngành dệt nhuộm là một trong những ngành lâu đời nhất vì nó gắn liền với nhu cầu cơ bản của loài người về may mặc. Sản lượng 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 nhờ 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 đó 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 hóa 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.

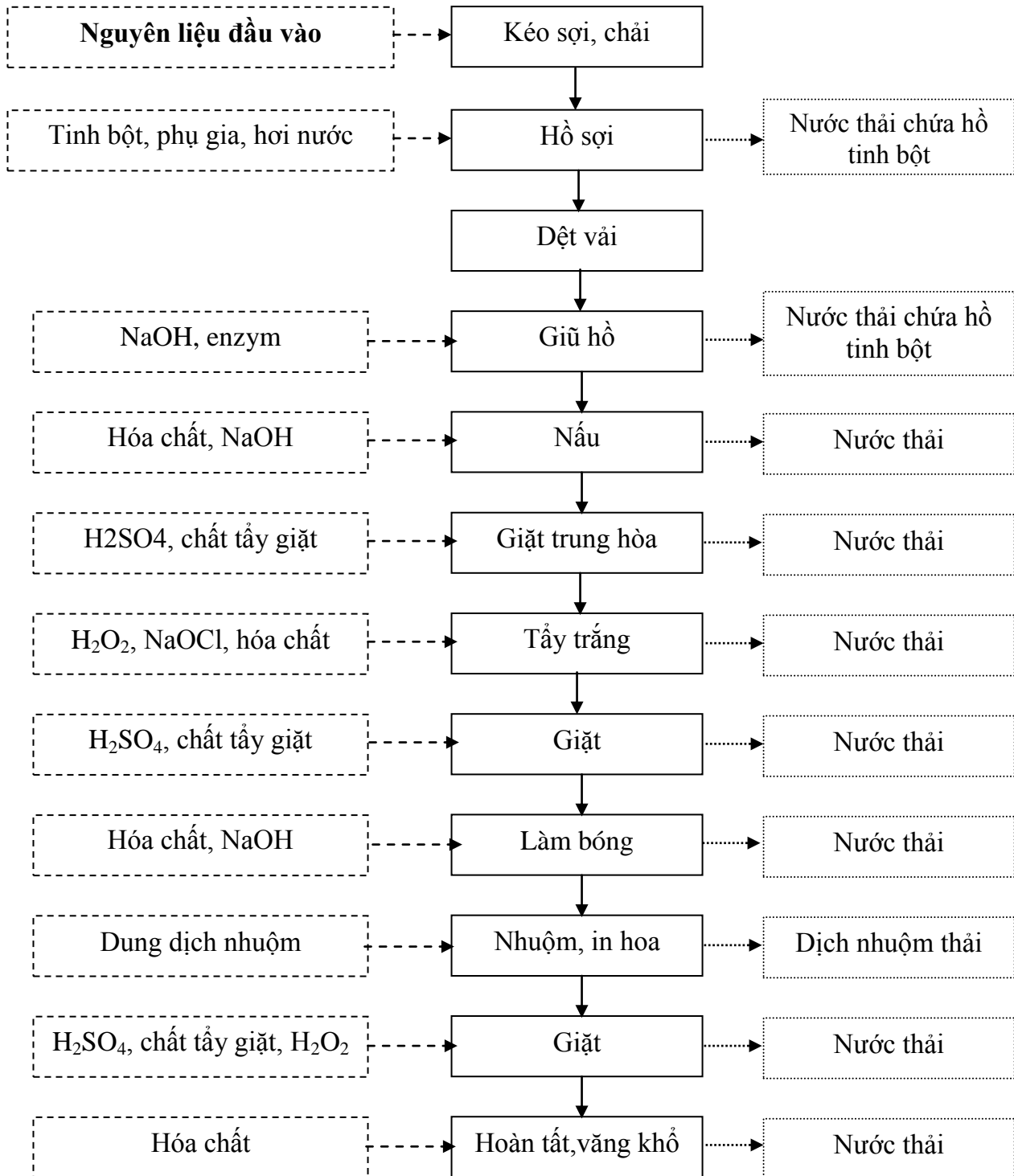
Ở Việt Nam, công nghiệp dệt may đang trên đà phát triển mạnh và đem lại nhiều lợi nhuận trong thu nhập kinh tế.

Tuy nhiên, do đặc thù của ngành mà ngành công nghiệp dệt may luôn là một trong những ngành công nghiệp 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%. Tuy nhiên, tỷ lệ này vẫn còn thấp hơn so với các nước trong khu vực (20 - 25%). Thiết bị còn lại ngành dệt hư mòn nặng nề, nhiều thiết bị quá cũ kỹ, ngành không có đủ phụ tùng thay thế, khôi phục các tính năng công nghệ. Đây cũng là một nguyên nhân làm gia tăng chất thải, cần được khảo sát kỹ và nghiên cứu các phương pháp xử lý kịp thời.

1.2. Hiện trạng ô nhiễm môi trường ngành dệt nhuộm [4]

1.2.1. Quy trình chung công nghệ 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 [4]

- Nhập nguyên liệu: nguyên liệu được nhập dưới các điều kiện bong thô chứa các sợi bong có kích thước khác nhau cùng 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 để sản xuất các mặt hàng.
- Làm sạch: đánh tung, làm sạch và trộn đều bong thô để thu nguyên liệu sạch và đồng đều. Sau quá trình làm sạch, bong thu được dưới dạng các tấm bông phẳng đều.
- 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: đối với sợi bông sử dụng hồ tinh bột và tinh bột biến tính, đối với sợi nhân tạo sử dụng PVA (Polyvinylancol), polycrylat. 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: loại trừ phần hồ còn lại và các tạp chất thiên nhiên bám vào sợi và tách dầu mỡ.
- 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.

Quá trình nhuộm xảy ra theo 4 bước:

- Di chuyển các phân tử thuốc nhuộm đến bề mặt sợi.
- Gắn màu vào bề mặt sợi.
- Khuếch tán màu vào sợi, quá trình này xảy ra chậm.
- Cố định màu vào sợi.

Phần màu không gắn vào sợi vải được thể hiện trong bảng sau:

- 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 màu và ổn định nhiệt. Trong đó sử dụng một số hoá chất chống nhàu, chất làm mềm và hoá chất như metylic, axitaxetic, focmandehit.

1.2.2. Các loại hoá chất sử dụng trong sản xuất dệt nhuộm [6]

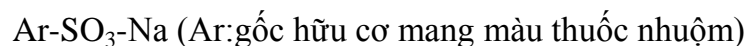
a) Các loại thuốc nhuộm sử dụng trong sản xuất dệt nhuộm

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 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:

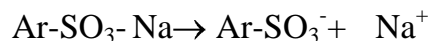
❖ Thuốc nhuộm trực tiếp

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 polyamid 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:



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



Ar-SO_3^- : là ion mang màu có điện tích âm.

Thuốc nhuộm trực tiếp chỉ 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 polyamid 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 EU 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 vixco.

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 axeton ($\text{C}=\text{O}$) trong phân tử nên công thức tổng quát là $\text{R}=\text{C}=\text{O}$. 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ở nhiệt độ $50 - 60^\circ\text{C}$.

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 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 ($-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-NH-CH_2=CH_2-OH$) 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 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 phân tán...

Tỷ lệ các loại thuốc nhuộm không gắn kết vào sợi vải và tồn tại trong nước thải được *b)*
Các loại hoá chất khác sử dụng trong sản xuất 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: $Na_2S_2O_3$ 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 syntepix, 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 silion như : polisiloxan, silicon biến tính. Các chất này có khả năng tạo thành lớp màng mỏng trên vải làm cho vải mềm và mịn.

1.2.3. Hiện trạng ô nhiễm và các chất ô nhiễm [4]

Sự gia tăng đáng kể của ngành dệt may là nhờ sự đóng góp rất lớn của ngành dệt nhuộm. Chất lượng vải, màu sắc và kiểu dáng ưu chuộng là những yếu tố không thể thiếu trong lĩnh vực thời trang. Tuy nhiên, với nhu cầu ngày càng cao về màu sắc và độ bền của thuốc nhuộm, dưới góc độ môi trường thì sự đa dạng về màu sắc và độ bền màu ngày một tăng cao của thuốc nhuộm lại là sự ô nhiễm môi trường mức độ ngày càng trầm trọng hơn và càng khó khăn hơn trong nghiên cứu cơ chế và công nghệ xử lý nước thải.

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 đối đa chỉ đạt 95%. Như vậy, một lượng lớn hoá chất, thuốc nhuộm sẽ bị thải ra môi trường. Theo số liệu thống kê, ngành dệt may thải ra môi trường khoảng 24 - 30 triệu³ 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.

Ở một số nước, tiêu chuẩn cho phép đối với các thông số ô nhiễm của công đoạn nhuộm đã ngày càng giảm xuống, như vậy cũng cho thấy sự tiến bộ trong công nghệ sản xuất của các nước để có thể tuân thủ được theo tiêu chuẩn này. Các cơ sở sản xuất buộc phải thay đổi quy trình công nghệ, thay đổi những hóa chất sử dụng trong đó và các hệ thống xử lý phù hợp cũng phải thay đổi theo. Ví dụ, các thông số tiêu chuẩn đối với nước thải dệt ở Tây Ban Nha hiện nay đã giảm xuống, đối với COD chỉ còn là 160mg/l (vì đây là loại chất hữu cơ khó phân huỷ nên ở nước Tây Ban Nha có quy định riêng). Đối với Việt Nam, mặc dù COD cho phép thải ra là 80mg/l (TCVN 5945-2005 loại B), nhưng lại là quy định cho tất cả các loại nước thải của sản xuất, không phân biệt các ngành khác nhau. Tiêu chuẩn ngày càng cao cũng đồng nghĩa với việc cần các phương pháp công nghệ xử lý tiên tiến hơn, hiệu quả hơn. Một trong những phương pháp xử lý hiệu quả đối với nước thải nhuộm là kết hợp phương pháp cổ điển như keo tụ với những biện pháp xử lý tiên tiến như sử dụng O₃, TiO₂.

Đặc tính nước thải của sản xuất dệt nhuộm

Công nghệ nhuộm cần sử dụng 20 - 100m³ nước/tấn sản phẩm, tương ứng với lượng nước thải từ vài trăm đến hơn 1000m³/ngày. Do vậy, nhu cầu về số lượng cũng như chất lượng nước sử dụng là một vấn đề rất lớn đặt ra đối với từng cơ sở sản xuất. Sử dụng hợp lý nước là một vấn đề kinh tế quan trọng, đòi hỏi phải có sự quản lý nghiêm ngặt và phải làm giảm tối thiểu lượng nước sử dụng cũng như tái sử dụng nguồn nước thải. Theo nghiên cứu của D.Orhon, F.Germirri Babuna và nnk (2001) cho thấy nồng độ các chất ô nhiễm từ công đoạn nhuộm rất khác nhau: độ pH của các quá trình khá chênh lệch, phụ thuộc vào đặc tính riêng của từng công đoạn. Nhưng phần lớn nước thải của các công đoạn chủ yếu có tính kiềm. Giá trị COD cao ở các công đoạn làm sánh huỳnh quang, công đoạn làm mềm, công đoạn nhuộm và công đoạn tẩy trắng, đều lớn hơn 2000mg/l. Đặc biệt là công đoạn nhuộm thải ra lượng nước thải lớn có chứa hàm lượng chất hữu cơ khó phân hủy cao, còn những công đoạn khác phần lớn là chất hữu cơ dễ phân hủy. Công đoạn nhuộm có độ màu cao nhất, lên đến 25.000 theo thang độ màu Pt - Co. Còn các thông số TDS và tổng Photpho của nước thải dệt nhuộm không cao. Hàm lượng chất lơ lửng trong công đoạn nhuộm, công đoạn nhuộm vải là cao nhất.

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.

Do tính chất khác nhau của hai loại chất thải này, cần lưu ý tách dòng riêng biệt khi đưa vào xử lý trong nhà máy.

Đặc trưng quan trọng nhất của nguồn nước thải từ các cơ sở dệt nhuộm là sự dao động rất lớn về cả số lượng và tải lượng ô nhiễm. Thay đổi theo mùa, theo mặt hàng sản xuất và theo chất lượng sản phẩm. Nhìn chung nước thải từ các cơ sở dệt nhuộm có độ kiềm cao, độ màu và hàm lượng chất hữu cơ cao. Hiệu quả hấp phụ của vải chỉ đạt 60÷70%. Ngoài ra một số chất điện ly, chất hoạt động bề mặt, chất tạo môi trường cũng tồn tại trong thành phần nước thải tạo ra độ màu cao của nước thải.

Nước thải của ngành dệt nhuộm nếu không được xử lý, khi thải vào môi trường sẽ làm mất cân bằng sinh thái của nguồn tiếp nhận gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người.

Bảng 1.2. Một vài thông số về nước thải dệt nhuộm ở Việt Nam[4]

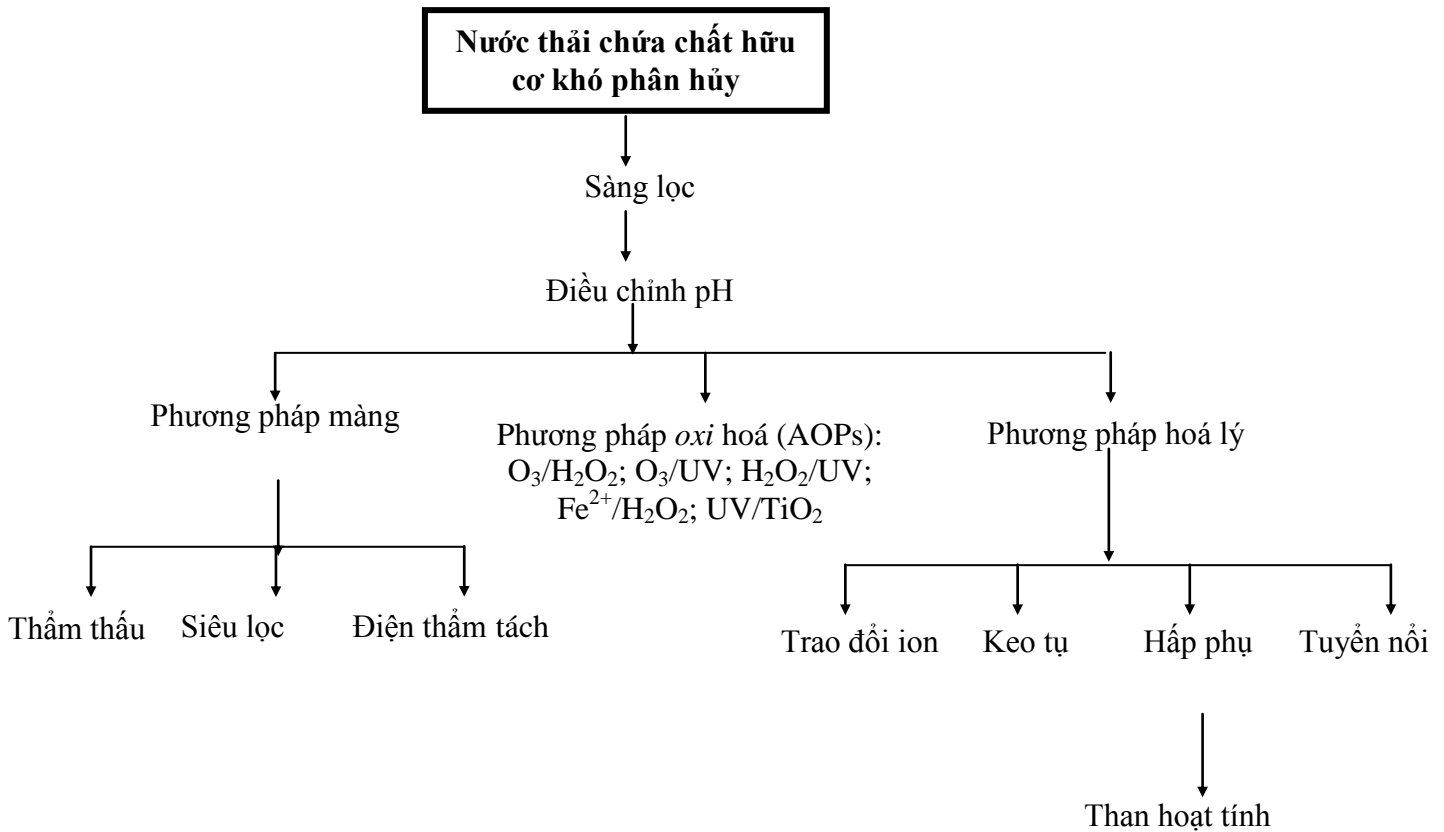
Thông số Mặt hàng	Lượng nước thải (m³/tấn)	TS (mg/l)	BOD (mg/l)	COD (mg/l)	pH	Độ màu (Pt.Co)
Hàng bông dệt thoi	394	400-1000	70-135	350-600	8-10	350-600
Hàng pha dệt kim	264-280	800-1100	90-400	570-1200	9-10	1120-1600
Sợi	236	800-1300	90-130	210-230	9-11	180 - 540
Dệt len	114	420	120-130	400-500	9	260-300

Ngoài ra, vấn đề chất thải rắn và khí thải của ngành dệt nhuộm ở Việt Nam là một trong những vấn đề cần hết sức quan tâm. Chất thải rắn của ngành dệt nhuộm bao gồm xỉ than, phế liệu, vải vụn, bụi bông, bao bì, các loại thuốc nhuộm bị hỏng. Mỗi năm lượng chất thải rắn khoảng trên 700.000 tấn /năm. Hiện nay, lượng chất thải rắn này được các cơ sở sản xuất thu gom, xử lý và tái sử dụng.

1.3. Các phương pháp xử lý nước thải sản xuất dệt nhuộm

Để xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ nói chung người ta thường sử dụng 2 biện pháp chính là biện pháp phân huỷ bằng sinh học và các biện pháp hoá học. Nước thải nhuộm là nước thải khó phân huỷ sinh học nên biện pháp xử lý chủ yếu là biện pháp hoá học.

Các biện pháp hoá học xử lý chất thải hữu cơ khó phân huỷ bao gồm các biện pháp xử lý bằng keo tụ, xử lý bằng hấp phụ, xử lý bằng oxi hoá hoá học... Các biện pháp này thường đạt hiệu quả cao trong xử lý nước thải mà không phương pháp nào thay thế được, thời gian xử lý ngắn, diện tích mặt bằng cho hệ thống xử lý không lớn. Tuy nhiên, nếu xử lý triệt để thì giá thành xử lý tương đối cao và đôi khi sinh ra các sản phẩm phụ không mong muốn trong quá trình xử lý (xem hình 1.2) [Trần Ngọc Phú, 2004].



Hình 1.2. Các biện pháp xử lý nước thải nhuộm

1.3.1. Xử lý nước thải nhuộm bằng phương pháp hấp phụ [2]

Quá trình hấp phụ là quá trình thuận nghịch, nghĩa là sau khi chất bẩn đã bị hấp phụ rồi, có thể di chuyển ngược lại từ bề mặt chất hấp phụ vào dung dịch, hiện tượng này gọi là giải hấp phụ.

Với điều kiện như nhau, tốc độ của quá trình thuận nghịch tương ứng tỷ lệ với nồng độ chất bẩn trong dung dịch và trên bề mặt chất hấp phụ. Khi nồng độ chất bẩn trong dung dịch ở giá trị cao nhất thì tốc độ hấp phụ cũng lớn nhất. Khi nồng độ chất hấp phụ trên bề mặt tăng lên thì số phân tử (đã bị hấp phụ) sẽ di chuyển trở lại dung dịch cũng ngày càng nhiều hơn.

Trong một đơn vị thời gian, số phân tử bị hấp phụ từ dung dịch lên bề mặt hấp phụ cũng bằng số phân tử di chuyển ngược lại từ bề mặt chất hấp phụ vào dung dịch thì nồng độ chất ô nhiễm hoà tan trong dung dịch sẽ là một đại lượng không đổi, và đạt nồng độ cân bằng

Trong quá trình hấp phụ, thường dùng than hoạt tính, xỉ, tro và một số khoáng chất như đất sét, silicagen. Phương pháp hấp phụ thường dùng để tách các hợp chất hữu cơ hoà tan và khử màu của nước thải. Các chất hữu cơ khi được đưa qua cột trao đổi và cột chất hấp phụ sẽ được giữ lại trên bề mặt. Phương pháp này cho hiệu quả cao, chi phí thấp, nguyên

vật liệu đơn giản, nhưng điều kiện nghiên cứu áp dụng thực tế còn gặp khó khăn ở Việt Nam [Hoàng Trung Thành, 2003].

1.3.2. Phương pháp tuyển nổi [1]

Dùng để tách các tạp chất dầu mỡ trong dòng thải, còn gọi là quá trình tách bọt. Một thiết bị tuyển nổi bao gồm: ống cấp khí, bộ phận gạt, máng bom bọt, cặn và ống thu nước sau xử lý.

1.3.3. Phương pháp trao đổi ion [3]

Để tách các kim loại và thu hồi những sản phẩm có giá trị. Quá trình trao đổi ion là quá trình trong đó các ion trên bề mặt pha rắn trao đổi với các ion của dung dịch khi cho nước thải đi qua. Các chất trao đổi ion gồm các chất vô cơ hoặc hữu cơ có nguồn gốc tự nhiên hay nhân tạo.

Trong thực tế, các biện pháp như hấp phụ bằng than hoạt tính, trao đổi ion, lọc khử nước, tuyển nổi... Còn ít được áp dụng trong trường hợp xử lý nước thải nhuộm ở Việt Nam.

1.3.4. Xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ [2]

Muối kim loại thủy phân như muối nhôm hoặc muối sắt được sử dụng rộng rãi làm chất keo tụ trong xử lý nước từ đầu thế kỷ 20 và đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ chất ô nhiễm trong nước. Các chất ô nhiễm bao gồm các chất vô cơ và các chất hữu cơ tan trong nước.

Phương pháp keo tụ được định nghĩa là một hiện tượng làm mất sự ổn định của các hạt huyền phù dạng keo “ổn định” để cuối cùng tạo ra các cụm hạt lớn hơn khi có sự tiếp xúc giữa các hạt keo. Cũng có thể nói keo tụ là một phương pháp làm biến mất hoặc làm giảm điện tích bề mặt hạt keo.

Có 4 biện pháp keo tụ hoá học gồm:

- Tăng lực ion.
- Thay đổi pH.
- Đưa vào hệ một muối kim loại hoá trị III.
- Đưa vào một polyme tự nhiên hoặc polyme tổng hợp.

Trong quá trình keo tụ, người ta sử dụng muối nhôm hoặc muối sắt hoá trị 3 còn gọi là phèn nhôm hoặc phèn sắt làm chất keo tụ. Việc đưa các muối kim loại đa hoá trị này vào nước làm cho các hạt keo tập hợp thành chùm xung quanh ion kim loại.

Các chất phân tán trong nước có thể tác động với nhau theo nhiều cách, sự tác động đó ảnh hưởng đến sự ổn định hoặc bất ổn định của các hạt vật chất. Sự ổn định của các hạt là kết quả của sự tương tác giữa lực hấp dẫn Vander Wall và lực đẩy tĩnh điện (do các hạt vật chất luôn luôn tích điện). Khi lực hấp dẫn Vander Wall và lực đẩy tĩnh điện cân bằng

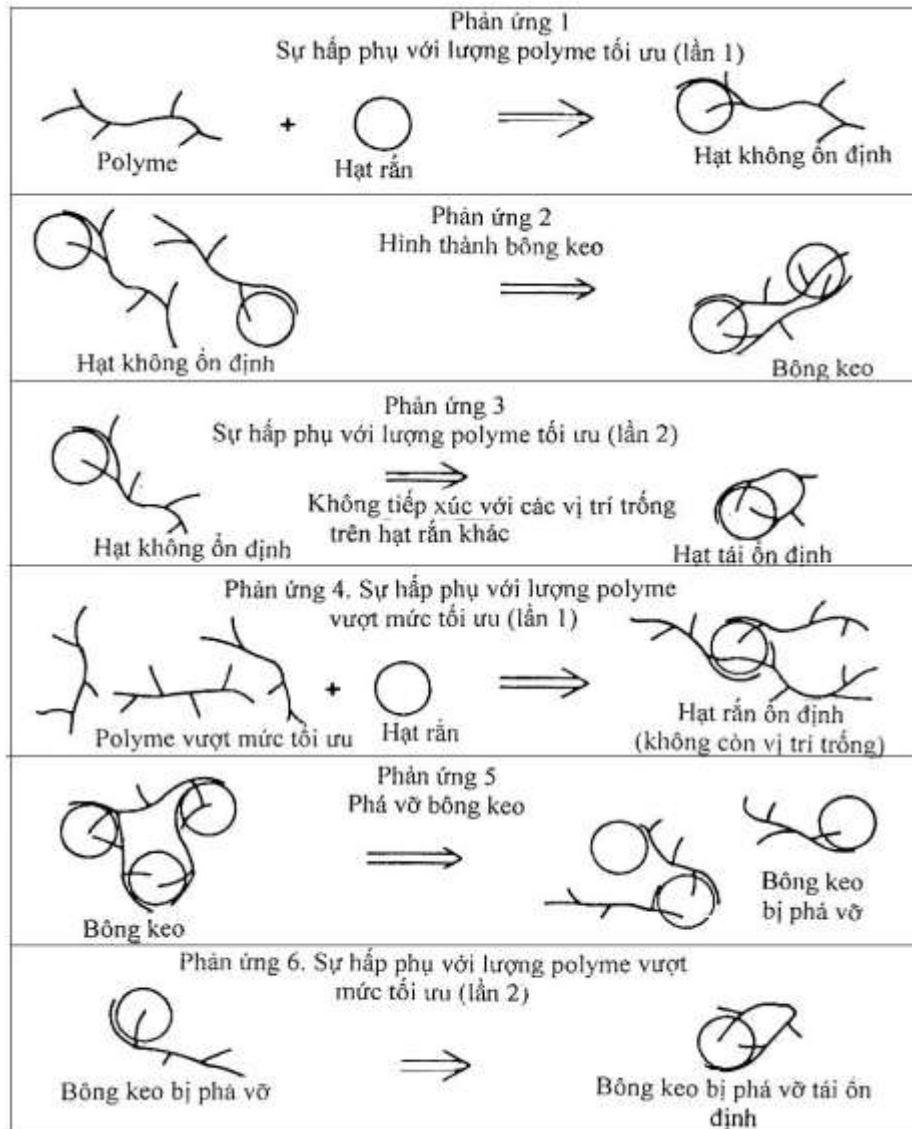
thì các hạt keo tồn tại trong nước được ổn định. Lực đẩy có thể bị ảnh hưởng khi thay đổi nồng độ ion hoặc điện tích bề mặt của các hạt keo. Khi nồng độ ion tăng sẽ làm cản trở lực đẩy tĩnh điện và lực hấp dẫn chiếm ưu thế, làm các hạt keo tiến đến gần nhau [19].

Vì vậy, khi thêm muối nhôm và muối sắt (điện tích trái dấu với các hạt keo) vào dung dịch, điện tích bề mặt keo có thể bị giảm xuống hoặc được trung hòa, làm cho lực đẩy giữa các hạt keo giảm xuống.

Sự thủy phân các ion thường được thể hiện qua một loạt các phản ứng thay thế các phân tử nước bằng các ion hydroxyl

Khi hàm lượng cation kim loại có mặt trong dung dịch rất nhỏ, các chùm hạt hình thành cũng đã có khả năng lắng nhanh hơn. Tuy nhiên, kích thước hạt vẫn còn nhỏ nên tốc độ lắng chưa đáng kể. Khi hàm lượng cation kim loại tăng lên đủ lớn thì xảy ra hiện tượng keo tụ, các hạt keo tập hợp thành cụm. Ngoài ra, để giúp quá trình keo tụ nhanh hơn và có hiệu quả hơn người ta thường sử dụng hợp chất cao phân tử. Các chất trợ lắng thường dùng là polyacrylamit $(\text{CH}_2\text{CHCONH}_2)_n$, polyacrylic $(\text{CH}_2\text{CHOOH})_n$ [Trần Ngọc Phú, 2004].

Sơ đồ hình 1.3 chỉ ra các giai đoạn của quá trình keo tụ để tách các hạt lơ lửng trong nước:



Hình 1.3. Cơ chế quá trình keo tụ [4]

Tuy nhiên, quá trình làm sạch nước chỉ xảy ra khi sử dụng lượng polyme tối ưu, còn khi sử dụng quá dư, hạt keo lơ lửng lại tái bền và làm cho nước có độ đục.

Phương pháp keo tụ có thể loại bỏ được kim loại nặng trong nước thải, làm giảm độ đục và các thành phần rắn lơ lửng. Bên cạnh đó còn làm giảm chất ô nhiễm khác nhau như dầu mỡ, COD, BOD...

Smith *et.al.* (1975) đã sử dụng chất keo tụ $Al_2(SO_4)_3$ để xử lý nước thải công đoạn trước tẩy của quá trình dệt nhuộm. Lượng phèn sử dụng là 70-100mg/l, hiệu quả xử lý đạt được đối với SS là 95% và BOD₅ là 38%.

Knocke *et.al.* (1986) đã xử lý màu nước thải công đoạn tẩy của quá trình dệt nhuộm bằng phèn sắt $FeCl_3$ và $FeSO_4$. Khi sử dụng 300mg/l $FeCl_3$ thì hiệu quả xử lý màu là 95-99%. Khi sử dụng 500mg/l $FeSO_4$ thì hiệu quả xử lý màu là 100% [18].

Trong nghiên cứu của Duk Jong Joo, Won Sik Shin và Jeong Hak Choi đã tiến hành xử lý nước thải chứa thuốc nhuộm hoạt tính bằng phèn nhôm, phèn sắt và sử dụng thêm

chất trợ lắng polime tổng hợp. Kết quả cho thấy, khi sử dụng lượng phèn 1g/l thì hiệu quả loại bỏ màu đạt được nhỏ hơn 20%, khi kết hợp phèn và chất trợ lắng thì màu của nước thải được loại hầu như hoàn toàn. Hiệu quả xử lý tăng khi tăng lượng chất trợ lắng. Ngoài ra, hiệu quả keo tụ còn phụ thuộc vào điều kiện pH và loại chất keo tụ sử dụng [Duk Jong Joo et.al., 2005].

1.3.5. Xử lý nước thải bằng phương pháp oxy hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Processes) [5]

Ngày nay người ta thường nói đến phương pháp xử lý nước thải bằng AOPs (Advanced Oxidation Processes) – quá trình oxi hóa tiên tiến. Phương pháp này là nhằm sử dụng những tác nhân hóa học có khả năng oxi hoá mạnh như TiO_2 , O_3 , H_2O_2 hoặc kết hợp chúng với nhau... để xử lý nước thải. Đặc điểm của những chất oxi hoá mạnh này là trong điều kiện phản ứng cụ thể, sẽ sinh ra gốc tự do hydroxyl (HO^\bullet), có khả năng oxi hóa rất mạnh, tốc độ phản ứng oxi hóa rất nhanh và không lựa chọn khi phản ứng với các hợp chất khác nhau. Các gốc hydroxyl tự do này có thể tấn công vào các phân tử chất hữu cơ nhờ vào lực hút của nguyên tử hydro. Các gốc hydroxyl tự do khoáng hóa toàn bộ chất hữu cơ để tạo thành các hợp chất không độc như CO_2 và H_2O .

Vì vậy, trong mấy thập kỷ qua nhiều công trình nghiên cứu đã được thực hiện để tìm ra quá trình tạo gốc HO^\bullet trên cơ sở các tác nhân oxy hóa thông thường như O_3 , H_2O_2 thông qua các phản ứng hóa học ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$), hoặc nhờ năng lượng bức xạ tia cực tím UV (O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV) và các nguồn năng lượng cao (siêu âm, tia Gamma, tia X, chùm electron).

Theo Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ, dựa theo đặc tính của quá trình có sử dụng nguồn năng lượng bức xạ tử ngoại UV hay không, phân loại các quá trình oxi hóa tiên tiến thành hai nhóm, như sau:

- Nhóm các quá trình oxi hóa tiên tiến không sử dụng tác nhân ánh sáng: quá trình Fenton.
- Nhóm các quá trình oxi hóa tiên tiến nhờ tác nhân ánh sáng: quá trình UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$, quá trình quang Fenton.

1.3.5.1. Quá trình Fenton [5]

Hệ Fenton cổ điển là sử dụng ion sắt hóa trị 2 và H_2O_2 để phản ứng tạo gốc HO^\bullet :



Phản ứng trên được gọi là phản ứng Fenton vì Fenton là người đầu tiên đã mô tả quá trình này vào năm 1894.

Nước thải chứa hợp chất hữu cơ bền vững rất độc và không thể xử lý bằng phương pháp sinh học. Vì vậy, quá trình Fenton được ứng dụng nhiều để xử lý các loại nước thải này.

Vella et al. (1993) đã tiến hành nghiên cứu phân hủy tricloetylen (TCE) trong nước với nồng độ pha chế 10mg/l bằng quá trình Fenton. Phản ứng thực hiện ở pH giữa 3,9 và 4,2 với tỷ lệ mol Fe^{II} : H_2O_2 bằng 0,2 và sử dụng liều lượng H_2O_2 là 53 và 75mg/l. Kết quả cho thấy khi thí nghiệm với H_2O_2 53mg/l hoặc cao hơn thì hiệu quả loại bỏ TCE đạt trên 80% sau 2 phút xử lý.

Hunter (1996) đã nghiên cứu xử lý 1,2,3 - triclopropan với nồng độ ban đầu 150mg/l và cho thấy điều kiện xảy ra tốt nhất khi pH từ 2 - 3,3. Khi tăng nồng độ Fe^{II} có khả năng làm tăng tốc độ phân hủy 1,2,3 - triclopropan.

Nhược điểm quan trọng nhất của quá trình Fenton là phải thực hiện ở pH thấp, sau khi phản ứng phải nâng pH >7 lên để tách các ion Fe^{3+} ra khỏi nước thải sau xử lý bằng nước vôi hoặc dung dịch kiềm nhằm chuyển sang dạng keo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa, sau đó phải qua các thiết bị lắng hoặc lọc để tách kết tủa, tạo ra một lượng bùn kết tủa chứa rất nhiều sắt.

1.3.5.2. Quá trình oxy hóa sử dụng UV [5]

a. Quá trình quang phân trực tiếp

Dưới tác dụng của bức xạ UV, các chất ô nhiễm trong nước có thể hấp thu trực tiếp quang năng này, chuyển sang trạng thái bị kích thích có năng lượng cao và sau đó bị phân hủy. Quá trình này được gọi là quá trình quang phân trực tiếp các chất ô nhiễm.

Quá trình quang phân trực tiếp các chất hữu cơ bằng bức xạ UV cũng có thể phân hủy các chất hữu cơ theo cơ chế như đã khảo sát trên với khởi đầu bằng giai đoạn hấp thu năng lượng bức xạ UV và trở thành trạng thái bị kích thích. Tuy nhiên, hiệu suất lượng tử của quá trình quang phân trực tiếp thấp và hệ số hấp thu bức xạ UV không cao nên đã hạn chế việc sử dụng phương pháp này vào xử lý các chất ô nhiễm có trong nước và nước thải.

Chẳng hạn các dẫn xuất halogen của metan bão hòa không thể nào phân hủy bằng quá trình quang phân trực tiếp bằng bức xạ UV. Tuy nhiên, nếu thực hiện quá trình quang phân với sự có mặt H_2O_2 , sự phân hủy các hợp chất nói trên đã xảy ra với hiệu suất cao.

Đối với các hợp chất acromatic, là những hợp chất phổ biến trong các chất ô nhiễm hữu cơ, tốc độ quá trình phân hủy bằng quang phân khi có mặt H_2O_2 hoặc O_3 tăng gấp 7 đến 8 lần so với quang phân trực tiếp chất ô nhiễm mà không có mặt các chất trên [Beltran, 1996].

Đối với các hợp chất clobenzen như hexaclobenzen khi quang phân trực tiếp, sau 70 phút phản ứng chỉ có 20% bị phân hủy. Trong khi đó, nếu quang phân có mặt H_2O_2 thì 80% hexaclobenzen bị khoáng hóa chỉ trong vòng 4 - 6 phút đặt dưới tia UV. Hợp chất pentaclorophenol (PCP) bị phân hủy rất nhanh khi có mặt H_2O_2 so với khi tiến hành quá trình quang phân trực tiếp [Ho and Bolton, 1998].

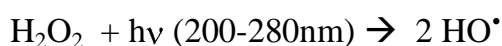
b. Quá trình quang phân gián tiếp [5]

Dưới tác dụng của bức xạ UV, quá trình quang phân trực tiếp sẽ xảy ra với các hợp chất H_2O_2 và O_3 đưa thêm vào vì hệ số hấp thụ bức xạ UV của chúng rất cao, dẫn đến sự hình thành các gốc HO^\bullet linh động, lần lượt quá trình quang phân trực tiếp các chất ô nhiễm. Chính nhờ vào khả năng oxi hóa cao của các gốc HO^\bullet nên quá trình oxi hóa các chất ô nhiễm được xảy ra với tốc độ cao, mức độ khoáng hóa gần như hoàn toàn.

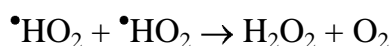
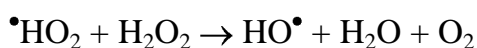
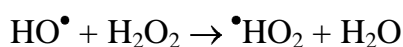
Các công trình nghiên cứu đã được tiến hành bằng cách đưa thêm một số tác nhân khác như H_2O_2 và O_3 vào hệ phản ứng sử dụng UV. Những kết quả cho thấy, hiệu quả của quá trình quang phân sử dụng các tác nhân H_2O_2 và O_3 kết hợp với UV rất tốt so với quá trình quang phân không có mặt các hợp chất này.

Quá trình quang phân H_2O_2 bằng UV

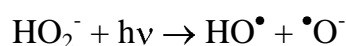
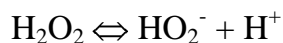
Quá trình quang phân H_2O_2 dưới tác dụng bức xạ UV tạo ra gốc HO^\bullet xảy ra theo phương trình dưới đây



Sự hấp thụ của H_2O_2 đạt được cực đại đối với bức xạ UV có tần số 220nm, vì vậy sử dụng đèn hơi thủy ngân trung áp là thích hợp. Tuy nhiên, trong thực tế người ta thường sử dụng nguồn UV của đèn hơi thủy ngân thấp áp với bước sóng đặc trưng là 253,7nm. Khi sử dụng đèn hơi thủy ngân thấp áp thì hệ số hấp thụ phân tử của H_2O_2 chỉ đạt $19,6 l.M^{-1}.cm^{-1}$. Vì vậy, khi sử dụng đèn hơi thủy ngân thấp áp với bước sóng 253,7nm, phải tăng lượng H_2O_2 đưa vào để tạo ra lượng gốc HO^\bullet đủ cho quá trình. Khi tăng lượng dư H_2O_2 sẽ xảy ra hiện tượng bị mất một số gốc HO^\bullet , giảm hiệu quả của quá trình do các phản ứng sau:

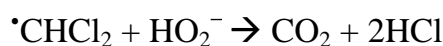
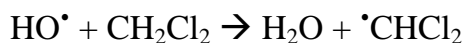


Ngoài con đường tạo gốc HO^\bullet trực tiếp từ H_2O_2 còn một con đường khác tạo ra gốc HO^\bullet từ H_2O_2 thông qua giai đoạn trung gian, như sau [Munter, 2001]:



Anion HO_2^- lại có hệ số hấp thụ bức xạ UV cao ở bước sóng 253,7nm. Vì vậy, trong thực tế cũng có thể sử dụng đèn UV hơi thủy ngân thấp áp để tạo gốc HO^\bullet từ H_2O_2 .

Gốc HO^\bullet được tạo thành từ phản ứng trên sẽ tham gia vào quá trình phân huỷ chất ô nhiễm hữu cơ qua các giai đoạn oxi hoá:



Các phản ứng trên cho thấy các chất ô nhiễm hữu cơ khi tác dụng với gốc HO[•] sẽ bị oxi hoá hoàn toàn thành CO₂ hoặc H₂O và muối.

Quá trình oxi hóa sử dụng UV kết hợp H₂O₂ đã được nghiên cứu để xử lý với nhiều đối tượng chất ô nhiễm khác nhau trong nước cấp và nước thải công nghiệp.

Các nghiên cứu chỉ ra rằng, sử dụng H₂O₂ kết hợp với UV trong quá trình AOPs đem lại hiệu quả cao trong xử lý độ màu của nước thải. Sự quang phân H₂O₂ đã được nhiều nghiên cứu chứng minh [10, 17]. Các công trình nghiên cứu này đã chỉ ra rằng quá trình sử dụng UV/H₂O₂ có thể oxi hóa hoàn toàn chất hữu cơ trong nước thải do sinh ra gốc HO[•]. Sử dụng thêm UV làm tăng tốc độ phân hủy H₂O₂, làm tăng tốc độ hình thành gốc HO[•]. Galindo và Kalt [18] đã chứng minh, sử dụng UV kết hợp H₂O₂ có thể phân hủy toàn bộ thuốc nhuộm và tốc độ phản ứng của thuốc nhuộm phụ thuộc vào cấu trúc và bản chất của thuốc nhuộm.

Hirvonen et al. (1996) đã nghiên cứu xử lý nước giếng bị nhiễm TCE và PCE bằng quá trình oxi hóa trong thiết bị phản ứng UV theo từng mẻ gián đoạn. Nồng độ TCE và PCE ban đầu tương ứng là 100 và 200µg/l. Lượng UV khi thí nghiệm là 1,2 W/l, lượng H₂O₂ là 140mg/l và pH = 6,8. Kết quả sau 5 phút đã loại bỏ được TCE và PCE tương ứng là 98% và 93%.

Weir et al. (1987) đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng các điều kiện thí nghiệm đến sự phân hủy benzen bằng UV/H₂O₂ với đèn hơi thủy ngân thấp áp công suất 5,3W cho bước sóng 254nm. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào tỷ lệ mol giữa benzene và H₂O₂ cũng như phụ thuộc vào cường độ bức xạ UV. Trong quá trình có nhiều sản phẩm trung gian tạo ra nhưng nếu kéo dài thời gian xử lý có khả năng loại bỏ chúng hoàn toàn.

Stefan et al. (1996) đã sử dụng thiết bị phản ứng UV/H₂O₂ để nghiên cứu sự phân hủy axeton trong nước. Nồng độ axeton từ 30 đến 300mg/l. Liều lượng H₂O₂ thay đổi từ 100 đến 300mg/l. Thí nghiệm cho thấy nồng độ ban đầu của axeton và lượng H₂O₂ ảnh hưởng rất rõ đến tốc độ phân hủy axeton. Ở pH cao, sản phẩm phụ của quá trình phân hủy axeton là axit axetic, axit foocmic, axit oxalic đã cạnh tranh gốc HO[•] và làm giảm mức độ loại bỏ axeton.

Backlund (1992) đã tiến hành nghiên cứu xử lý nước có chứa chất mùn thiên nhiên bằng UV ở bước sóng 254nm và H₂O₂. Kết quả cho thấy, hàm lượng cacbon hữu cơ hòa tan giảm theo thời gian chiếu tia UV và lượng H₂O₂ sử dụng. Các phân tử chất mùn humic bị phân hủy thành các phân tử nhỏ hơn trong quá trình xử lý. Ở liều lượng bức xạ UV cao, một phần các chất hữu cơ hòa tan bị kết tủa, có thể do quá trình trùng hợp chúng [10].

Kruithof et al. (2001) đã công bố các kết quả thực nghiệm khi xử lý 10 loại thuốc trừ sâu khác nhau bằng quá trình oxi hóa bằng UV. Nồng độ của chúng trong nước ở mức độ

$\mu\text{g/l}$, tương ứng với nồng độ có trong nước ở hồ IJse (Hà Lan), là nguồn nước cấp cho nhà máy sản xuất nước uống và sinh hoạt. Tác giả đã sử dụng đèn thủy ngân trung áp để tiến hành quang phân trực tiếp cũng như quang phân gián tiếp với sự có mặt của H_2O_2 . Kết quả cho thấy, khi quang phân trực tiếp hay gián tiếp, các thuốc trừ sâu kể trên đều bị phân hủy, tuy nhiên nếu quang phân gián tiếp với H_2O_2 , hiệu quả đạt cao hơn, tất cả thuốc trừ sâu đều bị loại bỏ khỏi nước trên 80% [21].

Pichat et al. (1993) đã tiến hành xử lý 2,4-D trong nước thải tự tạo bằng UV/ H_2O_2 . Nồng độ ban đầu của 2,4-D là 80mg/l. Với lượng H_2O_2 sử dụng là 99mg/l, 2,4-D hầu như bị khoáng hóa hoàn toàn (>99%) trong vòng 3h.

Prados et al. (1995) đã nghiên cứu oxi hóa atrazin trong nước bằng cách sử dụng UV/ H_2O_2 và UV/ O_3 . Nồng độ atrazin ban đầu là 1,4 $\mu\text{g/l}$. Với lượng H_2O_2 là 10mg/l và thời gian lưu 10 phút, atrazin đã bị phân hủy đến 94,3%. Với lượng O_3 đưa vào 6mg/l, trên 90% atrazin bị loại bỏ khỏi nước.

Shu et al. (1994) đã nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu quả của quá trình xử lý nước thải tự tạo chứa thuốc nhuộm azo bằng phương pháp UV/ H_2O_2 . Các tác giả đã sử dụng thuốc nhuộm axit màu đen làm thuốc nhuộm mô hình để nghiên cứu. Quá trình phân hủy thuốc nhuộm tối ưu đạt được ở pH từ 3,0 đến 5,2.

Namboodri et al. (1996) đã xây dựng hệ thử nghiệm UV/ H_2O_2 để xử lý màu của nước thải dệt nhuộm, trong đó chứa chủ yếu là thuốc nhuộm hoạt tính màu xanh và thuốc nhuộm hoạt tính màu đỏ, với nồng độ ban đầu tương ứng là 300 và 20mg/l. Hiệu suất loại bỏ đạt cao nhất với thuốc nhuộm hoạt tính màu xanh khi sử dụng liều lượng H_2O_2 là 3000mg/l và đối với thuốc nhuộm hoạt tính màu đỏ khi sử dụng liều lượng H_2O_2 là 1000mg/l. Quá trình xử lý bằng UV/ H_2O_2 để khử màu nước thải chứa thuốc nhuộm nói trên đạt hiệu quả cao nhất ở pH trung tính [23].

Garcia et al. (1989) đã nghiên cứu khả năng loại bỏ chất hữu cơ thơm đa vòng b00ằng sự kết hợp UV/ H_2O_2 . Hiệu quả xử lý đối với phenol là 65%, với lượng H_2O_2 0,006% v/v và thời gian tiếp xúc UV là 45 phút.

Stanislaw và Monika (1999) đã sử dụng tia UV để xử lý nước thải nhuộm tổng hợp, thời gian tiếp xúc là 1-3 giờ. Kết quả nghiên cứu thấy rằng, sử dụng UV đã làm giảm khả năng hoạt động của vi sinh vật từ 30 - 47%, thời gian tối ưu cho quá trình xử lý là 1giờ.

L.Kos, J.Perkowski (1992) đã tiến hành xử lý màu của nước thải nhuộm bằng sự kết hợp tác nhân UV/ H_2O_2 . Lượng H_2O_2 thêm vào là 5mg/l, sau thời gian phản ứng là 60 phút thì màu của nước thải nhuộm đã được loại bỏ hoàn toàn. Hiệu quả xử lý phụ thuộc vào lượng H_2O_2 thêm vào. Nếu lượng H_2O_2 vượt mức tối ưu thì hiệu quả xử lý giảm xuống. Lượng H_2O_2 tối ưu cho quá trình xử lý phụ thuộc vào thành phần nước thải cần xử lý.

L.Kos, J.Perkowski (2003) nghiên cứu khả năng loại bỏ màu của nước thải nhuộm bằng UV và UV/H₂O₂. Khi chỉ sử dụng tác nhân UV, hiệu quả loại bỏ màu đạt được là 67 – 75%. Độ màu của nước thải nhuộm giảm được là nhờ vào quá trình phân huỷ các hợp chất hữu cơ mang màu trong thuốc nhuộm. Sự phân huỷ các hợp chất này thông qua phản ứng quang hoá của quá trình oxi hoá với sự có mặt của O₂. Thời gian tiếp xúc tăng thì hiệu quả loại bỏ độ màu của nước thải nhuộm cũng tăng. Sự kết hợp UV/H₂O₂ cho hiệu quả cao hơn so với chỉ sử dụng tác nhân UV. Sau 1 giờ hiệu quả loại bỏ độ màu đạt 99,2% và sau khoảng thời gian 2 giờ thì đạt 99,5% [17].

Lý do lựa chọn tác nhân UV kết hợp H₂O₂ trong xử lý nước thải dệt nhuộm, bao gồm:

- Quá trình quang phân H₂O₂ tạo thành gốc HO[•] và gốc tự do này có thể oxi hóa là 2,8 eV, nên có thể phân huỷ hoàn toàn các chất ô nhiễm trong nước thải.
- Xử lý nước thải bằng UV/H₂O₂ không tạo ra bùn
- Quá trình xử lý bằng UV/H₂O₂ có thể tiến hành trong mọi điều kiện.
- O₂ được hình thành trong quá trình này có vai trò trong quá trình phân huỷ sinh học hiếu khí.
- Ưu điểm chính của quá trình này là không tạo ra các chất thải sau khi xử lý.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

2.1.1. Làng nghề dệt nhuộm Nha Xá

Làng nghề dệt nhuộm Nha Xá thuộc xã Mộc Nam – huyện Duy Tiên – tỉnh Hà Nam.

Mộc Nam là xã nằm ở phía Đông bắc huyện Duy Tiên- tỉnh Hà Nam, diện tích đất hành chính là 549,27 ha, dân số hơn 4000 người gồm có 5 thôn và 2 HTX, trong đó có một HTX dịch vụ tiểu thủ công nghiệp và làng nghề chuyên tẩy nhuộm và sản xuất dệt đũi, tơ tằm xuất khẩu.

Làng dệt Nha Xá đã có truyền thống làm nghề dệt, nhuộm hàng trăm năm nay, sau một thời gian “lãng quên”, năm 1990 làng nghề lại được khôi phục. Cả thôn có gần 230 hộ sống bằng nghề dệt nhuộm, chiếm 90% dân số của thôn, mang lại thu nhập bình quân là 500-700 nghìn đồng/người/tháng.

Nghề sản xuất tiểu thủ công nghiệp phát triển rộng khắp trong toàn xã, đến nay, trong toàn xã có gần 500 khung dệt.

Các cơ sở dệt nhuộm này hoạt động nhỏ lẻ, sản xuất thuộc hộ gia đình, công nghệ sản xuất thủ công, lạc hậu. Nước thải của công đoạn tẩy và nhuộm không được xử lý, thải trực tiếp ra môi trường nước mặt, gây ô nhiễm môi trường trầm trọng.

Theo kết quả phân tích của Trung tâm quan trắc phân tích tài nguyên và môi trường năm 2007, môi trường nước mặt làng nghề Nha Xá có nồng độ BOD5 vượt TCVN 5941-1995 là 2,28 lần. Hàm lượng COD so với TCVN 5945-2005 tại hộ dệt nhuộm của anh Nguyễn Thành Sơn tại thôn Nha Xá cao gấp 1,95 lần.

2.1.2. Các loại nước thải nghiên cứu xử lý

Nước thải các công đoạn của cơ sở dệt nhuộm Tín Thành - làng nghề dệt nhuộm Nha Xá - xã Mộc Nam - huyện Duy Tiên - tỉnh Hà Nam.

Các loại mẫu thí nghiệm:

- Nước thải công đoạn nấu, tẩy và hồ (khảo sát thành phần và đặc tính nước thải).
- Nước thải công đoạn nhuộm sử dụng thuốc nhuộm hoàn nguyên và thuốc nhuộm hoạt tính (hỗn hợp các loại màu – tiến hành nghiên cứu xử lý).

Các loại thuốc nhuộm mà công ty sử dụng chủ yếu là thuốc nhuộm hoàn nguyên, lượng thuốc nhuộm hoạt tính có sử dụng nhưng lượng sử dụng ít. Đề tài tiến hành nghiên cứu xử lý các loại nước thải nhuộm hỗn hợp bao gồm nước thải nhuộm hoàn nguyên (7 màu) và nước thải nhuộm hoạt tính (2 màu).

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Hoá chất, dụng cụ thí nghiệm và thiết bị nghiên cứu

a. Hoá chất

- Chất keo tụ sử dụng trong xử lý nước thải: FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, PAC (poly aluminum clorua) và chất trợ lắng A101 (Hydrolyzed polyacrylamit – anionic), C101 (Quartermized polyamin – Cationic), N101 (Polyacrylamit – Nonionic).
- Tác nhân sử dụng trong quá trình oxi hoá tiên tiến là UV/ H_2O_2 .
- Điều chỉnh pH trong quá trình phản ứng bằng dung dịch HCl 15%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20% .
- Hoá chất phân tích COD: axit sunfuric (H_2SO_4); bạc sunfat (Ag_2SO_4), kali bicromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); sắt (II) amoni sunfat [$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], chỉ thị Feroin.

b. Hệ thống thí nghiệm và thiết bị phân tích

❖ Thiết bị phân tích

- Máy đo pH Ω Metrohom 704 pH meter (Thụy Sĩ)
- Bếp nung COD reactor của Hach (Mỹ)
- Các thiết bị phân tích khác: bình tam giác, cốc thuỷ tinh, bình định mức, pipet, buret,

❖ Thiết bị nghiên cứu xử lý nước thải

- Hệ thống tạo UV trung áp, bình trộn và phản ứng oxi hoá.
- 2 máy bơm nước
- Hệ thống keo tụ: bể gồm 2 ngăn (ngăn phản ứng và ngăn lắng), máy khuấy.
- 2 bể chứa và điều hoà nước thải, dung tích 100l và 70l.

2.2.2. Phương pháp phân tích

a. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

Mẫu thí nghiệm được đựng trong can nhựa 10 lít và bảo quản ở nhiệt độ 4^0C . Mẫu bảo quản trong phòng thí nghiệm không quá 5 ngày sau khi lấy mẫu. Trước khi lấy mẫu để phân tích hoặc thí nghiệm cần phải lắc đều mẫu.

b. Phương pháp phân tích các thông số

Các thông số ô nhiễm trong nước thải được xác định tại phòng thí nghiệm của Bộ môn Môi trường - Đại học Dân lập Hải Phòng.

- Các thông số nhiệt độ, pH, SS, độ màu được xác định bằng các thiết bị đo trong phòng thí nghiệm.
- BOD_5 được xác định theo TCVN 6001/1995.

- COD được xác định theo TCVN số 6491:1999. Phương pháp này có thể đạt được sai số ở mức độ 6-10 mgCOD/l, ngưỡng giới hạn tối thiểu là 20mg/l.

2.2.3. Nghiên cứu thực nghiệm xử lý nước thải nhuộm

Nước thải công đoạn nhuộm được nghiên cứu xử lý là loại nước thải hỗn hợp các loại màu: đối với nước thải nhuộm hỗn hợp, nồng độ COD ban đầu thường rất cao (khoảng 1500 – 2500mg/l). Để quá trình oxi hóa bằng UV/H₂O₂ diễn ra có hiệu quả, cần có quá trình xử lý bậc 1 – keo tụ nhằm loại bỏ lượng lớn các chất hữu cơ. Do đó, thí nghiệm nghiên cứu xử lý được thực hiện theo 2 bước:

Khảo sát điều kiện tối ưu của quá trình keo tụ

- Khảo sát ảnh hưởng của loại và lượng chất keo tụ (FeSO₄, Fe₂(SO₄)₃, Al₂(SO₄)₃, PAC) đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải nhuộm.
- Khảo sát ảnh hưởng của loại và lượng chất trợ lắng (Anion, Cation, Nonion) đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải nhuộm.
- Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện pH đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải bằng các loại chất keo tụ.

Khảo sát điều kiện tối ưu của quá trình oxi hóa bằng UV/H₂O₂

- Khảo sát hiệu quả xử lý COD trong nước thải nhuộm bằng H₂O₂:

Ảnh hưởng của tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} (theo khối lượng): hiệu quả xử lý COD bằng tác nhân UV/H₂O₂ phụ thuộc vào lượng H₂O₂:COD_{vào}. Thay đổi tỉ lệ này với các giá trị: 0,1:1; 0,2:1; 0,4:1; 0,6:1; 0,8:1; 1,0:1, điều kiện pH = 5.

Ảnh hưởng của điều kiện pH: pH ảnh hưởng đến sự có mặt của H₂O₂ trong dung dịch. Thí nghiệm tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH trong khoảng pH = 3,0÷7,0.

- Khảo sát hiệu quả xử lý COD trong nước thải nhuộm bằng UV:

Thời gian tiếp xúc UV là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình oxi hoá vì thực chất thời gian tiếp xúc tỉ lệ thuận với liều lượng bức xạ UV. Nghiên cứu đã thực hiện khảo sát hiệu quả xử lý COD của nước thải nhuộm sau keo tụ bằng tác nhân UV trong khoảng thời gian tiếp xúc: 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40 phút.

- Khảo sát hiệu quả xử lý COD trong nước thải nhuộm bằng UV/H₂O₂:

Ảnh hưởng của pH: hiệu quả của quá trình oxi hoá bằng tác nhân UV kết hợp với H₂O₂ phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện pH trong dung dịch. Điều kiện cho quá trình hình thành gốc HO[•] khi sử dụng tác nhân UV/H₂O₂ là trong môi trường axit [Kowalska E., 2004]. Nghiên cứu đã thực hiện xử lý nước thải nhuộm sau keo tụ bằng tác nhân UV/H₂O₂ tại 5 giá trị pH khác nhau: 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0.

Ảnh hưởng của lượng H_2O_2 : nhờ sự có mặt của H_2O_2 trong dung dịch nên quá trình quang hóa tạo thành gốc HO^\bullet , gốc có khả năng oxi hóa mạnh chất hữu cơ. Vì vậy, nồng độ H_2O_2 trong nước thải ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình tạo gốc HO^\bullet . Nghiên cứu đã thực hiện khảo sát ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu quả xử lý bằng UV/ H_2O_2 với lượng H_2O_2 khác nhau: 0,6:1; 0,8:1; 1:1; 1,2:1.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát đặc tính nước thải dệt nhuộm

Nước thải dệt nhuộm bao gồm chủ yếu là nước thải công đoạn hồ, nấu, tẩy và nhuộm có nồng độ các chất ô nhiễm cao. Mẫu nước thải lấy tại cơ sở dệt nhuộm Tín Thành – Làng nghề dệt nhuộm Nha Xá gồm nước thải từ các công đoạn nhuộm, hồ, nấu và tẩy, sau đó tiến hành đi phân tích.

Bảng 3.1. Kết quả phân tích các thông số ô nhiễm nước thải
(cơ sở dệt nhuộm Tín Thành – Nha Xá)

Loại nước thải	pH	SS	COD (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)
Công đoạn hồ	7,5	550	25.000	15.000
Công đoạn nấu	>12	410	6700	2540
Công đoạn tẩy	>12	44	500	150
Công đoạn nhuộm				
Hỗn hợp nước thải 3 màu: hồng, xanh lơ, đỏ	>9	254	2450	542
Hỗn hợp nước thải 3 màu: xanh cốm, tím, vàng	>9	289	1864	386
Hỗn hợp nước thải 3 màu: nâu, đỏ, xanh	>9	214	2240	486
Trung bình	>9	252	2184	465
Hỗn hợp nước thải 4 màu: hồng, xanh lơ, đỏ, tím	>9	243	2224	504
Hỗn hợp nước thải 4 màu: xanh cốm, tím, vàng, hồng	>9	251	1960	420
Hỗn hợp nước thải 4 màu: nâu, đốm xanh, tím	>9	196	2078	436
Trung bình	>9	230	2087	453
Hỗn hợp nước thải 5 màu: hồng, xanh lơ, đỏ, tím, vàng	>9	224	2340	548
Hỗn hợp nước thải 5 màu: xanh cốm, hồng, nâu, tím, vàng	>9	179	2020	450
Hỗn hợp nước thải 5 màu: nâu, đỏ, xanh, tím, vàng	>9	190	2278	530
Trung bình	>9	197	2212	509
Nước thải nhuộm hoạt tính màu vàng	>9	60	160	21
Nước thải nhuộm hoạt tính màu xanh	>9	40	120	25

Bảng 3.1 là kết quả phân tích một vài thông số ô nhiễm của nước thải cơ sở dệt nhuộm Tín Thành. Trong đó, nước thải nhuộm được lấy từ các loại màu đỏ, tím, vàng, nâu, xanh lơ, xanh cốm, Trộn lẫn theo các hỗn hợp 3 màu, 4 màu và 5 màu của nước thải sử dụng thuốc nhuộm hoàn nguyên và 2 màu nước thải sử dụng thuốc nhuộm hoạt tính.

Các kết quả cho thấy, nước thải công đoạn hồ và công đoạn nấu có hàm lượng chất hữu cơ cao, COD lên đến 25.000mg/l. Nguyên nhân là trong công đoạn này vải được hồ để tăng hoạt tính bề mặt, giúp cho nguyên liệu bắt màu tốt hơn. Tuy nhiên, nước thải trong công đoạn hồ và nấu chứa chủ yếu chất hữu cơ dễ phân hủy nên có thể tách riêng và xử lý bằng những phương pháp khác như biện pháp phân hủy sinh học để giảm chi phí xử lý chung.

Cũng theo kết quả phân tích ở bảng 3.1 cho thấy, COD và BOD5 đối với nước thải nhuộm hoàn nguyên cũng phụ thuộc vào từng loại màu thuốc nhuộm sử dụng (COD thường có giá trị lớn hơn 1.800mg/l, BOD5 khoảng 300 – 500mg/l và SS khoảng 200mg/l). Đối với nước thải nhuộm hoạt tính, các thông số ô nhiễm nhỏ hơn và đặc biệt COD thấp hơn 10 lần (120 – 160mg/l), nguyên nhân là khả năng bắt màu của thuốc nhuộm hoàn nguyên thấp hơn thuốc nhuộm hoạt tính, vì vậy lượng thuốc nhuộm dư đi vào nước thải khi sử dụng thuốc nhuộm hoàn nguyên cao hơn thuốc nhuộm hoạt tính.

Giá trị pH của các loại nước thải trong công đoạn nấu, tẩy và nhuộm có tính kiềm mạnh bởi vì trong các công đoạn này đều sử dụng lượng lớn các chất NaOH, Na₂CO₃, Na₂S₂O₃, Na₂SO₄.

Hàm lượng chất rắn lơ lửng (SS) trong nước thải của các công đoạn đều vượt tiêu chuẩn cho phép, công đoạn hồ và nấu có giá trị SS cao nhất (khoảng 500mg/l). Nguyên nhân do sử dụng lượng lớn hồ tinh bột khô với mục đích tạo màng hồ bao quanh sợi làm tăng độ bền và độ bóng của sợi.

Phân dòng nước thải:

Qua nghiên cứu và khảo sát dây chuyền công nghệ dệt nhuộm tại cơ sở Tín Thành – Làng nghề dệt nhuộm Nha Xá, cho thấy nước thải dệt nhuộm của công ty có thể phân dòng theo mức độ ô nhiễm khác nhau:

- Dòng 1: nước thải chủ yếu từ các công đoạn nấu, tẩy, giặt, vắt và giặt sau hồ. Với công nghệ tẩy nhuộm hiện nay của cơ sở dệt nhuộm, công đoạn giặt thải ra lưu lượng nước

thải lớn nhất nhưng nồng độ chất ô nhiễm không cao. Nước thải của công đoạn hồ, nấu, tẩy chứa tinh bột chứa các chất hữu cơ dễ phân hủy. Vì vậy, nước thải ở các công đoạn này được thu gom, kết hợp với nước thải sinh hoạt để xử lý bằng biện pháp sinh học.

- Dòng 2: nước thải từ công đoạn nhuộm, dòng thải này mang tính kiềm, độ màu và hàm lượng các chất hữu cơ cao, khó phân hủy sinh học, đòi hỏi phải xử lý bằng các biện pháp hóa lý kết hợp với hóa học để đảm bảo nước thải khi thải ra môi trường đảm bảo tiêu chuẩn.

3.2. Kết quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ

Các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng điều kiện để xử lý nước thải nhuộm bằng quá trình AOPs là thông số COD đầu vào khoảng 200 – 500 mg/l [S. Parsons, 2004], vì vậy muốn oxi hoá hiệu quả nước thải nhuộm bằng các tác nhân AOPs (sử dụng UV/H₂O₂) cần thiết thực hiện keo tụ để giảm một phần các chất hữu cơ.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ đến hiệu quả xử lý nước thải

Loại, lượng chất keo tụ và điều kiện pH ảnh hưởng rất lớn đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải. Thí nghiệm tiến hành xử lý nước thải nhuộm hỗn hợp 7 màu (nước thải nhuộm hoàn nguyên 5 màu và nước thải nhuộm hoạt tính 2 màu) để khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ và điều kiện pH đến hiệu quả xử lý COD.

4 loại chất keo tụ được sử dụng là muối sắt II sunfat (FeSO₄), sắt II sunfat (Fe₂(SO₄)₃), nhôm sunfat (Al₂SO₄) và PAC.

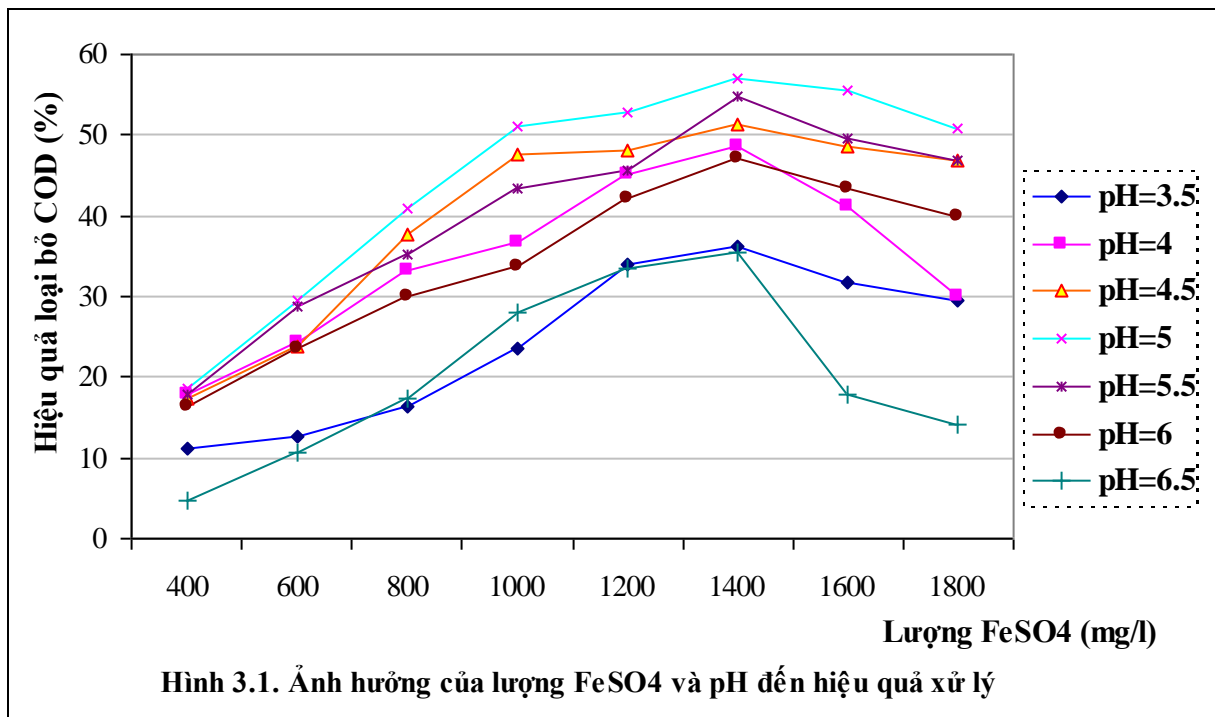
a. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ FeSO₄ đến hiệu quả xử lý

Tiến hành keo tụ nước thải công đoạn nhuộm sử dụng chất keo tụ là FeSO₄ thay đổi từ 400 – 1800mg/l, tương ứng tỉ lệ FeSO₄:COD_{vào} trong khoảng 1:4,3 ÷ 1:0,96 (theo khối lượng), sử dụng thêm chất trợ keo tụ A101 là 0,025g/l, thay đổi pH trong khoảng 3,5 – 6,5. Kết quả xử lý COD trong nước thải phụ thuộc trực tiếp vào điều kiện pH và lượng chất keo tụ (được thể hiện trong bảng 3.2).

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của lượng FeSO₄ và điều kiện pH đến hiệu quả xử lý COD

COD_{vào} = 1734 (mg/l)

		COD sau xử lý (mg/l)							
Lượng FeSO ₄ (mg/l)	pH	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
		3,5	1542	1513	1452	1325	1144	1108	1182
4,0	1426	1312	1160	1100	952	890	1021	1216	
4,5	1432	1320	1080	910	902	845	890	920	
5,0	1410	1225	1023	850	821	745	772	852	
5,5	1423	1235	1124	980	942	782	872	921	
6,0	1452	1326	1214	1150	1004	915	984	1042	
6,5	1652	1548	1432	1250	1153	1120	1423	1487	



Qua kết quả khảo sát cho thấy, khi sử dụng muối FeSO₄ làm chất keo tụ thì hiệu quả xử lý COD phụ thuộc vào lượng chất keo tụ và điều kiện pH của dung dịch. Khi tăng lượng FeSO₄ trong khoảng 400 – 1400mg/l thì hiệu quả xử lý tăng dần, tuy nhiên khi tiếp tục tăng lượng FeSO₄ lên lớn hơn 1400mg/l thì hiệu quả xử lý lại giảm xuống.

Khi lượng FeSO_4 là 1400mg/l và ở các điều kiện pH khác nhau thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn hơn so với lượng FeSO_4 khác nhau. Với điều kiện pH=5, khi sử dụng lượng FeSO_4 khác nhau thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn ở các điều kiện pH khác.

Vì vậy, pH = 5 và $m_{\text{FeSO}_4} = 1400\text{mg/l}$ là điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ sử dụng FeSO_4 (hiệu quả xử lý COD đạt được là 57%).

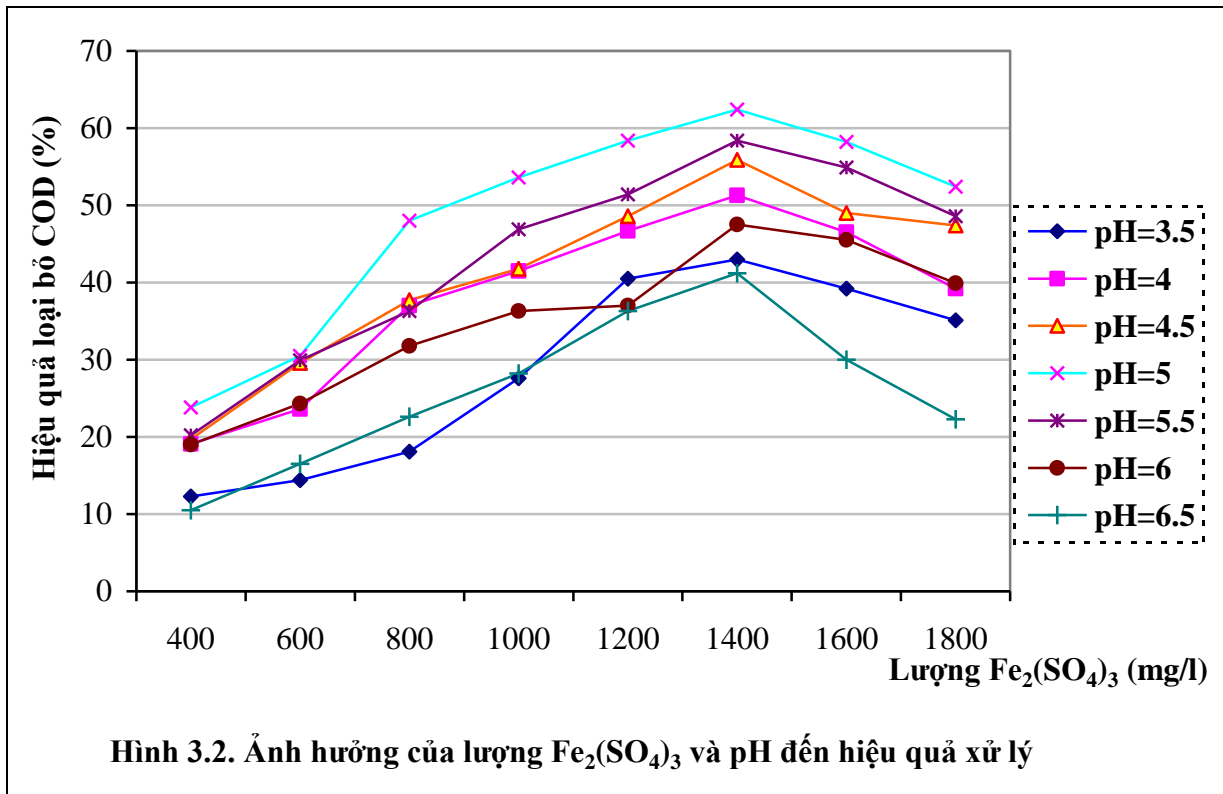
b. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ đến hiệu quả xử lý

Tiến hành keo tụ nước thải công đoạn nhuộm sử dụng chất keo tụ là $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ thay đổi từ 400 – 1800mg/l, tương ứng tỉ lệ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3:\text{COD}_{\text{vào}}$ trong khoảng 1:4,3 ÷ 1:0,96 (theo khối lượng), sử dụng thêm chất trợ keo tụ A101 là 0,025g/l, thay đổi pH trong khoảng 3,5 – 6,5. Kết quả xử lý COD trong nước thải phụ thuộc trực tiếp vào điều kiện pH và lượng chất keo tụ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (được thể hiện trong bảng 3.3).

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của lượng $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ và điều kiện pH đến hiệu quả xử lý

$\text{COD}_{\text{vào}} = 1734$ (mg/l)

COD sau xử lý (mg/l)								
Lượng $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (mg/l) pH	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
3,5	1521	1485	1420	1256	1032	989	1054	1125
4,0	1402	1325	1092	1014	924	845	928	1054
4,5	1392	1220	1080	1010	892	764	885	912
5,0	1321	1205	902	805	721	652	724	825
5,5	1383	1215	1104	920	842	722	782	892
6,0	1405	1312	1182	1105	1092	910	945	1042
6,5	1552	1448	1342	1245	1105	1020	1213	1348



Qua kết quả khảo sát cho thấy, khi sử dụng muối $Fe_2(SO_4)_3$ làm chất keo tụ thì hiệu quả xử lý COD phụ thuộc vào lượng chất keo tụ và điều kiện pH của dung dịch. Khi tăng lượng $Fe_2(SO_4)_3$ trong khoảng 400 – 1400mg/l thì hiệu quả xử lý tăng dần, tuy nhiên khi tiếp tục tăng lượng Fe_2SO_4 lên lớn hơn 1400mg/l thì hiệu quả xử lý lại giảm xuống.

Khi lượng $Fe_2(SO_4)_3$ là 1400mg/l và ở các điều kiện pH thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn hơn so với lượng $Fe_2(SO_4)_3$ khác nhau. Với điều kiện pH=5, khi sử dụng lượng $Fe_2(SO_4)_3$ khác nhau thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn ở các điều kiện pH.

Vì vậy, pH = 5 và lượng $Fe_2(SO_4)_3$ 1400mg/l là điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ (hiệu quả xử lý COD đạt được là 62,4%, COD giảm từ 1734mg/l xuống 652mg/l).

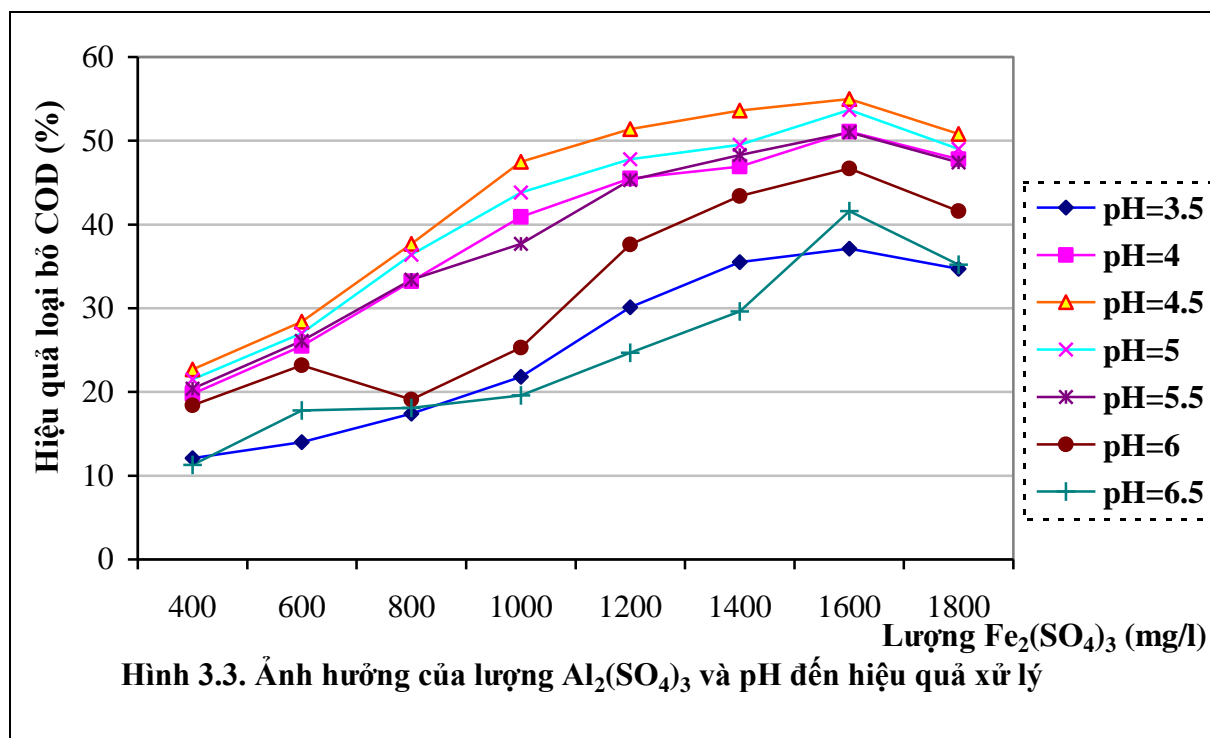
c. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ $Al_2(SO_4)_3$ đến hiệu quả xử lý

Tiến hành keo tụ nước thải công đoạn nhuộm sử dụng chất keo tụ là $Al_2(SO_4)_3$ thay đổi từ 400 – 1800mg/l, tương ứng tỉ lệ $Al_2(SO_4)_3:COD_{vào}$ trong khoảng 1:4,3 ÷ 1:0,96 (theo khối lượng), sử dụng thêm chất trợ keo tụ A101 là 0,025g/l, thay đổi pH trong khoảng 3,5 – 6,5. Điều kiện pH và lượng chất keo tụ $Al_2(SO_4)_3$ ảnh đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải nhuộm (được thể hiện trong bảng 3.4).

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của lượng $Al_2(SO_4)_3$ và điều kiện pH đến hiệu quả xử lý

$COD_{vào} = 1734$ (mg/l)

COD sau xử lý (mg/l)								
Lượng $Al_2(SO_4)_3$ (mg/l) pH	400	600	800	1000	1200	1400	1600	1800
3,5	1525	1491	1432	1356	1212	1119	1090	1132
4,0	1390	1292	1159	1024	945	920	848	905
4,5	1341	1242	1080	910	842	804	780	853
5,0	1362	1265	1102	975	906	875	802	884
5,5	1380	1281	1154	1081	948	897	850	912
6,0	1415	1332	1402	1295	1082	981	925	1012
6,5	1538	1425	1420	1395	1305	1220	1013	1124



Qua kết quả khảo sát cho thấy, khi sử dụng muối $Al_2(SO_4)_3$ làm chất keo tụ thì hiệu quả xử lý COD phụ thuộc vào lượng chất keo tụ và điều kiện pH của dung dịch. Khi tăng

lượng $Al_2(SO_4)_3$ trong khoảng 400 - 1600mg/l thì hiệu quả xử lý tăng dần, tuy nhiên khi tiếp tục tăng lượng $Al_2(SO_4)_3$ lên >1600mg/l thì hiệu quả xử lý lại giảm xuống.

Khi lượng $Al_2(SO_4)_3$ là 1600mg/l và ở các điều kiện pH thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn hơn so với lượng $Al_2(SO_4)_3$ khác nhau. Với điều kiện pH = 4,5, khi sử dụng lượng $Al_2(SO_4)_3$ khác nhau thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn ở các điều kiện pH.

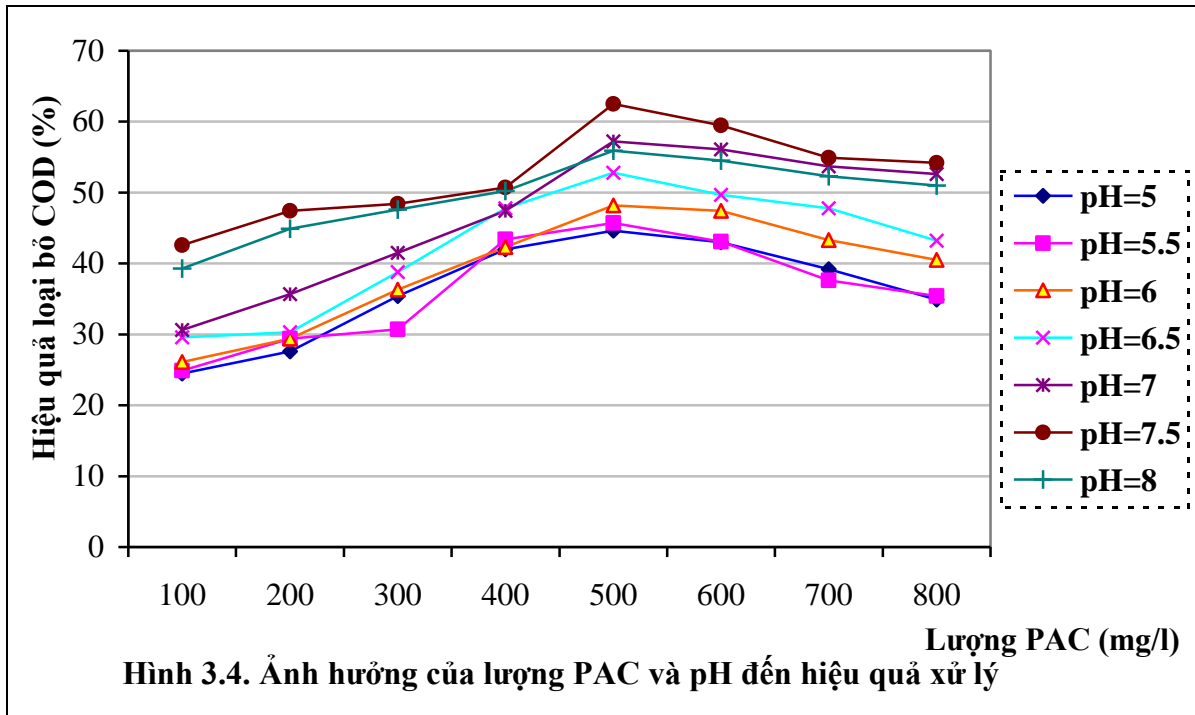
Vì vậy, pH = 4,5 và lượng $Al_2(SO_4)_3$ 1600mg/l là điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ (hiệu quả xử lý COD đạt được là 55%, COD giảm từ 1734mg/l xuống 780mg/l).

d. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chất keo tụ PAC đến hiệu quả xử lý

Tiến hành keo tụ nước thải công đoạn nhuộm sử dụng chất keo tụ là PAC thay đổi từ 100 – 800mg/l, tương ứng tỉ lệ PAC:COD_{vào} trong khoảng 1:4,3 ÷ 1:0,96 (theo khối lượng), sử dụng thêm chất trợ keo tụ A101 là 0,025g/l, thay đổi pH trong khoảng 5,0-8,0. Hiệu quả xử lý COD trong nước thải phụ thuộc vào lượng PAC và điều kiện pH khác nhau (được thể hiện trong bảng 3.5).

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của lượng PAC và điều kiện pH đến hiệu quả xử lý COD
(COD_{vào} = 1734mg/l)

COD sau xử lý (mg/l)								
Lượng PAC (mg/l) \ pH	100	200	300	400	500	600	700	800
5,0	1310	1255	1120	1006	960	989	1054	1128
5,5	1302	1225	1202	982	942	987	1082	1120
6,0	1282	1224	1104	1001	898	912	983	1032
6,5	1221	1208	1062	905	818	872	906	985
7,0	1203	1115	1014	912	742	768	805	822
7,5	995	912	895	854	650	702	782	794
8,0	1052	956	908	864	765	789	827	849



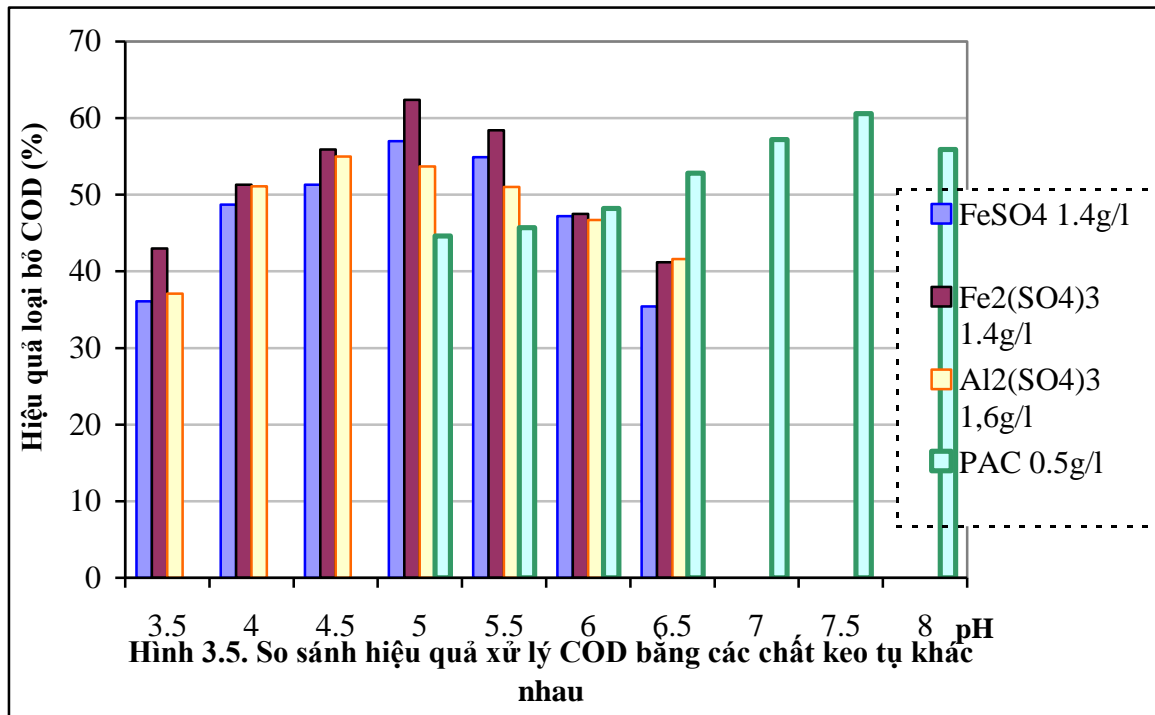
Qua kết quả khảo sát cho thấy, khi sử dụng muối PAC làm chất keo tụ thì hiệu quả xử lý COD phụ thuộc vào lượng chất keo tụ và điều kiện pH của dung dịch. Khi tăng lượng PAC trong khoảng 100 – 500mg/l thì hiệu quả xử lý tăng dần, tuy nhiên khi tiếp tục tăng lượng PAC lên >500mg/l thì hiệu quả xử lý lại giảm xuống.

Khi lượng PAC là 500mg/l và ở các điều kiện pH khác nhau thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn hơn so với lượng PAC khác nhau. Với điều kiện pH=7,5, khi sử dụng lượng PAC khác nhau thì hiệu quả xử lý COD đạt được đều lớn ở các điều kiện pH khác.

Vì vậy, pH = 7,5 và lượng PAC 500mg/l là điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ sử dụng PAC (hiệu quả xử lý COD đạt được là 62,5%).

e. So sánh hiệu quả xử lý nước thải bằng các chất keo tụ khác nhau

Dựa trên các kết quả đã nghiên cứu về ảnh hưởng của điều kiện pH, lượng và loại chất keo tụ, so sánh về hiệu quả xử lý COD của các chất keo tụ khác nhau đã được tổng hợp và thể hiện trên hình 3.5.



Hình 3.5. So sánh hiệu quả xử lý COD bằng các chất keo tụ khác nhau

Với kết quả so sánh thể hiện trên hình cho thấy, hiệu quả xử lý nước thải bằng muối sắt (II) thấp hơn so với muối sắt (III) trong các điều kiện pH khác nhau. Bởi vì khi sử dụng muối sắt (II) làm chất keo tụ thì Fe^{2+} phản ứng với ion OH^- trong dung dịch để tạo thành $Fe(OH)_2$ ở trạng thái tan. Sau đó $Fe(OH)_2$ bị oxi hóa tạo thành $Fe(OH)_3$ nhờ sự có mặt của oxi trong nước thải. Phản ứng oxi hóa này bị ngăn cản khi điều kiện pH thấp do không đủ gốc OH^- . Do đó, làm giảm tốc độ phản ứng oxi hóa chuyển $Fe(OH)_2$ thành $Fe(OH)_3$ và hiệu quả xử lý COD trong nước thải giảm xuống.

Hiệu quả xử lý COD trong nước thải bằng Fe^{3+} cao hơn so với Al^{3+} bởi vì bông keo tạo bởi muối nhôm kém ổn định hơn so với muối sắt.

So sánh hiệu quả xử lý nước thải của $Al_2(SO_4)_3$ và PAC cho thấy, hiệu quả xử lý COD trong nước thải của PAC cao hơn $Al_2(SO_4)_3$ (trong khoảng pH tối ưu) và lượng PAC sử dụng để đạt được hiệu quả lớn nhất thấp hơn nhiều lần so với $Al_2(SO_4)_3$. Nguyên nhân là do PAC được tạo thành do sự thủy phân polime của nhôm, trong khi đó nhôm sunfat vẫn cần thủy phân khi đưa vào nước thải.

Hiệu quả xử lý COD tối ưu đạt được của $Fe_2(SO_4)_3$ và PAC là tương tự nhau (62,4% và 62,5%)

Điều kiện pH ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả xử lý của quá trình oxi hóa tiên tiến bằng UV/H_2O_2 . Vì vậy, nghiên cứu đã khảo sát sự thay đổi pH của nước thải sau khi sử dụng các chất keo tụ khác nhau, kết quả được chỉ ra ở bảng 3.6.

Bảng 3.6. Sự thay đổi pH và hiệu quả xử lý COD bằng các chất keo tụ khác nhau

Loại chất keo tụ	Lượng chất keo tụ (mg/l)	pH _{trước xử lý}	pH _{sau xử lý}	Hiệu quả loại bỏ COD (%)
FeSO ₄	1400	5,0	3,5	57,0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1400	5,0	3,5	62,4
Al ₂ (SO ₄) ₃	1800	4,5	3,0	55,0
PAC	500	7,5	7,0	62,5

Qua kết quả cho thấy, pH sau khi xử lý nước thải bằng muối nhôm và muối sắt sunfat giảm đi nhiều hơn so với PAC. Bởi vì, khi sử dụng muối nhôm và muối sắt sunfat làm chất keo tụ, chúng sẽ xảy ra các phản ứng thủy phân tiêu thụ gốc OH⁻ trong nước thải và tạo ra nhiều gốc H⁺, điều này làm cho pH của nước thải giảm xuống thấp. Trong khi đó, pH của nước thải sau xử lý bằng PAC thay đổi không đáng kể là do không xảy ra các phản ứng thủy phân tiêu thụ gốc OH⁻ trong nước thải.

Nước thải dệt nhuộm sau khi xử lý bằng phương pháp keo tụ (xử lý bậc 1), tiếp tục được xử lý bằng phương pháp oxi hóa tiên tiến (xử lý bậc 2). Theo Shu et al. (1994) đã nghiên cứu, quá trình phân hủy thuốc nhuộm bằng UV/H₂O₂ tối ưu đạt được ở pH từ 3,0 đến 5,2. Vì vậy, cần thiết phải tính toán để lựa chọn ra loại chất keo tụ (PAC và Fe₂(SO₄)₃) cho phù hợp về mặt kinh tế và hiệu quả.

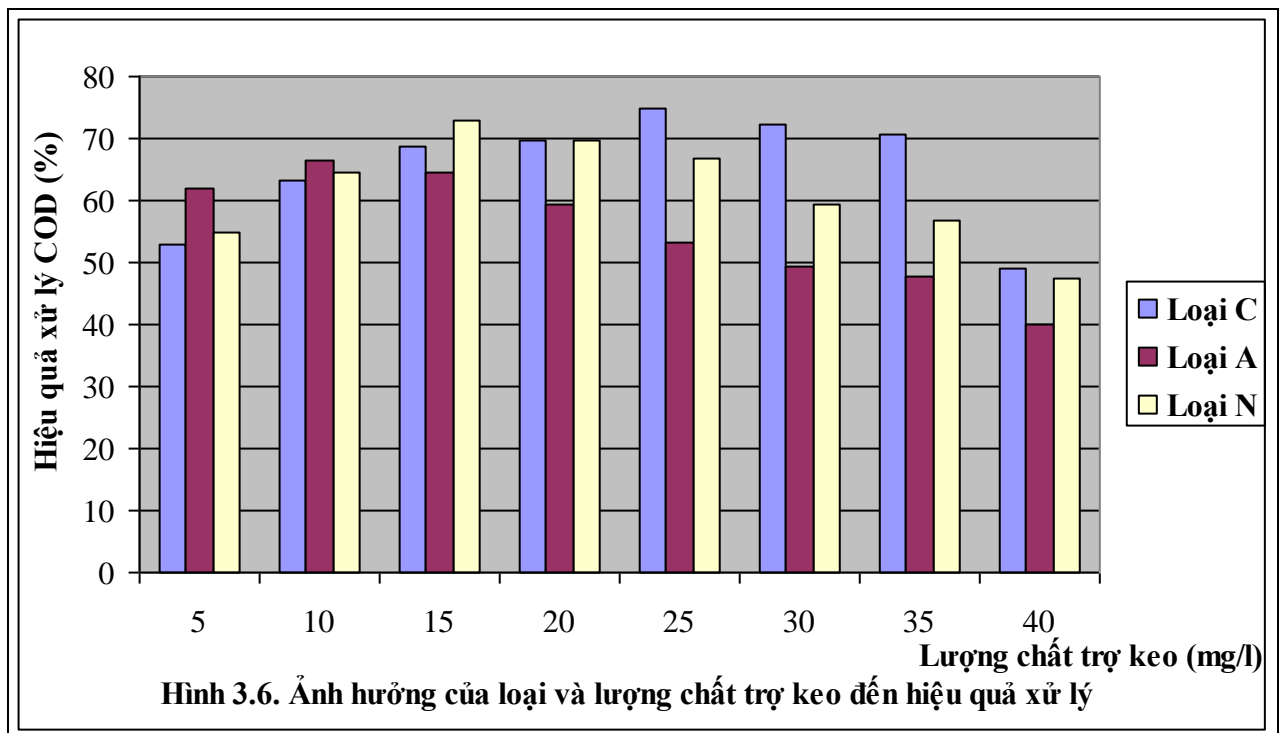
Với kết quả tính toán trên, sự lựa chọn muối Fe₂(SO₄)₃ làm chất keo tụ là phù hợp về mặt hiệu quả và chi phí xử lý.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của chất trợ keo tụ đến hiệu quả xử lý nước thải

Để nâng cao hiệu quả xử lý bằng phương pháp keo tụ, thí nghiệm đã bổ sung hợp chất trợ keo là hợp chất cao phân tử. Dựa vào điện tích của hợp chất cao phân tử, người ta chia chất trợ keo làm 3 loại: loại cation, loại anion và loại không mang điện tích. Loại và lượng chất trợ keo ảnh hưởng rất lớn đến quá trình keo tụ. Vì vậy, thí nghiệm đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của loại và lượng chất trợ keo đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải. Loại và lượng chất keo tụ sử dụng tối ưu là Fe₂(SO₄)₃ với lượng 1400 mg/l, pH = 5. Lượng và loại chất trợ keo được thêm vào khác nhau. Kết quả khảo sát được chỉ ra ở bảng 3.7 và hình 3.6.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của loại và lượng chất trợ keo tụ đến hiệu quả xử lý COD

Keo tụ bằng $Fe_2(SO_4)_3$ và trợ keo Cation	Lượng C (mg/l)	5	10	15	20	25	30	35	40
	COD sau XL (mg/l)	815	640	542	525	435	484	512	882
	Hiệu quả XL (%)	53,0	63,9	68,7	69,7	74,9	72,1	70,5	49,1
Keo tụ bằng $Fe_2(SO_4)_3$ và trợ keo Anion	Lượng A (mg/l)	5	10	15	20	25	30	35	40
	COD sau XL (mg/l)	662	584	618	704	812	876	903	1042
	Hiệu quả XL (%)	61,8	66,3	64,4	59,4	53,2	49,5	47,9	39,9
Keo tụ bằng $Fe_2(SO_4)_3$ và trợ keo Nonion	Lượng N (mg/l)	5	10	15	20	25	30	35	40
	COD sau XL (mg/l)	784	613	468	524	574	705	748	912
	Hiệu quả XL (%)	54,8	64,6	73,0	69,8	66,9	59,3	56,9	47,4



Với kết quả nghiên cứu trên cho thấy, mỗi loại chất trợ keo ở các nồng độ sử dụng khác nhau thì hiệu quả xử COD là khác nhau. Hiệu quả tối ưu đạt được của mỗi loại chất trợ keo tương ứng ở các nồng độ là 25; 10 và 15mg/l đối với C, A và N. Lượng chất trợ keo tối ưu của loại trợ keo cation lớn hơn so với hai loại còn lại là do khi sử dụng trợ keo cation không những có vai trò làm trung hòa điện tích âm trong nước thải mà còn có tác dụng làm cầu nối liên kết giữa các hạt keo. Cùng với hai vai trò trên làm cho chất trợ keo cation đem lại hiệu quả xử lý COD là lớn nhất.

3.3. Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ bằng phương pháp oxy hóa tiên tiến

3.3.1. Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ bằng tác nhân oxy hóa H_2O_2

a. Khảo sát ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến hiệu quả xử lý bằng H_2O_2

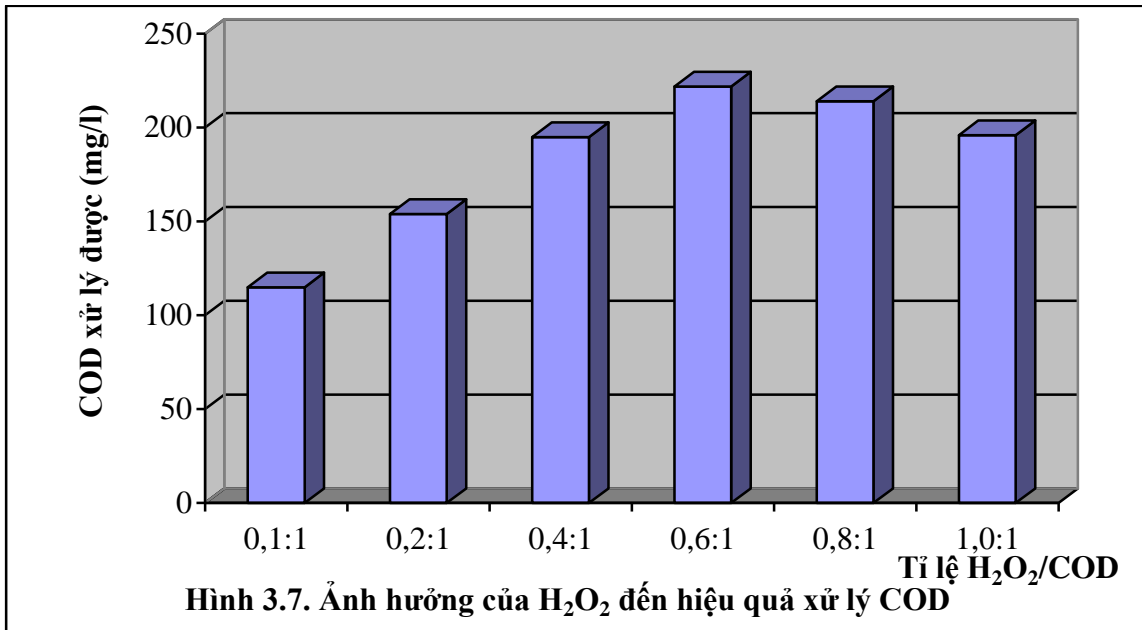
Như đã biết, H_2O_2 không những là chất oxy hóa mạnh mà còn là tác nhân tạo gốc HO^\bullet trong phản ứng dây chuyền, có khả năng oxy hóa mạnh các chất hữu cơ. Tuy nhiên, một số kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng H_2O_2 phản ứng với gốc HO^\bullet , khi lượng H_2O_2 vượt quá giới hạn sẽ là yếu tố ngăn cản phản ứng oxi hóa, làm giảm hiệu quả của quá trình xử lý. Vì vậy, trước khi xử lý cần thiết phải tìm ra lượng H_2O_2 tối ưu để hiệu quả xử lý đạt được là lớn nhất.

Để khảo sát khả năng phân hủy chất hữu cơ của H_2O_2 , thí nghiệm được tiến hành với nước thải nhuộm hỗn hợp sau khi đã keo tụ với giá trị $COD = 430\text{mg/l}$, $pH = 5,0$ và lượng H_2O_2 sử dụng thay đổi theo các tỉ lệ $gH_2O_2/gCOD_{\text{vào}}$. Các kết quả thu được thể hiện trong bảng 3.8.

Bảng 3.8. Kết quả khảo sát hiệu quả xử lý COD bằng H_2O_2

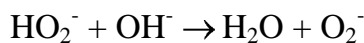
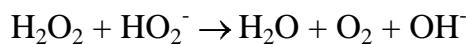
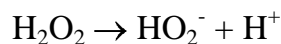
($COD_{\text{vào}} = 430\text{mg/l}$; $pH = 5$)

Tỷ lệ $gH_2O_2/gCOD_{\text{vào}}$	$COD_{\text{sau xử lý}}$	$COD_{\text{giảm}}$	Hiệu quả xử lý (%)	$gH_2O_2/gCOD_{\text{xử lý được}}$
0	430			
0,1/1	315	115	26,7	1/1,15
0,2/1	276	154	35,8	1/0,77
0,4/1	235	195	45,3	1/0,49
0,6/1	208	222	51,6	1/0,37
0,8/1	216	214	49,8	1/0,27
1,0/1	234	196	45,6	1/0,2



Như vậy, xử lý COD bằng H₂O₂ đạt hiệu quả cao nhất khoảng 51,6% khi thêm lượng H₂O₂ theo tỷ lệ với lượng COD đầu vào là 0,6/1, tỷ lệ H₂O₂/COD xử lý được là 1/0,37 (tức là 1gH₂O₂ xử lý được 0,37gCOD) . Bảng 3.8 và hình 3.7 chỉ ra rằng: khi thêm lượng H₂O₂ vào theo tỷ lệ COD đầu vào là 0,2/1 thì tỷ lệ H₂O₂/COD xử lý được là cao nhất (tức là 1g H₂O₂ xử lý được 1,15g COD).

Nếu tiếp tục tăng lượng H₂O₂ tức là tăng tỷ lệ H₂O₂/COD_{vào} thì hiệu quả xử lý lại giảm đi. Điều này có thể giải thích như sau: khi ta thêm một lượng nhỏ H₂O₂ vào thì xảy ra phản ứng oxy hóa các chất hữu cơ dễ phân hủy trước và đạt hiệu quả xử lý cao, khi ta tiếp tục thêm lượng H₂O₂ thì lượng dư H₂O₂ là yếu tố ngăn cản phản ứng oxy hóa, do các phản ứng sau:



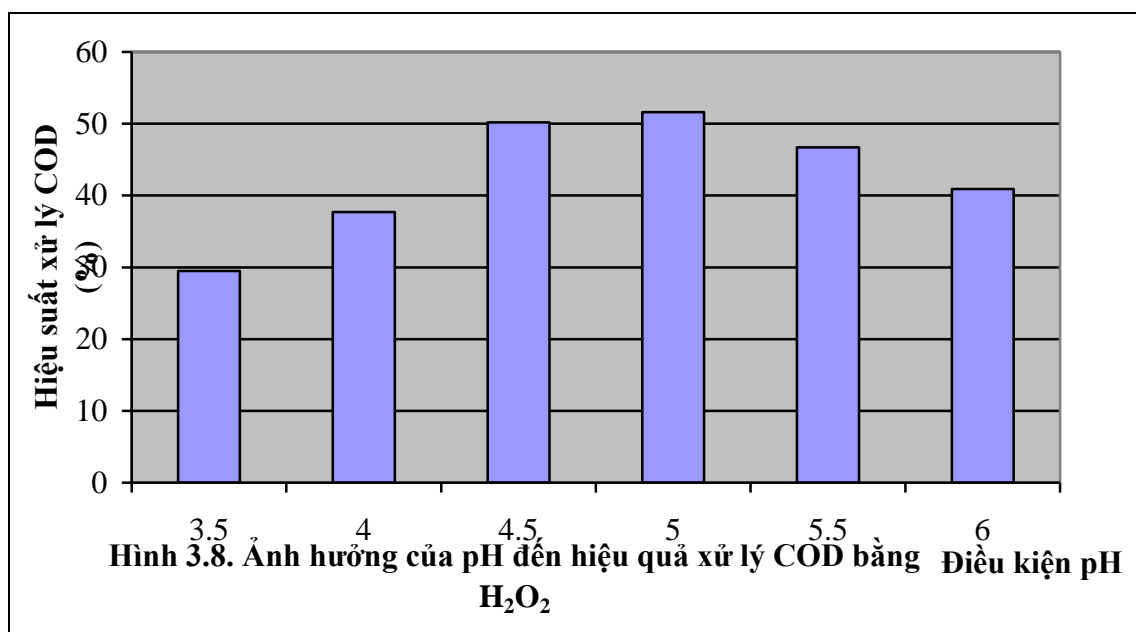
b. Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện pH đến hiệu quả xử lý bằng H₂O₂

Điều kiện pH ảnh hưởng đến sự tồn tại của H₂O₂ trong nước thải khi tiến hành xử lý. H₂O₂ tồn tại chủ yếu trong môi trường axit và ngược lại trong môi trường kiềm H₂O₂ bị phân hủy. Do đó, điều kiện pH ảnh hưởng trực tiếp đến phản ứng oxy hóa chất hữu cơ trong nước thải.

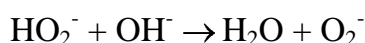
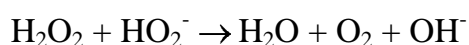
Thí nghiệm đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của điều kiện pH đến hiệu quả xử lý, kết quả được thể hiện trong bảng 3.9 và hình 3.8.

Bảng 3.9. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý COD bằng H₂O₂

Tỷ lệ gH ₂ O ₂ /gCOD _{vào}	Điều kiện pH	COD _{sau xử lý}	COD _{giảm}	Hiệu quả xử lý (%)
0,6/1	3,0	342	88	20,5
0,6/1	3,5	303	127	29,5
0,6/1	4,0	268	162	37,7
0,6/1	4,5	214	216	50,2
0,6/1	5,0	208	222	51,6
0,6/1	5,5	229	201	46,7
0,6/1	6,0	254	176	40,9



Dựa trên các kết quả nghiên cứu trên cho thấy, điều kiện pH = 5,0 là tối ưu cho quá trình phân hủy chất hữu cơ của H₂O₂. Trong điều kiện môi trường axit mạnh thì quá trình phân hủy chất hữu cơ bị cản trở. Trong điều kiện pH > 5 thì xảy ra phản ứng tiêu thụ lượng H₂O₂ như sau:



Do đó, lượng H₂O₂ giảm, làm cho hiệu quả xử lý COD giảm xuống.

Trong điều kiện pH tối ưu, hiệu quả xử lý COD của H₂O₂ đạt tối ưu 51,6%, COD trong nước thải giảm từ 430 xuống 208mg/l.

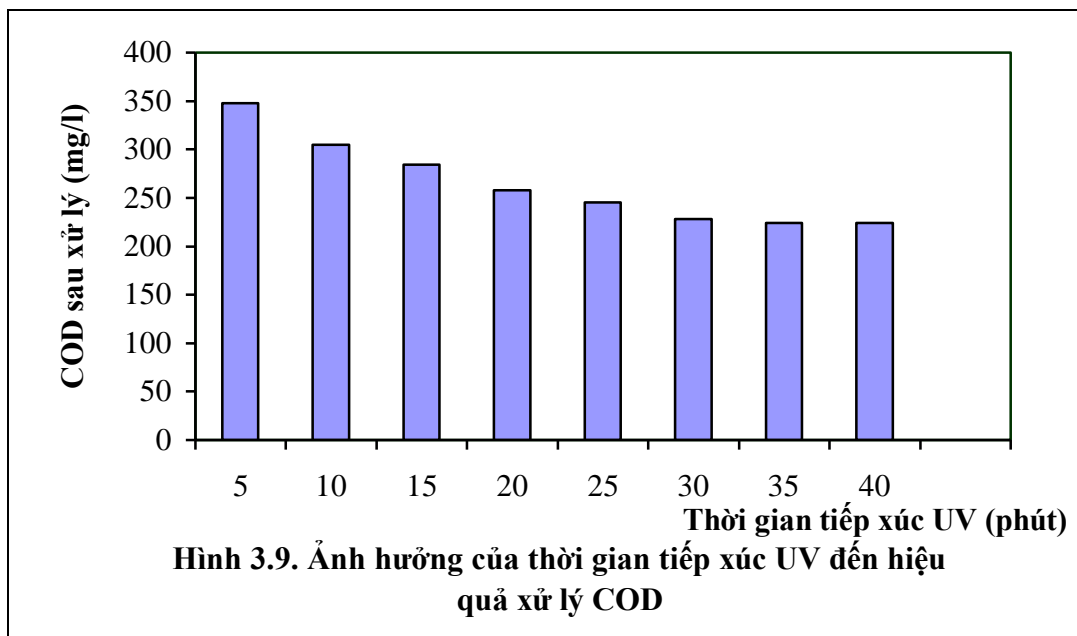
3.3.2. Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ bằng tác nhân UV

Quá trình quang phân trực tiếp dẫn đến lượng chất hữu cơ trong nước thải giảm đi. Liều lượng tia UV (năng lượng của quá trình quang phân) ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả xử lý COD trong nước thải. Vì vậy, nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc UV đến hiệu quả xử lý COD trong khoảng 5 – 40 phút (kết quả chỉ ra ở bảng 3.10).

Bảng 3.10. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc UV đến hiệu quả xử lý COD

(COD_{vào} = 430mg/l; pH = 7)

Thời gian tiếp xúc UV (phút)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
COD _{sau xử lý} (mg/l)	430	348	305	284	258	245	228	224	224
COD _{xử lý được} (mg/l)	0	82	125	146	172	185	202	206	206
Hiệu quả xử lý (%)	0	19,1	29,1	34,0	40,0	43,0	47,0	47,9	47,9



Qua bảng 3.10 và hình 3.9 cho thấy, hiệu quả xử lý nước thải nhuộm hỗn hợp sau keo tụ bằng tác nhân UV đạt được không cao. Khi thời gian tiếp xúc UV tăng trong khoảng 5 – 35 phút thì hiệu quả xử lý COD tăng liên tục. Nguyên nhân là do thời gian tiếp xúc UV càng tăng thì lượng tử ánh sáng càng lớn, dẫn đến các chất hữu cơ trong nước thải được hấp thụ và chuyển sang trạng thái bị kích thích càng nhiều, làm cho quá trình oxy hóa chất hữu cơ xảy ra tăng dần. Tuy nhiên, quá trình oxy hóa bằng tác nhân UV chỉ xảy ra

đối với chất hữu cơ dễ phân hủy. Vì vậy, khi tiếp tục tăng thời gian tiếp xúc UV trong khoảng 35 – 40 phút, chất hữu cơ dễ phân hủy đã được oxy hóa hoàn toàn, trong nước thải chỉ còn lại chất hữu cơ khó phân hủy, dẫn đến hiệu quả xử lý không tăng. Hiệu quả xử lý đạt được tối đa là 47,9% (COD giảm từ 430mg/l xuống 224mg/l) sau khoảng thời gian tiếp xúc là 35 phút.

3.3.3. Kết quả xử lý nước thải sau keo tụ bằng tác nhân H₂O₂ sử dụng hoạt hóa tia UV

a. Khảo sát ảnh hưởng của lượng H₂O₂ đến hiệu quả xử lý COD bằng UV/H₂O₂

H₂O₂ là chất oxi hoá mạnh, đồng thời là tác nhân tạo gốc HO[•] trong phản ứng dây chuyền sinh ra nhiều gốc HO[•] có khả năng oxi hoá chất hữu cơ mạnh. Tuy nhiên, chỉ có H₂O₂ thì khả năng phân huỷ chất hữu cơ có hiệu quả rất thấp [J. Perkowski and L. Kos, 2003]. Hơn nữa, theo kết quả đã nghiên cứu về ảnh hưởng của lượng H₂O₂ đến hiệu quả xử lý nước thải thì hiệu quả đạt được cao nhất là 51,6%.

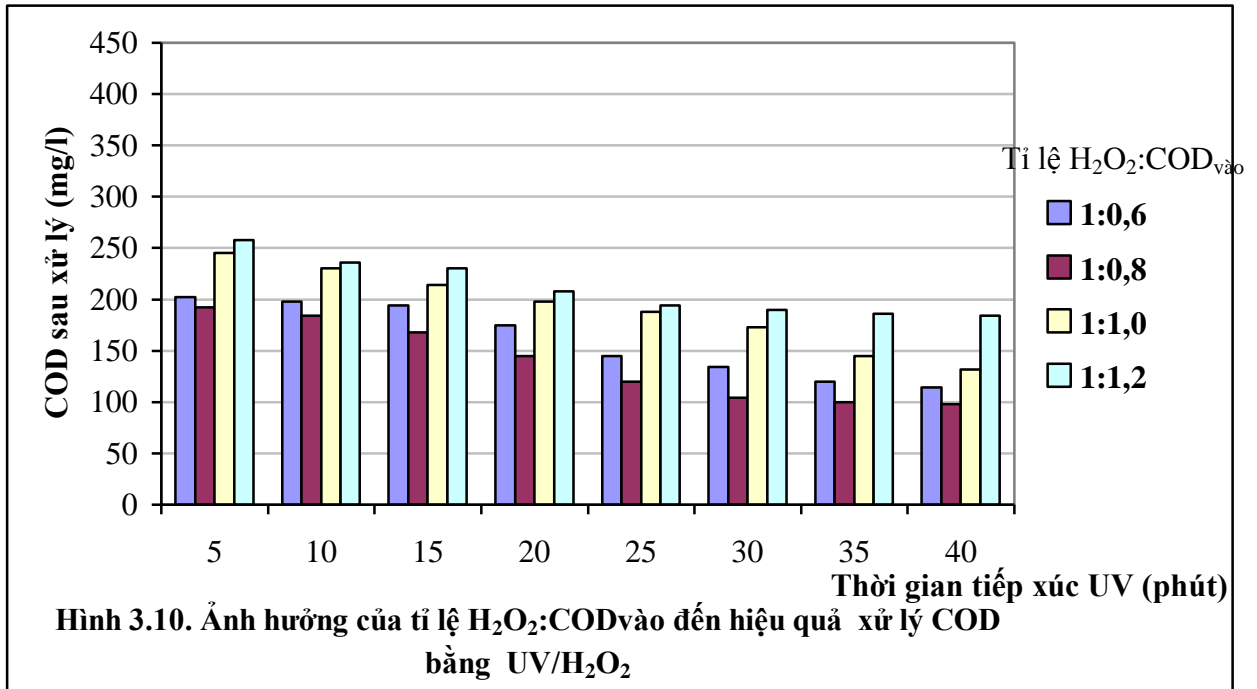
Theo nghiên cứu của Parsons (2004), cho thấy khi có sự kết hợp H₂O₂ với UV thì khả năng phân huỷ chất hữu cơ sẽ tăng do phản ứng hình thành gốc HO[•] được thúc đẩy. Nhằm tăng hiệu quả xử lý nước thải, nghiên cứu đã tiến hành xử lý nước thải có sự kết hợp của tác nhân H₂O₂ sử dụng hoạt hóa tia UV.

Thí nghiệm tiến hành đối với nước thải nhuộm hỗn hợp sau khi keo tụ, tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} khác nhau: 0,6:1; 0,8:1; 1:1; 1,2:1 (theo khối lượng), pH = 5 (điều kiện tối ưu cho quá trình oxi hóa bằng H₂O₂ đã được nghiên cứu ở trên). Kết quả của quá trình xử lý được chỉ ra ở bảng 3.11 và hình 3.10.

Bảng 3.11. Ảnh hưởng của tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} đến hiệu quả xử lý COD bằng UV/H₂O₂ (COD_{vào} = 430 mg/l, pH = 5)

Thời gian tiếp xúc (h)	Tỉ lệ H ₂ O ₂ :COD _{vào} (theo khối lượng)							
	0,6:1		0,8:1		1:1		1,2:1	
	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)
5	202	53,0	192	55,3	245	43,0	258	40,0
10	198	53,9	184	57,2	230	46,5	236	45,1
15	194	54,9	168	60,9	214	50,2	230	46,5

20	175	59,3	145	66,3	198	54,0	208	51,6
25	145	66,3	120	72,1	188	56,3	194	54,9
30	134	68,8	104	75,8	173	59,8	190	55,8
35	120	72,1	100	76,7	145	66,3	186	56,7
40	114	73,5	98	77,2	132	69,3	184	57,2



Hình 3.10. Ảnh hưởng của tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} vào đến hiệu quả xử lý COD bằng UV/H₂O₂

Qua kết quả nghiên cứu cho thấy, xử lý nước thải nhuộm sau khi keo tụ bằng kết hợp UV/H₂O₂ đem lại hiệu quả cao hơn so với xử lý bằng UV hoặc H₂O₂. Bởi vì, khi xử lý bằng UV thì chỉ xảy ra quá trình quang phân trực tiếp, khi xử lý bằng H₂O₂ thì gốc HO[•] tự do tạo thành ít do không có xúc tác. Ngược lại khi sử dụng kết hợp UV với H₂O₂ thì xảy ra cả quang phân trực tiếp và gián tiếp (gốc HO[•] tạo ra nhiều), vì vậy hiệu quả xử lý COD cao.

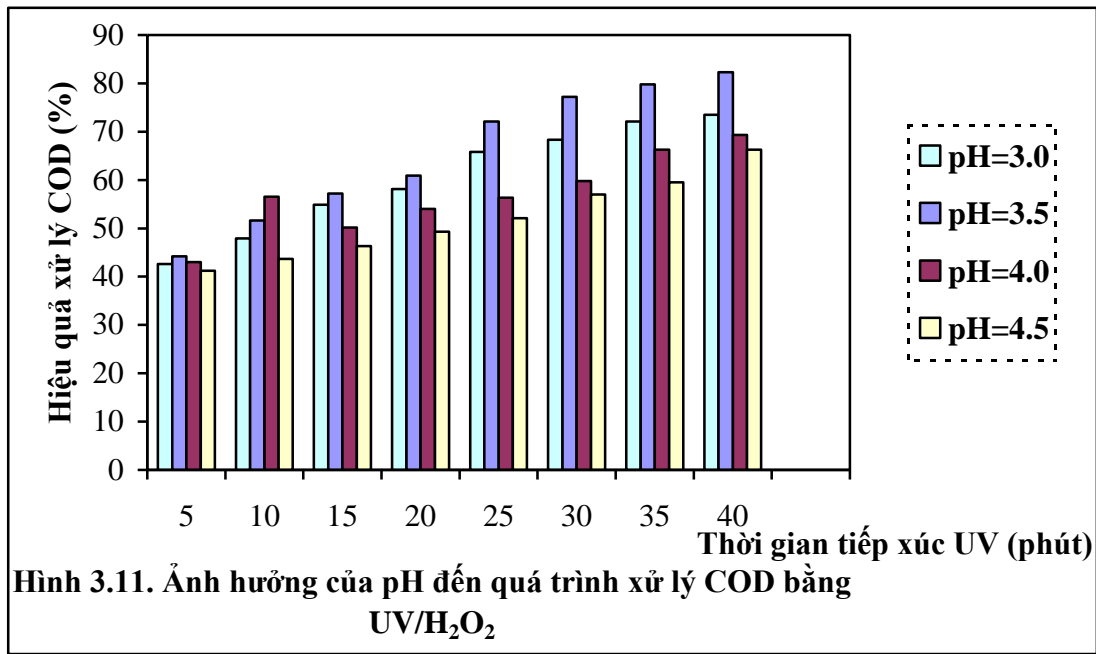
Tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý COD bằng UV/H₂O₂, tại pH = 5, với tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} khác nhau: 0,6:1; 0,8:1; 1:1; 1,2:1 và thời gian tiếp xúc UV 40 phút thì hiệu quả xử lý COD tương ứng đạt 73,5; 77,2; 69,3 và 57,2%. Do đó, tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào}=0,8:1 là tối ưu cho quá trình xử lý bằng H₂O₂/UV.

b. Khảo sát ảnh hưởng của giá trị pH đến hiệu quả xử lý bằng H₂O₂ sử dụng hoạt hóa tia UV
 Phản ứng phân huỷ H₂O₂ dưới tác dụng của UV để tạo thành gốc HO[•] phụ thuộc vào điều kiện pH trong dung dịch. pH tối ưu cho quá trình hình thành gốc HO[•] tự do là trong môi trường axit [Hung - Yee Shun, 2005]. Trên cơ sở các công trình nghiên cứu trước đây về xử lý nước thải bằng tác nhân UV/H₂O₂, nghiên cứu đã tiến hành xử lý nước thải

sau khi keo tụ bằng UV/H₂O₂ tại 5 giá trị pH khác nhau là 3; 4; 5; 6 lượng H₂O₂ thêm vào theo tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} = 1:0,8, thời gian tiếp xúc UV là 40 phút. Hiệu quả xử lý COD của nước thải bằng UV/H₂O₂ tại các giá trị pH khác nhau được trình bày trong bảng 3.12 và hình 3.11

Bảng 3.12. Ảnh hưởng của pH và thời gian tiếp xúc đến hiệu quả xử lý COD bằng UV/H₂O₂ (COD_{vào}= 430 mg/l)

Thời gian tiếp xúc (phút)	pH = 3		pH = 4		pH = 5		pH = 6	
	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)	COD sau xử lý (mg/l)	Hiệu quả xử lý (%)
5	247	42,6	184	57,2	192	55,3	253	41,2
10	224	47,9	178	58,6	184	57,2	242	43,7
15	194	54,9	168	60,9	168	60,9	231	46,3
20	180	58,1	142	67,0	145	66,3	218	49,3
25	147	65,8	120	72,1	120	72,1	206	52,1
30	132	69,3	98	77,2	104	75,8	185	57,0
35	120	72,1	87	79,8	100	76,7	174	59,5
40	114	73,5	76	82,3	98	77,2	145	66,3



Hình 3.11. Ảnh hưởng của pH đến quá trình xử lý COD bằng UV/H₂O₂

Kết quả thí nghiệm cho thấy, với điều kiện pH khác nhau thì hiệu quả xử lý đạt giá trị khác nhau, hiệu quả xử lý tăng khi thời gian tiếp xúc tăng. Bởi vì, liều lượng UV tỉ lệ thuận với thời gian tiếp xúc UV, khi liều lượng UV càng lớn thì khả năng quang phân trực tiếp và gián tiếp càng mạnh, điều này dẫn đến chất hữu cơ trong nước thải bị phân huỷ càng nhiều. Trong khoảng thời gian tiếp xúc 5 đến 40 phút, tại pH = 3; 4; 5; 6, tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} = 0,8:1, hiệu quả xử lý tăng tương ứng 42,6-73,5%; 57,2-82,3%; 55,3 - 77,2% và 41,2-66,3%

Do đó, điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý bằng H₂O₂ sử dụng hoạt hoá tia UV là: pH = 4,0, thời gian tiếp xúc UV 40 phút, hiệu quả xử lý COD đạt cao nhất 82,3% (giảm từ 430 xuống 76mg/l).

3.4. Thiết kế xây dựng mô hình xử lý nước thải quy mô phòng thí nghiệm

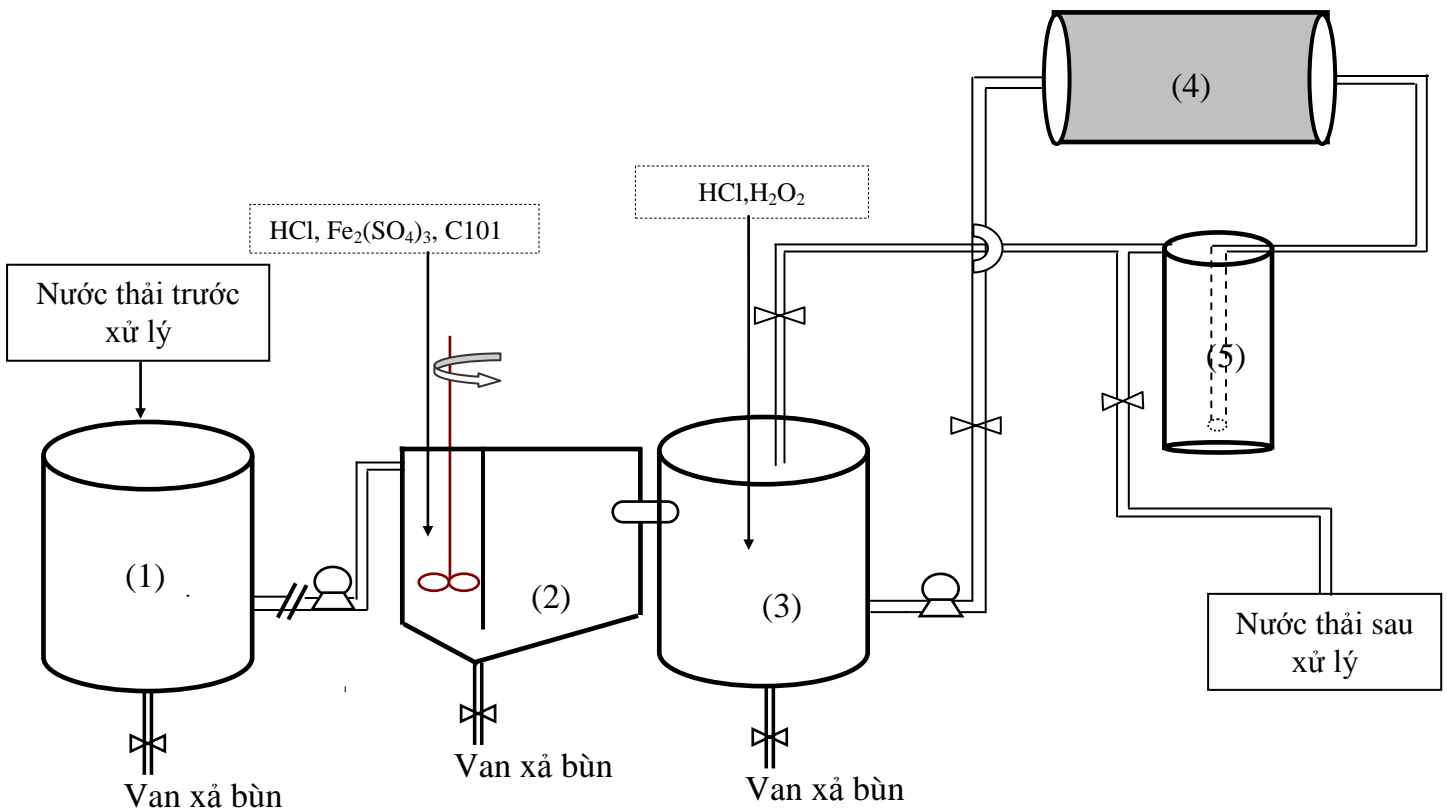
Căn cứ vào kết quả nghiên cứu điều kiện tối ưu xử lý nước thải nhuộm trong phòng thí nghiệm. Nhóm nghiên cứu đã tiến hành thiết kế và xây dựng hệ thống xử lý quy mô phòng thí nghiệm (mô hình Pilot) với các thông số sau:

- Công suất xử lý:

- ✓ Hệ thống keo tụ: 0,5m³/ngày (0,1m³/m²)
- ✓ Hệ thống UV/H₂O₂: 0,35m³/ngày (0,07m³/m²)

- Tính chất nước thải: nước thải chứa hàm lượng chất hữu cơ khó phân huỷ cao ($COD_{tb} = 1500 - 2000mg/l$)
- Yêu cầu xử lý (điều kiện tiếp nhận tại nguồn đạt TCVN 5945/2005 cho nước thải công nghiệp loại B ($COD \leq 80mg/l$))

3.4.1. Mô hình thiết kế hệ thống xử lý nước thải dạng Pilot



Hình 3.12. Mô hình thí nghiệm xử lý nước thải bằng keo tụ kết hợp UV/H₂O₂

Mô hình hệ thống xử lý nước thải bằng keo tụ kết hợp UV/H₂O₂ bao gồm:

Hệ thống xử lý nước thải bằng keo tụ kết hợp với UV/H₂O₂ gồm:

- 1 - Hệ thống keo tụ: bể điều hoà (1) dung tích 0,1m³, bể keo tụ 2 ngăn dung tích 0,15m³ (ngăn phản ứng và ngăn lắng).
- 2- Hệ thống xử lý bằng H₂O₂ sử dụng hoạt hoá tia UV, bao gồm: đèn UV trung áp (bước sóng $\lambda = nm$, công suất $P = W$), bình phản ứng (5), bể chứa và tuần hoàn nước thải (3).

3.4.2. Quy trình vận hành mô hình hệ thống xử lý nước thải

Hệ thống keo tụ:

Nước thải nhuộm hỗn hợp được đưa vào bể điều hoà (1) dung tích 100lít, sau đó được bơm vào bể keo tụ - lắng (2). Tiến hành điều chỉnh pH trong khoảng 5 - 6 (sử dụng axit

H₂SO₄ 98%), thêm vào bể phản ứng keo tụ dung dịch 140g Fe₂(SO₄)₃ (đã được pha sẵn) và bổ sung 2,5g chất trợ keo C101, sau đó để lắng trong khoảng 60 - 120 phút.

Hệ thống oxi hoá tiên tiến:

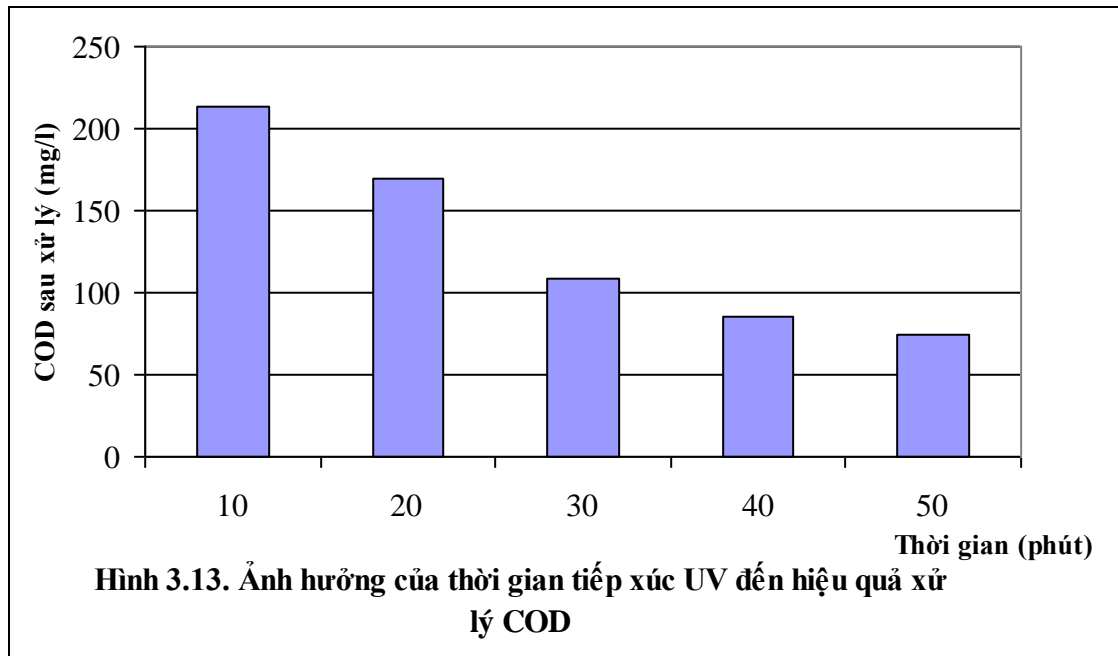
Nước thải sau khi keo tụ được đưa sang bể chứa dung tích 70 lít (lắng tiếp) có giá trị pH = 3,5 – 4,0 (điều kiện tối ưu cho quá trình oxi hoá sử dụng UV/H₂O₂), tại bể chứa (3) cho thêm H₂O₂ (theo tỉ lệ H₂O₂:COD_{vào} = 1:0,8), sau đó bơm tuần hoàn liên tục 40 phút qua hệ thống xử lý bằng tia UV. Nước thải sau khi được xử lý tuần hoàn liên tục bằng H₂O₂/UV được lắng tại bể chứa (3) trong khoảng thời gian 60 phút.

3.5. Kết quả vận hành mô hình HTXLNT quy mô phòng thí nghiệm

Dựa trên các điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ (lượng chất keo tụ, lượng chất trợ keo, điều kiện pH) và quá trình oxi hoá (lượng H₂O₂, thời gian tiếp xúc UV và điều kiện pH), nước thải nhuộm được xử lý bằng mô hình HTXLNT đã xây dựng (công suất xử lý 0,1m³/mê). Hiệu quả xử lý COD bằng mô hình HTXLNT được thể hiện trong bảng 3.13.

Bảng 3.13. Kết quả vận hành mô hình HTXLNT (keo tụ kết hợp UV/ H₂O₂)

COD _{vào} = 1720 mg/l, pH = 8,5							
Quá trình keo tụ	Lượng Fe ₂ (SO ₄) ₃ tối ưu là 1,4 g/l						
	Lượng C101 tối ưu là 0,025 g/l						
	pH tối ưu là 5						
	COD sau keo tụ = 424 mg/l (hiệu quả xử lý 75,3%)						
Quá trình AOPs (UV/ H₂O₂)	Tỉ lệ H ₂ O ₂ :COD _{vào} = 1:0,8 là tối ưu						
	pH tối ưu là 3,5						
	Thời gian tiếp xúc UV (phút)		10	20	30	40	50
	COD	Sau xử lý (mg/l)	214	170	108	85	75
		Hiệu quả xử lý (%)	49,5	59,9	74,5	80,0	82,3



Qua kết quả vận hành mô hình HTXLNT, cho thấy hiệu quả xử lý COD trong quá trình keo tụ đạt tối ưu là 75,3%, so sánh với kết quả đã khảo sát để tìm ra điều kiện tối ưu thì hiệu quả xử lý là tương tự như nhau. Trong quá trình oxi hoá sử dụng UV/H₂O₂ thì hiệu quả xử lý COD tăng từ 49,5% – 82,3% trong khoảng thời gian tiếp xúc UV là 10 – 50phút. Hiệu quả xử lý COD khi vận hành HTXLNT thấp hơn so với quá trình khảo sát, nguyên nhân là trong quá trình khảo sát lưu lượng nước thải xử lý thấp hơn so với quá trình vận hành vì vậy liều lượng UV tính trên 1 đơn vị lưu lượng nước thải của quá trình vận hành nhỏ hơn quá trình khảo sát. Điều này, dẫn đến hiệu quả của quá trình xử lý bằng UV/H₂O₂ khi vận hành thấp hơn so với kết quả đã khảo sát.

Nước thải sau khi xử lý theo mô hình hệ thống đã xây dựng đảm bảo tiêu chuẩn cho phép đối với thông số COD theo TCVN 5945/2005 (loại B).

3.6. Tính toán chi phí xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ kết hợp oxy hóa tiên tiến

Dựa trên kết quả đã nghiên cứu về điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ và quá trình oxi hoá. Đề tài thực hiện tính toán giá thành xử lý cho 1m³ nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp oxy hóa tiên tiến (sử dụng UV/H₂O₂) theo bảng 3.13.

Bảng 3.14. Giá thành xử lý tính trên 1m³ nước thải dột nhuộm

Tên	Mục đích	Đơn vị	Giá thành (VNĐ)	Số lượng	Thành tiền (VNĐ)
HOÁ CHẤT					
Fe ₂ (SO ₄) ₃	Keo tụ	kg	4.000	1,4	5.600
C101	Trợ lắng	kg	20.000	0,025	500
H ₂ O ₂	Oxy hoá	kg	5.000	0,54	2.700
HCl	Điều chỉnh pH	kg	2.500	2	5.000
THIẾT BỊ					
Máy bơm 1 (Q =4m ³ /h, P=0,2kW)	Bơm nước	kW/h	1000	0,25h	50
Máy bơm 2 (Q=4 m ³ /h, P=0,2 kW)	Bơm nước	kW/h	1000	8h	1.600
Đèn UV (P=0,2 kW)	Tạo UV	kW/h	1000	8h	1.600
TỔNG CHI PHÍ: 17.050 VNĐ/m³					

Như vậy, giá thành xử lý là 17.050 VNĐ/m³ nước thải. So sánh chi phí với một số đề tài đã nghiên cứu trên thế giới cho thấy biện pháp keo tụ kết hợp oxi hóa tiên tiến được thực hiện trong đề tài này rất khả thi. Chi phí tính toán để xử lý 1m³ nước thải dột nhuộm là tương đối thấp. Bởi vì, giá thành hoá chất và giá điện năng sử dụng thấp hơn so với thế giới.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

Nước thải sản xuất dệt nhuộm là một trong những loại nước thải có mức độ ô nhiễm cao, với đặc trưng là hàm lượng chất thải hữu cơ khó phân huỷ cao tồn tại trong nước thải. Hàm lượng COD theo nghiên cứu dao động từ khoảng 2000 – 2400mg/l đối với nước thải của công đoạn nhuộm, còn đối với nước thải của công đoạn hồ nấu có thể đạt đến giá trị khoảng 25.000mg/l.

a. Từ kết quả nghiên cứu điều kiện tối ưu để xử lý COD trong nước thải nhằm loại bỏ chất hữu cơ khó phân huỷ ở công đoạn nhuộm, đưa đến các kết luận sau:

Điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ:

- Sử dụng phèn sắt III sunfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) đem lại hiệu quả cao về cả mặt kinh tế và hiệu quả xử lý, lượng phèn tối ưu theo tỉ lệ: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3:\text{COD}_{\text{vào}}=1:1,24$ (theo khối lượng).
- Sử dụng chất trợ keo (polyme hữu cơ) loại cation đem lại hiệu quả xử lý COD cao nhất, lượng chất trợ keo tối ưu 0,025g/l.
- Điều kiện pH = 5 là tối ưu cho quá trình keo tụ sử dụng phèn sắt III sunfat.

Điều kiện tối ưu cho quá trình oxi hoá tiên tiến:

- Xử lý kết hợp UV/ H_2O_2 đem lại hiệu quả cao hơn so với xử lý không kết hợp.
- Lượng H_2O_2 tối ưu theo tỉ lệ $\text{H}_2\text{O}_2:\text{COD} = 1:0,8$ (theo khối lượng)
- Điều kiện pH = 3,5 là tối ưu cho quá trình xử lý bằng UV/ H_2O_2 .
- Với thời gian tiếp xúc UV 40 phút thì COD trong nước thải sau xử lý đạt TCVN5945/2005 (loại B).

b. Dựa trên các kết quả đã nghiên cứu, nhóm nghiên cứu đã xây dựng thành công mô hình hệ thống xử lý nước thải quy mô phòng thí nghiệm.

c. Ứng dụng các điều kiện tối ưu đã nghiên cứu để vận hành mô hình hệ thống xử lý nước thải đã xây dựng. Kết quả xử lý COD trong nước thải đạt được từ quá trình vận hành mô hình là rất khả thi. Tuy nhiên chi phí cho để vận hành hệ thống xử lý khá tốn kém (17.050 VNĐ/m³).

d. Các kết quả nghiên cứu của đề tài này đã góp phần quan trọng trong quá trình học tập và nghiên cứu khoa học của sinh viên và giáo viên ngành Kỹ thuật Môi trường.

2. Đề xuất nghiên cứu tiếp theo

- Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng kết hợp phương pháp keo tụ và oxi hoá tiên tiến là biện pháp khả thi, có thể áp dụng vào thực tế, tuy nhiên để nâng cao hiệu quả cần phải tách dòng nước thải riêng rẽ. Những loại nước thải chứa chất hữu cơ dễ phân huỷ của công đoạn hồ vải cần được tập trung lại để xử lý bằng phương pháp sinh học. Còn đối với dòng

thải chứa những hợp chất hữu cơ khó phân huỷ như công đoạn nhuộm thì được tách riêng để xử lý bằng phương pháp keo tụ kết hợp oxi hoá tiên tiến sử dụng UV/H₂O₂.

- Xác định các thông số TOC, AOX để đánh giá mức độ oxi hoá (khả năng loại bỏ chất hữu cơ có triệt để không) bằng UV/H₂O₂ và hàm lượng dẫn xuất của clo trong thành phần của thuốc nhuộm.

- Do điều kiện, nghiên cứu mới ứng dụng mô hình hệ thống xử lý nước thải trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Vì vậy, đề xuất các nghiên cứu tiếp theo nên mở rộng ứng dụng mô hình HTXLNT đối với các loại nước thải giàu chất hữu cơ khó phân huỷ khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO**Tiếng Việt**

1. Lê Văn Cát (1999), “Cơ sở hoá học và kỹ thuật xử lý nước”, *NXB Thanh niên*, Hà Nội.
2. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Ngọc (2002), “Giáo trình công nghệ xử lý nước thải”, *NXB Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
3. Nguyễn Xuân Nguyên (2003), “Nước thải và công nghệ xử lý nước thải”, *NXB Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
4. Trần Ngọc Phú (2004), *Nghiên cứu và thiết kế mô hình xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp ozon hoá quy mô bán thực địa*, Luận văn thạc sĩ khoa học Môi trường, trường Đại học Khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.
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. Cao Hữu Trọng, Hoàng Thị Lĩnh (1995), “Hoá học thuốc nhuộm”, *NXB Khoa học Kỹ thuật*, Hà Nội.
7. Tổng cục đo lường tiêu chuẩn chất lượng (1995-2000), Bộ tiêu chuẩn Việt Nam, các tiêu chuẩn Nhà nước Việt Nam về Môi trường, Hà Nội.
8. Trung tâm đào tạo ngành nước và môi trường (1999), “Sổ tay xử lý nước, tập 1 và 2”, *NXB Xây Dựng*, Hà Nội.

Tiếng Anh

9. 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
10. 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.
11. 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
12. 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

13. Duk Jong Joo, Won Sik Shin, Jeong-Hak Choi, Sang June Choi, Myung-Chul Kim, Myung Ho Han, Tae Wook Han and Young-Hun Kim (2005), “Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer”, *Dyes and Pigments*, Vol. 73, No. 3, pp. 59-64.
14. EPAQ (US. Environmental Protection Agency) (December 1998), “Handbook on advanced photochemical oxidation processes”, Office of research and development, Washington, DC 2046.
15. Hung-Yee Shu (2005), “Degradation of dyehouse effluent containing C.I. Direct Blue 199 by processes of ozonation, UV/H₂O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂O₂”, *Dyes and Pigments*, Vol. 75, No 3, pp. 49-54.
16. Jan Perkowski, Lech Kos (2003), “Decolouration of model dyehouse wastewater with advanced oxidation processes”, *Fibres and Textile in Eastern Europe*, Vol. 11, No. 3, pp. 67-71.
17. Jan Perkowski, Lech Kos (2003), “Decolouration of real textile wastewater with advanced oxidation processes”, *Fibres and Textile in Eastern Europe*, Vol. 11, No. 4, pp. 81-86.
18. Jia-Qian Jiang and Nigel J.D.Graham (2003), “Development of optimal Poly-Alumino-Iron Sulphate Coagulant”, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 10, No. 2, pp. 21-26.
19. John Gregory and Jinming Duan (2001), “Hydrolyzing metal salts as coagulants”, *Pure Application Chemistry*, Vol. 73, No. 12, pp. 2017 – 2026.
20. Joonghwan Mo, Jeong-Eun Hwang, Jonggeon Jegal and Jaephil Kim (2005), “Pretreatment of a dyeing wastewater using chemical coagulants”, *Dyes and Pigments*, Vol. 72, No. 2, pp. 240-245.
21. Kowalska E., M.Janczarek, J.Hupka and M.Gryniewicz (2004), “H₂O₂/UV enhanced degradation of pesticides in wastewater”, *Water Science and Technology*, Vol. 49, No. 4, pp. 261-266.
22. Muhammad Saif Ur Rehman, Nasir Ahmad, Abdullah Yasar (2006), “Application of H₂O₂, UV & UV/H₂O₂ systems for the post treatment of biotreated industrial wastewater”, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, ISSN:1579-4377, pp. 1575-1581.
23. Navarro P., J.Sarasa, D.Sierra, S.Esteban and J.L.Ovelleiro (2005), “Degradation of wine industry wastewater by photocatalytic advanced oxidation”, *Water Science and Technology*, Vol 51, No 1, pp 113-120.