

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 nền kinh tế đất nước. Sự hoạt động của hơn 500.000 nhà máy và hơn 1.000 bãi rác đô thị của Việt Nam, hàng ngày thải ra môi trường một lượng nước thải rất lớn. Trong đó, ngành công nghiệp dệt may cũng có tác động tiêu cực đến môi trường nhất là công đoạn nấu, tẩy và nhuộm. Đặc biệt nước thải công đoạn nhuộm còn chứa các chất hữu cơ khó phân hủy và các nhóm 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 con người và động vật.

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

Để xử lý nước thải chứa chất hữu cơ khó phân hủy người ta áp dụng các kỹ thuật xử lý khác nhau như quá trình sinh học hiếu khí và yếm khí, quá trình hóa lý: keo tụ, đông tụ, lắng, lọc,... Tuy nhiên, 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 xử lý là sự có mặt của các chất ô nhiễm, chất hữu cơ khó phân hủy trong nước thải. Đây là một vấn đề rất nghiêm trọng tại Việt Nam. Giải pháp được mong đợi trong tương lai khoảng 20 – 30 năm nữa là các chất ô nhiễm khó phân hủy sẽ được cấm sử dụng trong hoạt động sản xuất. Tuy nhiên, giải pháp trước mắt trong vòng 10 – 15 năm nữa là chất hữu cơ khó phân hủy phải được loại bỏ ra khỏi nước thải.

Để loại bỏ chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy người ta áp dụng công nghệ xử lý nước thải tiên tiến như hấp phụ bằng than hoạt tính, công nghệ màng. Tuy nhiên, chi phí của công nghệ màng là rất tốn kém.

Việc lựa chọn phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm phù hợp về mặt kỹ thuật và kinh tế là rất cần thiết. Vì vậy, đề tài khóa luận tốt nghiệp là: “Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp với hấp phụ” đã được lựa chọn.

Nhiệm vụ của đề tài:

- Tìm hiểu quy trình dệt nhuộm, các chất thải phát sinh trong quá trình dệt nhuộm và các phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm.

- Tìm các điều kiện tối ưu của quá trình xử lý bằng phương pháp keo tụ.

- Tìm các điều kiện tối ưu của quá trình xử lý bằng phương pháp hấp phụ.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Một vài nét về ngành công nghiệp dệt may Việt Nam

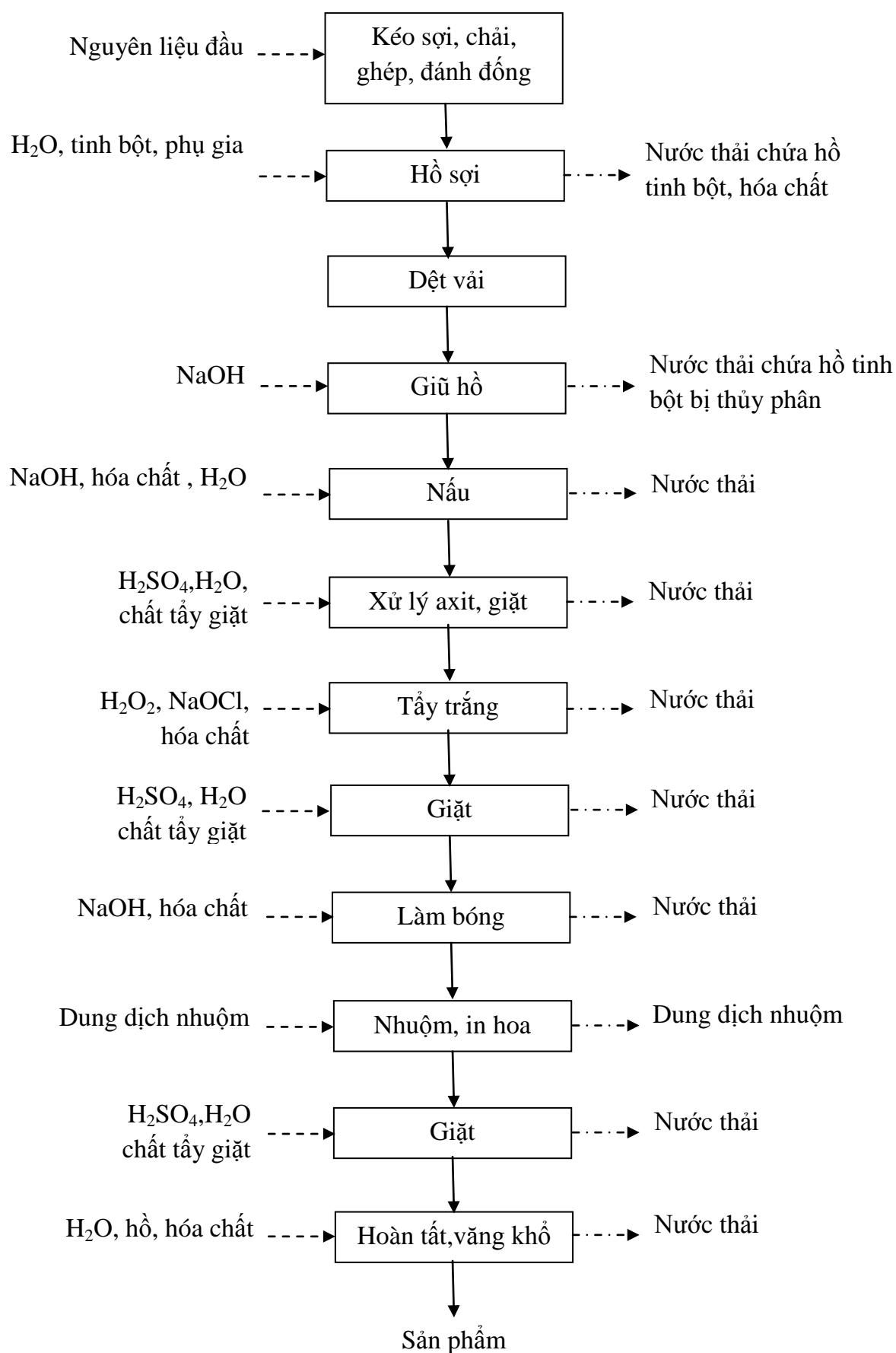
Dệt may được coi là một trong những ngành trọng điểm và mũi nhọn của nền công nghiệp Việt Nam. Với những lợi thế riêng biệt như vốn đầu tư không lớn, thời gian thu hồi vốn nhanh, thu hút nhiều lao động, có nhiều điều kiện mở rộng thị trường trong và ngoài nước với sự tham gia của nhiều thành phần kinh tế khác nhau. Trong những năm qua, mặc dù gặp nhiều khó khăn về nhiều mặt, lại bị cạnh tranh gay gắt trên thị trường quốc tế và trong nước, tuy nhiên toàn ngành dệt may đã đẩy mạnh sản xuất và có mức tăng trưởng cao. Việt Nam đã lọt vào top 10 nước và vùng lãnh thổ có kim ngạch xuất khẩu ngành may mặc lớn nhất thế giới, mặt hàng dệt may đã vượt qua mặt hàng dầu thô, lần đầu tiên trở thành mặt hàng có kim ngạch xuất khẩu lớn nhất. Kim ngạch cả năm 2009 đạt 9,2 tỷ USD, tăng 1% so với năm 2008. Trong năm 2010, ngành dệt may dự kiến kim ngạch xuất khẩu sẽ đạt khoảng 10,5 tỷ USD, tăng trưởng 12% (tin từ VietnamPlus, TTXVN 9/1/2010). Tuy nhiên, ngành dệt nhuộm với khâu nhuộm và hoàn tất vải đã và đang là một nguồn gây ô nhiễm môi trường khá mạnh cả về lượng cũng như về chất. Ước tính lượng nước thải, thải ra từ các công đoạn nhuộm vải rất lớn, từ 120-300 m³/tấn vải

Nước thải ngành nhuộm rất đa dạng và phức tạp. Theo tính toán, các hóa chất sử dụng trong công đoạn nhuộm như: phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất điện ly, chất lắng, chất tạo môi trường, hồ, men, chất oxi hóa... Với hàng trăm loại hoá chất đặc trưng hòa tan dưới dạng ion cùng với các kim loại nặng đã làm tăng thêm tính độc hại của nước thải ngành nhuộm, làm ảnh hưởng lâu dài đến môi trường và sức khỏe con người. Hơn nữa, thành phần và tính chất nước thải ngành nhuộm hoàn toàn không ổn định, nó thay đổi theo công nghệ và mặt hàng. Vì vậy, việc xác định thành phần và tính chất của nước thải không dễ dàng.

1.2. Công nghệ dệt nhuộm

1.2.1. Quy trình công nghệ dệt nhuộm

Hiện nay, Ngành sản xuất dệt nhuộm tại Việt Nam áp dụng theo quy trình chung như sau:



Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ dệt nhuộm hàng sợi bông & các nguồn nước thải

- Nhập nguyên liệu: nguyên liệu được nhập dưới các điều kiện bông khô, chứa các sợi bông 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 bông khô để thu nguyên liệu sạch và đồng đều. Sau quá trình làm sạch, bông được thu 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 để tách 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 tiêu chuẩn đặt ra. Chất tẩy trắng thường dùng NaClO , NaClO_2 , H_2O_2 cùng các hóa 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 tới 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 có thể gây ung thư và ảnh hưởng tới 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.
- In hoa: để tạo vân hoa, có một 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 hóa chất chống nhàu, chất làm mềm và hóa chất như metyllic, axitaxetic, focmandehit.

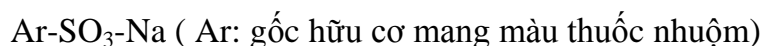
1.2.2. Các loại hóa chất sử dụng trong sản xuất dệt nhuộm

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

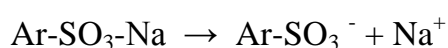
Để sản xuất các mặt hàng vải màu và in hoa trong công nghiệp dệt nhuộm người ta phải sử dụng nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau. Thuốc nhuộm chủ yếu là các hợp chất hữu cơ có màu, khi tiếp xúc với các vật liệu khác nhau thì khả năng bắt màu và giữ màu trên vật liệu khác nhau bằng các lực liên kết vật lý và hóa 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 thuốc nhuộm tự bắt màu là những hợp chất hòa 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 lực hấp phụ trong môi trường trung tính hoặc kiềm. Hầu hết các loại 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 hòa 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 khả năng tự bắt màu, đơn giản trong sử dụng và rẻ tiền nên thuốc nhuộm trực tiếp

được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau như ngành dệt vải, sợi bông, hàng dệt kim từ bông. Một số sản phẩm dệt từ polyamit trong ngành thuộc da cũng sử dụng thuốc nhuộm trực tiếp nhất là màu nâu, đen và một số màu xanh.

Gần đây phát hiện thấy một trong những nguyên nhân gây ung thư là do amin thơm thoát ra từ 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 gốc 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 hữu cơ 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 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 loại 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 ($-\text{N}=\text{N}-$) và antraquinon, có chứa nhóm amin tự do ($-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{OH}$) 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 ngoài 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 ($-\text{S}-\text{S}$) 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 thụ các loại thuốc nhuộm này khoảng $60 - 70\%$, phần còn lại đi vào trong nước thải làm cho nước thải có chứa các hợp chất lưu huỳnh và các chất điện li.

Ngoài ra còn có một số loại thuốc nhuộm khác nhau như thuốc nhuộm pigment, thuốc nhuộm phân tán...

b) Các loại hóa 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 hóa chất sau:

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

Các chất cảm màu thường là nhựa cao phân tử như syntephix, tinofic.

- Những chất này khó tan trong nước nhưng lại dễ tan trong dung dịch axit axetic, chúng tạo thành phức khó tan giữa cation chất cảm 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 polymer tổng hợp dùng trong hồ sợi và hồ vải như PAC, polycrylat. Khi đi vào trong nước thải là những chất khó phân hủy sinh học.

- Các chất làm mềm vải dùng trong khâu hoàn tất phần lớn là các 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 mịn.

1.2.3. Vấn đề ô nhiễm môi trường của công nghệ dệt nhuộm

1.2.3.1. Các công đoạn phát sinh chất ô nhiễm trong quá trình dệt nhuộm.

Trong quá trình dệt nhuộm, lượng nước và hoá chất được sử dụng là khá lớn cho từng công đoạn khác nhau. Để sản xuất 1m vải cần dùng từ 12 – 60 lít nước và thải ra từ 10 – 40 lít nước thải (Trần Văn Nhân, 2002). Do vậy nước thải của công nghệ dệt nhuộm cần được quan tâm.

Các chất gây ô nhiễm chính trong công nghiệp dệt nhuộm gồm:

- Các tạp chất tách ra từ vải sợi: các hợp chất chứa nitơ, dầu mỡ, bụi bám vào sợi...(trung bình chiếm khoảng 6% khối lượng xơ sợi).

- Các hoá chất sử dụng trong công nghệ dệt nhuộm: hồ tinh bột, H₂O₂, NaOH, nước javen, H₂SO₄..., các loại thuốc nhuộm, thuốc ngấm, thuốc trợ, chất cảm màu, chất tẩy giặt...Lượng hoá chất được sử dụng với từng loại vải, từng loại màu khác nhau và đi vào từng công đoạn của quá trình dệt nhuộm.

- Các chất tẩy rửa là một trong những thành phần gây ô nhiễm hữu cơ đáng kể. Chất tẩy rửa bao gồm: các chất hoạt động bề mặt, chất phụ gia..., chúng đều gây ra cản trở đối với quá trình xử lý nước.

Mức độ ô nhiễm của nước thải dệt nhuộm dao động rất lớn cả về lưu lượng và thành

phần chất ô nhiễm. Nó thay đổi theo mùa, theo nguyên liệu, hoá chất sử dụng, theo yêu cầu sản xuất và dây chuyền công nghệ. Nói chung, nước thải của các cơ sở dệt nhuộm thường có môi trường kiềm cao hoặc môi trường axit có pH dao động lớn từ 2 đến 14.

Các chất ô nhiễm đặc trưng trong từng công đoạn của sản xuất dệt nhuộm được chỉ ra trong bảng 1.1.

Bảng 1.1: Các chất gây ô nhiễm và đặc tính của nước thải ngành dệt nhuộm qua các công đoạn [1]

STT	Công đoạn	Chất ô nhiễm trong Nước thải	Đặc tính của nước thải
1	Hồ sợi, giũ hồ	Tinh bột, glucozo, cacbonyl metyl, xenlulozo, poli vinylancol, nhựa, chất béo và sáp	BOD cao (chiếm 34 – 50% tổng BOD)
2	Nấu, tẩy	NaOH, chất sáp và dầu mỡ, tro, soda, silicat natri và xơ sợi vụn.	Độ kiềm cao, màu tối, BOD cao (30% tổng BOD).
3	Tẩy trắng	Hipoclorit, hợp chất chứa clo, NaOH, AOX, axit...	Độ kiềm cao, chiếm 5%BOD.
4	Làm bóng	NaOH, tạp chất.	Độ kiềm cao, BOD thấp (dưới 1% tổng BOD).
5	Nhuộm	Các loại thuốc nhuộm, axitaxetic và các muối kim loại.	Độ màu rất cao, BOD khá cao (6% tổng BOD), TS cao.
6	In	Chất màu, tinh bột, dầu, đất sét, muối kim loại, axit...	Độ màu cao, BOD cao và dầu mỡ.
7	Hoàn thiện	Vết tinh bột, mỡ động vật, muối.	Kiềm nhẹ, BOD thấp.

1.2.3.2. Thành phần của nước thải dệt nhuộm

Trong nước thải dệt nhuộm, các chất thải có thể phân thành các nhóm:

- Các hoá chất: chất trợ, các chất xử lý hoàn tất, phẩm nhuộm được sử dụng ở các công đoạn khác nhau và hồ được tách ra.

- Các tạp chất thiên nhiên: muối, dầu mỡ trong sợi bông, sợi len và tơ tằm.
- Sợi bị tách ra do các tác động hoá học và cơ học trong quá trình gia công xử lý.

Riêng đối với các loại hoá chất sử dụng trong công nghiệp dệt nhuộm có thể phân thành 3 nhóm tùy theo độc tính và khả năng phân huỷ sinh học.

Nhóm 1: các chất gây độc tính với các loài thủy sinh

+ Xút (NaOH) và soda (Na_2CO_3) được sử dụng với số lượng lớn để nấu vải, sợi bông và tiền xử lý vải sợi pha.

+ Clo hoạt tính (nước javen) dùng trong công đoạn tẩy trắng sợi bông, clorit dùng tẩy trắng vải sợi polyester.

+ Axit sunfuaric (H_2SO_4) dùng trong các khâu giặt, trung hoà xút dư và hiện màu thuốc nhuộm hoàn nguyên không tan indigo.

+ Các chất khử vô cơ như $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dùng trong khâu nhuộm với phẩm nhuộm hoàn nguyên.

+ Natrisunfua (Na_2S) dùng để khử phẩm nhuộm sunfua.

+ Crom (VI) ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dùng trong nhuộm lên bằng phẩm nhuộm axit cromic.

+ Fomandehite có trong thành phần các chất cầm màu dùng để xử lý hoàn tất.

+ Dung môi hữu cơ Clo hoá, như các chất mang trong nhuộm vải polyeste.

+ Dầu hoả dùng để pha chế hồ in pigment

+ Một hàm lượng nhất định kim loại nặng đi vào trong nước thải:

- Trong một tấn xút công nghiệp nếu sản xuất bằng phương pháp điện phân với điện cực thuỷ ngân sẽ chứa 4 gam thuỷ ngân.

- Tạp chất kim loại nặng có trong các loại phẩm nhuộm sử dụng, đặc biệt trong phẩm nhuộm hoàn nguyên.

+ Các loại halogen hữu cơ (AOX) độc hại có trong thành phần thuốc nhuộm hoàn nguyên, một số thuốc nhuộm phân tán, một số thuốc nhuộm hoạt tính pigment và thuốc nhuộm cation.

+ Muối ăn (NaCl) hay muối Na_2SO_4 dùng rất nhiều trong quá trình nhuộm bằng thuốc nhuộm hoạt tính theo phương pháp “tận trích” và theo phương pháp “Padi – steam” (thường sử dụng NaCl) thải ra với nồng độ lớn hơn 2g/l, sẽ gây ức chế các vi sinh vật nước.

Nhóm 2: Các chất khó phân huỷ sinh học

+ Các polyme tổng hợp bao gồm các chất hồ hoàn tất, các chất hồ sợi dọc, (sợi tổng

hợp hay sợi pha) như PVA, Polyacrilat

+ Các chất dùng cho khâu giặt là những hợp chất vòng thơm, mạch etylen oxit dài hoặc có cấu trúc mạch nhánh ankyl.

+ Phần lớn các chất hữu cơ nhũ hoá, các chất làm mềm, các chất tạo phức trong xử lý hoàn tất.

+ Tạp chất dầu khoáng, silicon từ dầu kéo sợi được tách ra.

Nhóm 3: các chất ít độc và tương đối dễ phân huỷ.

+ Xơ sợi và các tạp chất thiên nhiên có trong xơ sợi bị loại bỏ trong các công đoạn xử lý nước.

+ Các chất dùng trong hồ sợi dọc, trên cơ sở tinh bột không biến tính.

+ Các chất giặt với các ankyl mạch thẳng, các chất tẩy rửa “mềm” axit axetic (CH_3COOH), axit formic (HCOOH) để điều chỉnh pH.

+ Các muối trung tính (NaCl , Na_2SO_4) ở nồng độ thấp.

Đặc tính chung của nước thải dệt nhuộm được thể hiện trong bảng 1.2 sau đây.

Bảng 1.2: Đặc tính nước thải dệt nhuộm

Chỉ tiêu	Giá trị	QCVN 13:2008/BTNMT (cột B)
pH	2-14	5.5- 9
COD (mg/l)	600-5000	150
BOD (mg/l)	200-3000	50
PO_4^{3-} (mg/l)	10-1800	-
SO_4^{2-} (mg/l)	<5	-
Độ màu (Pt-Co)	400-5000	150
Q ($\text{m}^3/\text{tấn sp}$)	4-4000	-

So sánh kết quả ở bảng 1.2 với QCVN 13:2008(cột B) ta thấy, các chỉ tiêu trong nước thải dệt nhuộm như: pH, BOD₅, COD,..., đều vượt quá tiêu chuẩn cho phép.

1.2.3.3. Tác động của nước thải dệt nhuộm tới môi trường

Nước thải dệt nhuộm có độ kiềm cao làm tăng pH của nước. Nếu pH > 9 sẽ gây độc hại đối với thủy tinh, gây ăn mòn các công trình thoát nước và hệ thống xử lý nước thải.

Muối trung tính làm tăng hàm lượng tổng chất rắn. Lượng thải lớn gây độc hại đối với đời sống thủy sinh do làm tăng áp suất thẩm thấu, ảnh hưởng đến quá trình trao đổi của tế bào.

Hồ tinh bột biến tính làm tăng BOD, COD của nguồn nước, gây tác động xấu đối với đời sống thủy sinh do làm giảm oxi hòa tan trong nguồn nước.

Độ màu cao do lượng thuốc nhuộm dư đi vào nước thải gây màu cho dòng tiếp nhận, ảnh hưởng tới quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, ảnh hưởng xấu tới cảnh quan.

Hàm lượng ô nhiễm các chất hữu cơ cao sẽ làm giảm oxi hòa tan trong nước, ngăn cản sự khuếch tán của oxi vào môi trường, gây nguy hại cho hoạt động của thủy sinh vật. Mặt khác, một số các hoá chất chứa kim loại như Crôm, niken, các phân chứa độc tố không những có thể tiêu diệt thủy sinh vật mà còn gây hại trực tiếp đến dân cư ở khu vực lân cận, gây ra một số bệnh nguy hiểm như ung thư.

1.3. Các phương pháp xử lý nước thải

Do đặc thù của công nghệ, nước thải dệt nhuộm chứa tổng hàm lượng chất rắn (TS), chất rắn lơ lửng, độ màu, BOD, COD cao. Các chất ô nhiễm trong nước thải dệt nhuộm thường có đặc tính rất bền với điều kiện môi trường và khó phân huỷ sinh học. Hơn nữa thuốc nhuộm sử dụng trong thực tế rất đa dạng về chủng loại, có bản chất hoá học rất khác nhau. Vì vậy nên chọn phương pháp xử lý thích hợp phải dựa vào nhiều yếu tố như lượng nước thải, đặc tính nước thải, tiêu chuẩn thải, xử lý tập trung hay cục bộ. Về nguyên lý xử lý, nước thải dệt nhuộm có thể áp dụng các phương pháp sau:

- Phương pháp cơ học.
- Phương pháp hóa học.
- Phương pháp hóa – lý.
- Phương pháp sinh học.

1.3.1. Xử lý nước thải bằng phương pháp cơ học

Thường được áp dụng ở giai đoạn đầu của quy trình xử lý, quá trình được xem như bước đệm để loại bỏ các tạp chất vô cơ và hữu cơ không tan hiện diện trong nước nhằm đảm bảo tính an toàn cho các thiết bị và các quá trình xử lý tiếp theo. Tùy vào kích thước, tính chất hóa lý, hàm lượng cặn lơ lửng, lưu lượng nước thải và mức độ làm sạch mà ta sử dụng một trong các quá trình sau: lọc qua song chắn rác hoặc lưới chắn rác, lắng dưới tác dụng của lực ly tâm, trọng trường, lọc và tuyển nổi.

Xử lý cơ học nhằm mục đích

- Tách các chất không hòa tan, những vật chất có kích thước lớn như cành cây, gỗ, nhựa, lá cây, giẻ rách, dầu mỡ... ra khỏi nước thải.

- Loại bỏ cặn nặng như sỏi, thủy tinh, cát...
- Điều hòa lưu lượng và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải.
- Nâng cao chất lượng và hiệu quả của các bước xử lý tiếp theo.

a. Song chắn rác

Song chắn rác gồm các thanh kim loại tiết diện chữ nhật hình tròn, hình chữ nhật hoặc hình bầu dục. Song chắn rác được chia làm 2 loại, loại di động và loại cố định. Song chắn rác được đặt nghiêng một góc $60 - 90^0$ theo hướng dòng chảy. Song chắn rác nhằm chắn giữ các cặn bẩn có kích thước lớn ở dạng sợi: giấy, rau cỏ, rác...

b. Lưới chắn rác

Để khử các chất lơ lửng có kích thước nhỏ hoặc các sản phẩm có giá trị, thường sử dụng lưới lọc có kích thước lỗ từ 0,5 – 1mm. Khi thanh trống quay, thường với vận tốc 0,1 đến 0,5 m/s, nước thải thường lọc qua bề mặt trong hay ngoài, tùy thuộc vào sự bố trí đường ống dẫn nước vào. Các vật thải được cào ra khỏi mặt lưới bằng hệ thống cào.

c. Bể điều hòa

Do đặc điểm của công nghệ sản xuất một số ngành công nghiệp, lưu lượng và nồng độ nước thải thường không đều theo các giờ trong ngày. Sự dao động lớn về lưu lượng này sẽ ảnh hưởng không tốt đến những công trình xử lý phía sau. Để duy trì dòng thải và nồng độ vào công trình xử lý ổn định, khắc phục được những sự cố vận hành do sự dao động về nồng độ và lưu lượng của nước thải và nâng cao hiệu suất của các quá trình xử lý sinh học người ta sẽ thiết kế bể điều hòa. Thể tích bể phải tương đương 6 – 12h lưu lượng nước trong bể với lưu lượng xử lý trung bình. Bể điều hòa được phân loại như sau:

- Bể điều hòa lưu lượng.
- Bể điều hòa nồng độ.
- Bể điều hòa cả lưu lượng và nồng độ.

1.3.2. Xử lý nước thải bằng phương pháp hoá học

Các phương pháp hóa học xử lý nước thải gồm có: trung hòa, oxi hóa và khử. Tất cả các phương pháp này đều dùng tác nhân hóa học nên tốn nhiều tiền. Người ta sử dụng các phương pháp hóa học để khử các chất hòa tan và trong các hệ thống nước khép kín. Đôi khi phương pháp này được dùng để xử lý sơ bộ trước khi xử lý sinh học. Công đoạn này có thể là giai đoạn xử lý cuối để thải vào nguồn tiếp nhận.

a. Phương pháp trung hòa

Trung hòa nước thải được thực hiện bằng nhiều cách khác nhau

- Trộn lẫn nước thải với axit hoặc kiềm.
- Bổ sung các tác nhân hóa học.
- Lọc nước axit qua vật liệu lọc có tác dụng trung hòa.
- Hấp thụ khí axit bằng chất kiềm hoặc hấp thụ NH_3 bằng nước axit.

Trong quá trình trung hòa một lượng bùn cặn được tạo thành. Lượng bùn này phụ thuộc vào nồng độ và thành phần của nước thải cũng như loại và lượng các tác nhân xử dụng cho quá trình.

*b. Phương pháp oxi hóa và khử***• Phương pháp oxi hoá nâng cao**

Oxi hoá là một phương pháp hoá học rất cần thiết để xử lý các hợp chất độc hại, khó phân huỷ. Đây là phương pháp có khả năng phân huỷ triệt để những chất hữu cơ có cấu trúc bền, độc tính cao, chưa bị loại bỏ hoàn toàn bởi quá trình keo tụ và không dễ bị oxi bởi các chất oxi hoá thông thường, cũng như không hoặc ít bị phân huỷ bởi vi sinh vật. Do cấu trúc của thuốc nhuộm bền trong không khí nên khi khử màu nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp oxi hoá phải sử dụng các tác nhân oxi hoá mạnh (Adel Al – Kdasl et al, 2004).

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa trên hoạt động của gốc tự do OH^\cdot . Gốc này có độ hoạt động cao, thế oxi hoá 2.80 V, chỉ đứng sau Flo (thế oxi hoá là 3.03 V), phản ứng không chọn lọc, tốc độ phản ứng rất nhanh. Một số tác nhân tạo OH^\cdot bao gồm: Ozon (O_3) hydroperoxit (H_2O_2), tia UV, UV/ TiO_2 , tác nhân Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)...

Cơ chế của phản ứng oxi hoá liên quan đến gốc hydroxi là tác nhân oxi hoá mạnh, nên hiệu quả và tốc độ xử lý rất cao. Hoạt tính cao và độ chọn lọc thấp của phản ứng tạo điều kiện để phương pháp này có thể sử dụng đối với nước thải có nồng độ chất hữu cơ cao. Ưu điểm khác của phương pháp oxi hoá là tạo ra ít sản phẩm phụ gây độc hại cho môi trường (Perkowski, 2002).

• Phương pháp khử

Nếu trong nước thải có chứa các ion kim loại như: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , thì trong phương pháp sử dụng tác nhân natri borohidrua (NaBH_4) thường được sử dụng để xử lý các ion kim loại này. Phương pháp có hiệu quả trong môi trường bisunfit, pH= 4-7

Công nghệ này cũng đã được áp dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm chứa nhóm azo, các nhóm khác có thể khử được cũng như các loại phẩm màu chứa đồng. Các tác nhân khử phân huỷ các cấu trúc hoá học có trong nước thải thành những cấu trúc nhỏ bé hơn. So với những hợp chất màu ban đầu, những cấu trúc đơn giản này kém màu hơn và dễ dàng được chuyển hoá bởi bùn hoạt tính, oxi hoá hoá học, hấp phụ trên than hoạt tính hoặc kết tủa bởi các tác nhân polycationic (Abraham Reife, 1996).

Ngoài ra các phẩm màu hoà tan chứa các nhóm azo có thể khử theo nhiều cách khác nhau bằng các tác nhân khác như: dithionit, formalin, sulfimic axit (FAS) hoặc thiếc clorua.

1.3.3. Phương pháp hoá lý

Cơ chế của phương pháp hoá lý là đưa vào nước thải chất phản ứng nào đó, chất này phản ứng với các tạp chất bẩn trong nước thải và có khả năng loại chúng ra khỏi nước thải dưới dạng cặn lắng hoặc dạng hòa tan không độc hại.

Các phương pháp hoá lý thường sử dụng để khử nước thải là quá trình keo tụ, hấp phụ, trích ly, tuyển nổi...

1.3.4. Phương pháp sinh học

Phương pháp này dựa trên cơ sở hoạt động phân huỷ chất hữu cơ có trong nước thải của các vi sinh vật. Các vi sinh vật sử dụng chất hữu cơ và một số chất khoáng làm nguồn dinh dưỡng và tạo năng lượng. Trong quá trình phát triển, chúng nhận các chất dinh dưỡng để xây dựng tế bào, sinh trưởng và sinh sản. Phương pháp này được sử dụng để xử lý hoàn toàn các chất hữu cơ có khả năng phân huỷ sinh học trong nước thải. Công trình xử lý sinh học thường được đặt sau khi nước thải đã qua xử lý sơ bộ qua các công trình xử lý cơ học, hóa học, hóa lý.

1.4. Xử lý nước thải sản xuất dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp hấp phụ

Để xử lý nước thải chứa các hợp chất hữu cơ nói chung người ta thường sử dụng hai biện pháp chính là biện pháp hóa lý kết hợp hóa học... Biện pháp hóa học 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 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 [Trần Ngọc Phú, 2004]

1.4.1. Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ

Chất keo tụ là chất được dùng để tách các hạt huyền phù kích thước nhỏ có trong nước thải. Các hạt mang điện tích có thể được tách khỏi nước bằng cách keo tụ chúng thành bông dễ sa lắng. Các chất keo tụ thường được chia làm hai loại chất keo tụ có nguồn gốc vô cơ và các polime hữu cơ. Các chất keo tụ truyền thống thường được dùng là muối nhôm, muối sắt, vôi sống hoặc hỗn hợp của chúng [2]

Phương pháp này được sử dụng khá phổ biến trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Nước thải dệt nhuộm có tính chất như một dung dịch keo với các tiểu phân có kích thước hạt $10^{-7} - 10^{-5}$ cm, các tiểu phân này có thể đi qua giấy lọc.

Quá trình này thường được áp dụng để khử màu, giảm độ đục, cặn lơ lửng và vi sinh vật. Khi cho chất keo tụ vào nước thô chứa cặn lắng chậm (hoặc không lắng được), các hạt mịn kết hợp lại với nhau thành các bông cặn lớn hơn và nặng, các bông cặn này có thể tự tách ra khỏi nước bằng lắng trọng lực. Trong quá trình keo tụ người ta còn sử dụng chất trợ keo tụ để tăng tốc độ keo tụ, tốc độ sa lắng, tốc độ nén ép các bông keo và đặc biệt để giảm lượng chất keo tụ.

Hầu hết chất keo tụ ở dạng Fe(III), Al; $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$, $FeCl_3$. Tuy nhiên trong thực tế người ta thường sử dụng phèn sắt hơn do chúng có ưu điểm nhiều hơn phèn nhôm.

Muối nhôm (phèn) thường là $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ có tốc độ xử lý khá cao nhưng thường làm giảm pH, độ tồn dư Al^{3+} sau xử lý cao, khoảng pH tối ưu hẹp, thường trong khoảng 5 – 7,5.

Muối sắt thường là $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_3$ có khoảng pH tối ưu rộng hơn muối nhôm (từ 6 – 10), tác dụng tốt ngay ở nhiệt độ thấp, có thể khử được mùi vị khi có H_2S nhưng có tính axit mạnh hơn muối nhôm nên tiêu thụ kiềm nhiều hơn và có tình ăn mòn cao hơn. Ngoài ra, chúng có khả năng tạo phức tan có màu qua phản ứng của cation sắt với một số hợp chất hữu cơ.

Hiện nay, PAC (polyaluminium choride) được đánh giá là một chất keo tụ có nhiều ưu điểm hơn cả về mặt xử lý cũng như chi phí giá thành. PAC được sản xuất từ quá trình phân huỷ $AlCl_3$ với hoặc $NaHCO_3$. Công thức PAC có dạng chung là: $[AlCl_x(OH)_{3-x}] = 1-2$, phân tử lượng của PAC từ 7.000 - 35.000, độ dài 35 - 250A⁰. PAC được sử dụng trực tiếp cho quá trình keo tụ. Do không phải trải qua bước hình thành polyme (diễn ra chậm) nên tốc độ keo tụ lớn và tạo ra kết tủa $Al(OH)_3$ vô định hình rất thuận lợi trong điều kiện

nhệt độ không cao. Mạng polyme có mật độ điện tích dương cao nên khả năng hấp phụ và trung hoà các hạt huyền phù tích điện âm xảy ra rất tốt. Trong môi trường pH đến 9,5 quá trình hình thành Aluminat từ polyme chậm nên vẫn có khả năng keo tụ tốt. Hàm lượng Al_2O_3 đạt khoảng 36% trong khi loại phèn nhôm có chất lượng cao nhất đạt khoảng 15%. Do quá trình tan chậm nên lượng Al^{3+} tồn dư thấp phù hợp tiêu chuẩn cho phép của nước thải sinh hoạt. Hơn nữa PAC làm giảm đáng kể độ kiềm của nước, do quá trình phân huỷ hình thành H^+ đã được thực hiện trong quá trình polime hoá, do đó ít gây ăn mòn thiết bị và đường ống dẫn nước. Thực tiễn sử dụng PAC ở Việt Nam về mùa nước trong đạt hiệu quả keo tụ như phèn nhôm chỉ phải sử dụng liều lượng bằng 20 - 40% so với phèn nhôm, còn về mùa nước đục thì lượng PAC cần 30-60% so với phèn nhôm.

Keo tụ là phương pháp tiền xử lý thích hợp cho việc tách loại bỏ các hạt keo, giảm giá trị COD, độ màu, độ đục đến một giới hạn để có thể tiến hành các phương pháp xử lý tiếp theo.

1.4.2. Xử lý nước thải nhuộm bằng phương pháp hấp phụ

1.4.2.1. Khái niệm về hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân tách pha. Đây là một phương pháp nhiệt tách chất, trong đó các cấu tử xác định từ hỗn hợp lỏng hoặc khí được hấp phụ trên bề mặt chất rắn, xốp. Trong đó:

Quá trình hấp phụ xảy ra do lực tồn tại trên bề mặt và gần sát bề mặt trong các mao quản. Tùy theo bản chất của sự tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà người ta phân chia thành chất hấp phụ vật lý và chất hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Vanderwals giữa phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ. Liên kết này yếu và dễ bị phá vỡ.

Hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hoá học giữa bề mặt chất hấp phụ và phân tử chất bị hấp phụ, tạo ra các hợp chất khá bền trên bề mặt. Liên kết này bền, khó bị phá vỡ.

Thông thường, trong quá trình hấp phụ sẽ xảy ra đồng thời cả hai hình thức hấp phụ trên. Trong đó hấp phụ hóa học được coi là trung gian giữa hấp phụ vật lý và phản ứng hóa học.

Cân bằng hấp phụ: quá trình chất khí hoặc chất lỏng được hấp phụ trên bề mặt là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang. Theo thời gian, lượng chất bị hấp phụ

tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Tải trọng hấp phụ cân bằng biểu thị khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng, dưới các điều kiện nồng độ và nhiệt độ cho trước, được thể hiện theo công thức sau:

$$q = \frac{(C_i - C_e).V}{m.1000}$$

q: tải trọng hấp phụ (mg/g)

V: thể tích dung dịch (ml)

m: khối lượng chất hấp phụ (g)

C_i : nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu (mg/l)

C_e : nồng độ của chất hấp phụ trong pha mang tại thời điểm cân bằng (mg/l)

1.4.2.2. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

a. Mô hình động học

Sự tích tụ chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn gồm hai quá trình:

- *Khuếch tán ngoài*: khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ từ pha mang đến bề mặt vật rắn
- *Khuếch tán trong*: khuếch tán các phân tử bị hấp phụ vào trong lỗ xốp.

Như vậy lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn sẽ phụ thuộc vào 2 quá trình khuếch tán. Tải trọng hấp phụ sẽ thay đổi theo thời gian tới khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Gọi tốc độ hấp phụ là biến thiên độ hấp phụ theo thời gian, ta có:

$$r = \frac{dx}{dt}$$

Khi tốc độ hấp phụ phụ thuộc bậc nhất vào sự biến thiên nồng độ theo thời gian thì:

$$r = \frac{dx}{dt} = \beta. (C_i - C_e) = k. (q_m - q_t)$$

β : hệ số chuyển khối

C_i : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu (mg/l)

C_e : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t (mg/l)

k: hằng số tốc độ hấp phụ

q_m : tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g)

q_t : tải trọng hấp phụ tại thời điểm t (mg/g)

b. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường mô tả sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm nào đó. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể xây dựng tại một nhiệt độ nào đó, bằng cách cho một lượng xác định chất hấp phụ vào một lượng cho trước dung dịch có nồng độ đã biết của chất bị hấp phụ trong dung dịch. Lượng chất bị hấp phụ được tính theo công thức:

$$m = (C_i - C_e).V.10^{-3}$$

m: khối lượng chất bị hấp phụ (mg)

C_i : nồng độ đầu của chất bị hấp phụ (mg/l)

C_e : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l)

V: thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (ml)

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Mô tả quá trình hấp phụ một lớp đơn phân tử trên bề mặt vật rắn. Phương trình Langmuir được thiết lập với các giả thiết sau:

- Các phân tử được hấp phụ đơn lớp phân tử trên bề mặt chất hấp phụ (tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại mỗi trung tâm xác định).
- Sự hấp phụ là chọn lọc (mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân).
- Giữa các phân tử chất hấp phụ không có tương tác qua lại với nhau.
- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng, tức sự hấp phụ xảy ra trên bất kỳ chỗ nào thì nhiệt hấp phụ vẫn là một giá trị không đổi. Hay trên bề mặt chất hấp phụ không có những trung tâm hoạt động.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

$$q_e = q_m \cdot \frac{bC_e}{1 + b.C_e}$$

q_e : tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_m : tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g)

b: hằng số chỉ ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ

Khi $b.C_e \ll 1$ thì $q_e = C_e.b.C$ mô tả vùng hấp phụ tuyến tính.

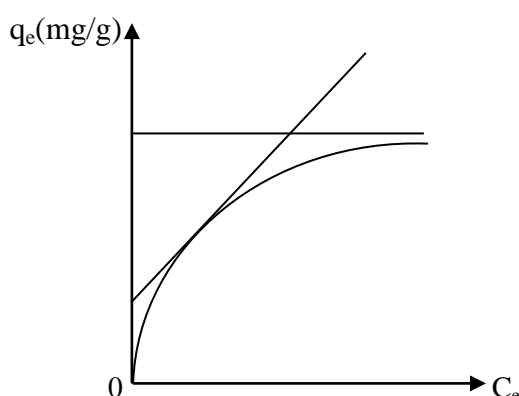
Khi $b.C_e \gg 1$ thì $q_e = C_e$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa.

Khi nồng độ chất hấp phụ nằm giữa 2 giới hạn trên thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đoạn cong.

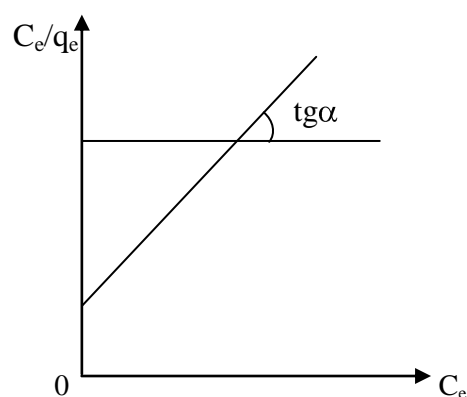
Để xác định các hằng số trong quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, ta có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình trên về phương trình đường thẳng:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e sẽ xác định các hằng số trong phương trình Langmuir.



Hình 2.2. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, $\text{tg}\alpha = 1/q_m$



Hình 2.3. Sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e , $ON = \frac{1}{b \cdot q_m}$

1.3.2.3. Bản chất của quá trình hấp phụ

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

Với điều kiện như nhau, tốc độ của quá trình thuận nghịch tương ứng tỷ lệ với nồng độ chất bản trong dung dịch và trên bề mặt hấp phụ. Khi nồng độ các chất bản trong dung dịch ở giá trị cao thì tốc độ hấp phụ cũng lớn nhất. Khi nồng độ các 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 hấp phụ vào dung dịch thì nồng độ chất ô nhiễm hòa 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 hòa 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 [3].

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng, mục đích nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Nước thải được lấy từ cơ sở sản xuất tư nhân tại huyện Kiến Thụy, Hải Phòng. Nước thải tại thời điểm lấy mẫu ở cơ sở chỉ sử dụng phẩm đen để nhuộm quần áo.

2.1.2. Mục đích nghiên cứu

Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp đông keo tụ kết hợp với hấp phụ.

2.1.3. Nội dung nghiên cứu

- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đông keo tụ.
- Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ.
- Từ đó rút ra các điều kiện tối ưu để áp dụng vào xử lý nước thải dệt nhuộm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp nghiên cứu thực địa

Đây là phương pháp tiến hành quan sát thực địa tại cơ sở sản xuất dệt nhuộm tại huyện Kiến Thụy để kiểm tra số liệu và các nguồn thông tin (đồng thời phát hiện những thông tin mới). Trong quá trình nghiên cứu, tác giả đã thực hiện tìm hiểu quy trình sản xuất, khảo sát về mức độ ô nhiễm nước thải của từng công đoạn và tiến hành lấy mẫu tại miệng cống thải chung của cơ sở.

2.2.2. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

Nước thải được lấy ở cống thải chung và được lấy bằng can nhựa có thể tích là 5 lít. Sau khi lấy mẫu nước thải được bảo quản lạnh để ngăn không cho vi sinh vật thực hiện quá trình trao đổi chất (ngăn cản quá trình phân hủy sinh học).

2.2.3. Phương pháp phân tích

2.2.3.1. Dụng cụ và hóa chất

a. Dụng cụ

- Máy so màu DR2012 (HACH).
- Cốc thủy tinh 100ml, 250ml, 500ml
- Bình định mức 50ml, 100ml, 500ml, 1000ml.
- Cuvet, pipet các loại.

- Ống nghiệm.
- Tủ sấy, bếp điện.

b. Hoá chất

- Nước cất 2 lần, nước cất 1 lần
- H₂SO₄ đặc 98,0%
- Các hóa chất dạng tinh thể: K₂Cr₂O₇; HgSO₄; Ag₂SO₄; KHP: Kalihidrophtalat

2.2.3.2. Chuẩn bị hóa chất

- *Pha dung dịch chuẩn Kalihidrophtalat (KHP)*

Cân 1,7g KHP hoà tan bằng nước cất và định mức 1000ml, thu được dung dịch KHP chuẩn có giá trị COD tương ứng là 2000mg/l. Từ dung dịch chuẩn này đem pha thành các dung dịch có giá trị COD khác nhau.

- *Pha dung dịch axit có chứa xúc tác Ag₂SO₄ (Ag₂SO₄/H₂SO₄)*

Hoà tan 5,5 gam Ag₂SO₄ trong 1kg H₂SO₄ đặc. Để dung dịch trong khoảng 2 ngày cho Ag₂SO₄ tan hoàn toàn.

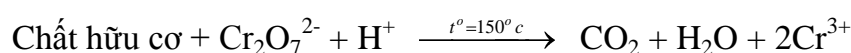
- *Pha dung dịch K₂Cr₂O₇/HgSO₄/H₂SO₄*

Hoà tan 10,21 gam K₂Cr₂O₇ đã được sấy khô ở 105⁰C trong 2 giờ bằng nước cất. Thêm 167 ml H₂SO₄ 98% và 33,3 gam HgSO₄ hoà tan và làm lạnh đến nhiệt độ phòng, sau đó định mức đến 1000ml.

2.2.3.3. Phương pháp xác định COD

Trong quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm, thông số quan trọng nhất để theo dõi trong toàn bộ quá trình xử lý là sự biến đổi BOD hoặc COD. Đây là hai chỉ tiêu thường dùng để đánh giá hàm lượng các chất hữu cơ có trong nước thải. Tuy nhiên trong điều kiện tiến hành thí nghiệm thì COD là thông số chính được sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý của quá trình. Phương pháp phổ biến nhất để xác định COD là phương pháp sử dụng chất oxi hóa K₂Cr₂O₇

➤ **Nguyên tắc:** Mẫu được nung với K₂Cr₂O₇ và chất xúc tác Ag₂SO₄ trong môi trường axit H₂SO₄ đặc với thời gian là 2h và nhiệt độ 150⁰C. Phản ứng diễn ra như sau:



Lượng Cr₂O₇²⁻ dư được xác định bằng phương pháp trắc quang.

Trong đó Ag₂SO₄ dùng để thúc đẩy quá trình oxi hoá của các chất hữu cơ phân tử lượng thấp.

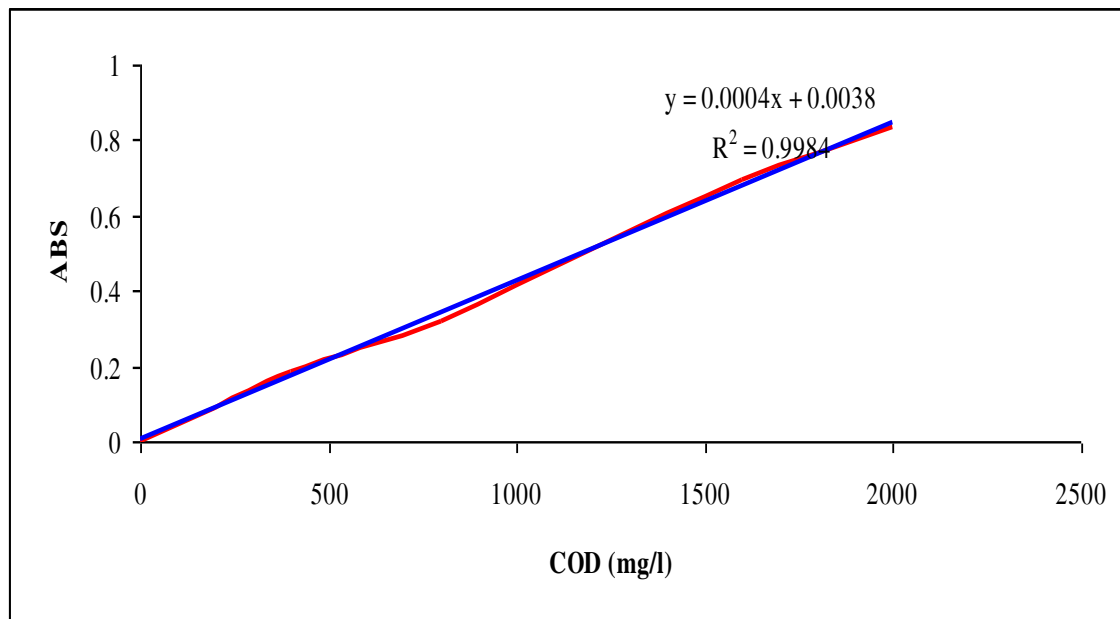
➤ **Lập đường chuẩn xác định COD**

Cách tiến hành thí nghiệm như sau:

Lấy 7 ống nghiệm, đánh số từ 0 đến 6. Lấy thể tích KHP chuẩn lần lượt tương ứng với các giá trị: 0; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 ml vào ống phá mẫu. Sau đó thêm thể tích nước cất tương ứng vào các ống phá mẫu trên lần lượt là: 2,5; 2,25; 2; 1,5; 1,0; 0,5; 0 ml. Tiếp tục thêm vào 1,5ml dung dịch phản ứng ($K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$) và 3,5 ml chất xúc tác ($Ag_2SO_4 - H_2SO_4$). Đem đun trên máy phá mẫu COD ở nhiệt độ $150^{\circ}C$ trong 2 giờ, lấy mẫu ra để nguội đem đo độ hấp thụ quang (ABS) ở chương trình 440 bước sóng 600 nm, ta được các giá trị ABS ở các nồng độ COD khác nhau. Sau đó xây dựng đồ thị phụ thuộc ABS vào COD sẽ thu được đường chuẩn. Đường chuẩn này được dùng để xác định COD cho các mẫu nước thải. Khi đo mật độ quang ABS cần tránh để dung dịch đục và có bọt khí vì những yếu tố này có thể làm sai kết quả phân tích. Kết quả xây dựng đường chuẩn được cho trong bảng sau:

Bảng 2.1: Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang ABS vào COD

STT	1	2	3	4	5	6	7
$V_{KHP\text{chuẩn}} \text{ (ml)}$	0	0,25	0,5	1	1,5	2	2,5
$V_{H_2O} \text{ (ml)}$	2,5	2,25	2	1,5	1,0	0,5	0
$V_{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} \text{ (ml)}$	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
$V_{Ag_2SO_4/H_2SO_4} \text{ (ml)}$	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
COD (mg/l)	0	200	400	800	1200	1600	2000
ABS	0	0,092	0,183	0,318	0,512	0,692	0,836



Hình 2.1: Đường chuẩn xác định COD

2.2.4. Phương pháp chế tạo vật liệu

Trong quá trình nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp hấp phụ, đề tài đã lựa chọn xơ dừa làm vật liệu hấp phụ (VLHP). Bởi vì các lý do sau:

- + Dừa là loài thực vật sống chủ yếu ở vùng nhiệt đới trên thế giới
- + Ở Việt Nam Dừa rất dễ trồng nên rất phổ biến
- + Thành phần hóa học của xơ dừa bao gồm: xenlulozo, hemixenlulozo, lignin và các chất cần thiết khác. Xơ dừa chứa hàm lượng lớn lignin vì vậy nó rất bền và cứng trong tự nhiên.

Thành phần của xơ dừa đã hóa tro được chỉ ra ở bảng sau:

Bảng 2.2: Thành phần của tro xơ dừa

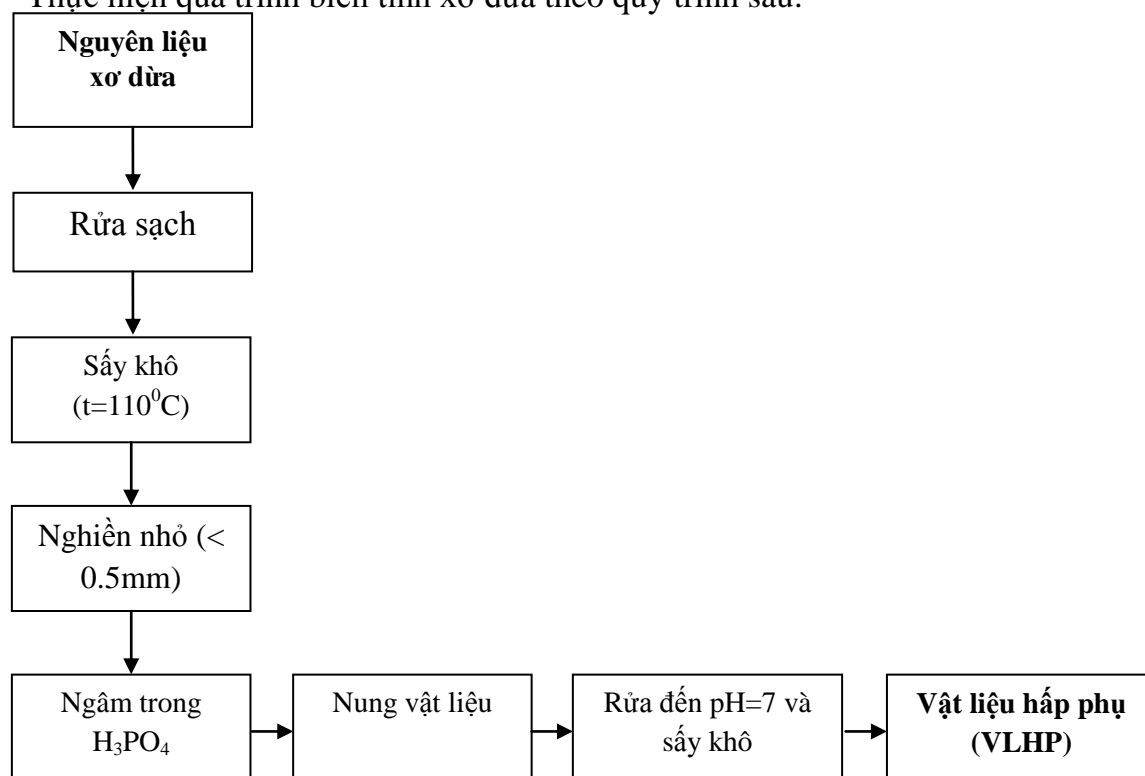
STT	Thành phần	Tỉ lệ theo trọng lượng khô (%)
1.	Độ ẩm	15.38
2.	Hàm lượng tro	6.19
3.	Xenlulozo	24.25
4.	Lignin	27.31
5.	T-N	17.40
6.	CaO	54.78

(Theo Gonzales, B.P. (1970))

Tro xơ dừa chứa nhiều lignin và tannin. Tro xơ dừa chịu được điều kiện nhiệt độ và áp suất cao. Theo nghiên cứu thì khả năng thấm nước của tro xơ dừa là 82,3%. Ngoài những thành phần chính thì tro xơ dừa còn chứa các muối Na và K. Hàm lượng NaCl trong tro xơ dừa giảm dần nếu trồng xa biển. Trong tro xơ dừa còn chứa Na_2O và Na_2CO_3 .

Các vật liệu lignocelluloses như mùn cưa, xơ dừa, trấu, vỏ các loại đậu, bã mía... đã được nghiên cứu cho thấy có khả năng tách các chất hòa tan trong nước (BOD, COD,...) nhờ vào cấu trúc nhiều lỗ xốp. Ngoài ra, nhờ vào thành phần các polymer như xenlulozo, hemixenlulozo, pectin, lignin và protein. Các polymer này có thể hấp phụ nhiều loại chất tan, trong đó có COD

Thực hiện quá trình biến tính xơ dừa theo quy trình sau:



Hình 2.2: Quá trình biến tính xơ dừa thành VLHP

2.2.4. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ

Như đã giới thiệu trong phần tổng quan, keo tụ là phương pháp tiền xử lý thích hợp cho việc loại bỏ các hạt keo, giảm giá trị COD, độ màu, độ đục đến một giới hạn để có thể tiến hành các phương pháp xử lý tiếp theo. Vì vậy đề tài đã thực hiện xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ trước khi xử lý bằng phương pháp hấp phụ.

Chất keo tụ được sử dụng để khảo sát là PAC (poly aluminium chlorid) .

- PAC có công thức: $[AlCl_x(OH)_{3-x}]_n$ với $x = 1 \div 2$, phân tử lượng 7000 - 35.000, độ dài 35 - 250 Å.

2.2.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng pH đến hiệu suất keo tụ khi dùng phèn PAC

- Chuẩn bị 7 cốc có mỏ và cho vào mỗi cốc 100ml nước thải.
- Điều chỉnh pH của từng cốc bằng dung dịch NaOH hoặc H₂SO₄ để pH trong 7 cốc lần lượt là: 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
- Thêm vào mỗi cốc 0,1g phèn PAC và 0,02g trợ keo A101.
- Khuấy mạnh khoảng 1 phút sau đó khuấy nhẹ trong khoảng 15 phút, để lắng tĩnh 30 phút.
- Sau đó lấy phần nước trong đem đi phân tích chỉ tiêu COD.

2.2.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng phèn PAC

- Đưa pH của nước thải về giá trị pH tối ưu (theo kết quả nghiên cứu trên) bằng dung dịch H₂SO₄ 1:1.
- Cố định hàm lượng chất trợ keo A₁₀₁ là 0.02g/l.
- Thay đổi hàm lượng phèn trong 6 cốc (V= 100ml nước thải) lần lượt là: 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,1g tăng dần từ 0.1 đến 1g/l nước thải.

2.2.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng chất trợ keo A101

- Cố định pH của nước thải theo điều kiện tối ưu đã được nghiên cứu ở trên.
- Cố định lượng phèn PAC theo điều kiện tối ưu đã được nghiên cứu ở trên.
- Biến thiên hàm lượng chất trợ keo A101 trong 6 cốc (V= 100ml nước thải) lần lượt là: 0,002; 0,004; 0,008; 0,012; 0,016; 0,02g.

2.2.5. Nghiên cứu điều kiện tối ưu xử lý nước thải dệt nhuộm sau keo tụ bằng hấp phụ

Nước thải dệt nhuộm sau khi keo tụ ở điều kiện tối ưu đã nghiên cứu (pH, A101, PAC), được tiến hành nghiên cứu xử lý bằng phương pháp hấp phụ sử dụng VLHP chế tạo từ xơ dừa.

2.2.5.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ của vật liệu

Điều chỉnh pH trong khoảng từ 4 đến 10 (nhờ dung dịch axit hoặc kiềm) để tìm sự ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ vật liệu hấp phụ chế tạo từ xơ dừa. Thời gian hấp phụ là 60 phút và liều chất hấp phụ là 2g/l.

2.2.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian cân bằng hấp phụ

Thời gian hấp phụ ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ. Vì vậy, nghiên cứu thực hiện khảo sát ảnh hưởng của thời gian để tìm ra thời gian cân bằng hấp phụ của VLHP đối với

nước thải. Điều kiện hấp phụ là $\text{pH} = 7$ và liều hấp phụ của VLHP là 2g/l

2.2.5.3. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Nghiên cứu thực hiện thay đổi liều chất hấp phụ với VLHP trong khoảng 0.4-3.6g/l, thời gian tiếp xúc là 60 phút và điều kiện $\text{pH} = 7$ (đã nghiên cứu ở trên). Sau đó, xác định nồng độ COD trong nước thải sau khi hấp phụ tương ứng với từng liều chất hấp phụ.

Dựa vào liều chất hấp phụ, nồng độ COD trong nước thải trước và sau hấp phụ, ta tính tải trọng hấp phụ.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích một số chỉ tiêu trong nước thải dệt nhuộm tại huyện Kiến Thụy, Hải Phòng

Loại hình sản xuất dệt nhuộm, môi trường nước bị ảnh hưởng nhiều nhất do nước thải từ quá trình nấu, tẩy nhuộm, giặt. Do quá trình sản xuất sử dụng các hoá chất, thuốc nhuộm nên nước thải có các chỉ tiêu COD, BOD, độ màu cao, chứa nhiều chất hữu cơ độc hại. Đặc tính nước thải của các công đoạn trong quá trình dệt nhuộm được trình bày trong bảng 3.1.

Bảng 3.1: Kết quả phân tích nước thải dệt nhuộm

Công đoạn Thông số	Nhuộm	Nấu tẩy	Giặt	Cống thải chung	QCVN 13:2008/BTNMT
Nhiệt độ	30-100	60	20	45	40
pH	8,87	8,75	7,5	9	5,5 – 9
COD	2070	379	79,5	1500	150
SS	1326	54	23	643	100

Qua kết quả phân tích trên hầu hết các thông số nước thải của các công đoạn nấu, tẩy, nhuộm đều vượt mức tiêu chuẩn cho phép, đặc biệt là COD, SS của công đoạn nhuộm: COD vượt hơn 13 lần tiêu chuẩn cho phép, SS lớn hơn tiêu chuẩn cho phép 13 lần. Nước thải lấy tại miệng cống thải chung có giá trị COD gấp 10 lần so với tiêu chuẩn cho phép và SS gấp tiêu chuẩn cho phép là 6,4 lần.

Hiện tại, nước thải tại cơ sở sản xuất dệt nhuộm được nghiên cứu không có hệ thống xử lý nước thải. Nên nước thải có mức độ ô nhiễm nặng được thải trực tiếp ra nguồn tiếp nhận gây ra ô nhiễm môi trường nước nghiêm trọng. Do đó đề tài đã thực hiện nghiên cứu để tìm ra biện pháp xử lý phù hợp, góp phần vào việc bảo vệ môi trường.

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

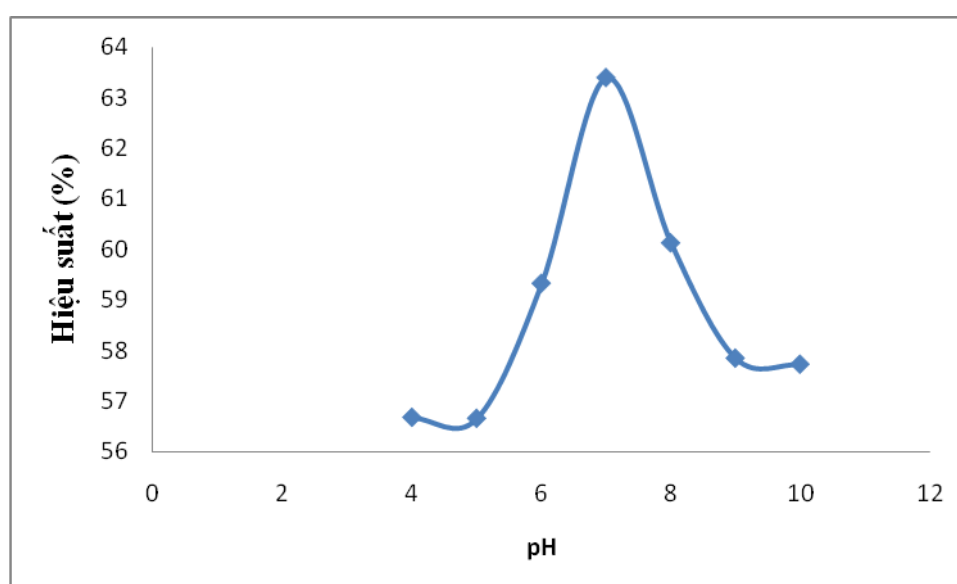
3.2.1. Kết quả về ảnh hưởng pH đến hiệu suất keo tụ

Trong quá trình keo tụ, điều kiện pH ảnh hưởng đến sự tồn tại của các hạt keo trong môi trường nước, nên sẽ ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất xử lý chất lơ lửng và chất hữu cơ trong nước thải. Do đó, đề tài thực hiện khảo sát ảnh hưởng điều kiện pH đến hiệu suất xử lý nước thải dệt nhuộm. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở bảng 3.2 và hình 3.1:

Bảng 3.2: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử COD trong quá trình keo tụ

(COD_{vào} = 1500mg/l)

STT	pH	PAC (g/l)	A101 (g/l)	COD _{sau xử lý} (mg/l)	H _{COD} (%)
1	4	1	0,2	690	54,00
2	5	1	0,2	691	53,93
3	6	1	0,2	648	56,80
4	7	1	0,2	564	62,40
5	8	1	0,2	636	57,60
6	9	1	0,2	672	55,20
7	10	1	0,2	674	55,07



Hình 3.1: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử COD trong quá trình keo tụ

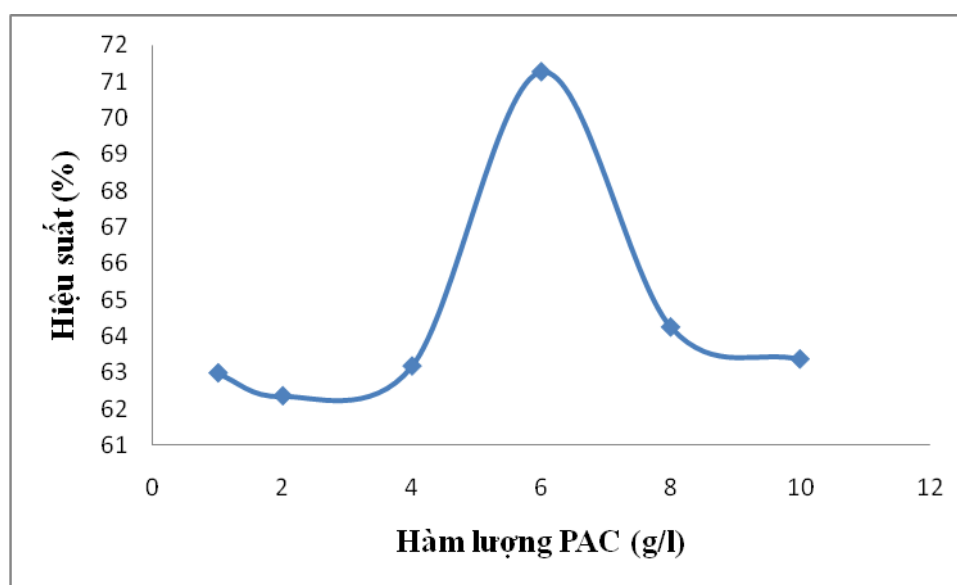
Từ đồ thị trên cho thấy khi pH tăng dần từ 4 đến 7 thì hiệu suất cũng tăng theo và đạt giá trị cao nhất tại pH bằng 7 ($H=62,4\%$) nhưng khi tiếp tục tăng pH thì hiệu suất lại giảm dần. Suy ra pH tối ưu cho quá trình keo tụ là bằng 7

3.2.2. Kết quả về ảnh hưởng của hàm lượng phèn PAC đến hiệu suất keo tụ

Hàm lượng chất keo tụ ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất xử lý nước thải. Vì vậy, khảo sát để tìm ra hàm lượng PAC tối ưu là rất cần thiết. Nghiên cứu đã thực hiện khảo sát hàm lượng PAC ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý COD. Kết quả được biểu thị trên bảng 3.3 và hình 3.2.

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của hàm lượng phèn tới hiệu suất khử COD

$COD_{vào} = 1500(mg/l); pH = 7$				
Stt	PAC (g/l)	A101 (g/l)	$COD_{sau\ xử\ lý}$ (mg/l)	Hiệu suất xử lý COD (%)
1	0,1	0,2	589	62,98
2	0,2	0,2	600	62,35
3	0,4	0,2	585	63,17
4	0,6	0,2	458	71,26
5	0,8	0,2	570	64,21
6	1,0	0,2	582	63,35



Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất khử COD vào hàm lượng PAC

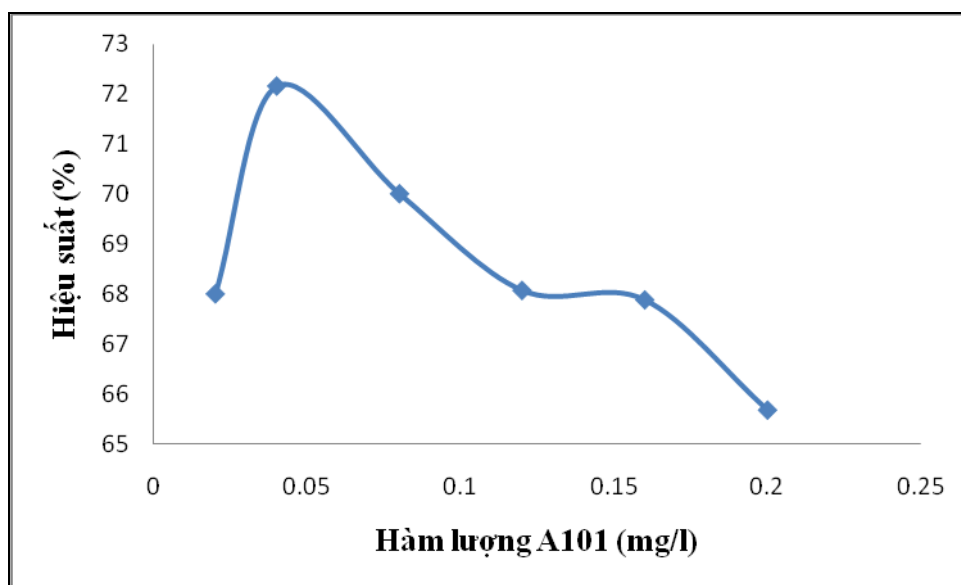
Dựa vào đồ thị trên ta có thể thấy, hiệu suất khử COD cao nhất ở hàm lượng phèn PAC bằng 0,6 (g/l). Khi nồng độ PAC tăng từ 0,1 đến 0,6 g/l thì hiệu suất xử lý tăng lên do làm tăng sự va chạm và tiếp xúc giữa điện tích âm là các hạt chất rắn lơ lửng với điện tích dương là các phân tử PAC, làm cho các hạt keo có trọng lượng, kích thước tăng lên và lắng xuống dưới nhiều và trong nước, muối nhôm thủy phân tạo ra nhôm hidroxit $Al(OH)_3$ ở dạng bông. Các bông này kết tụ các hạt keo, huyền phù hoặc nhũ tương lơ lửng trong trạng thái bất ổn định thành những đám mây trên một diện tích lớn trong môi trường lỏng, cuối cùng tạo thành hai pha rắn và lỏng rõ rệt làm nước trong hơn. Khi tiếp tục tăng nồng độ PAC từ 0,6 đến 1,0 g/l thì sự cân bằng điện tích bị phá vỡ (tức các bông keo tụ bị phá vỡ). Sự phá vỡ các bông keo làm cho các chất không tan trong nước không thể lắng xuống. Vì vậy hiệu suất xử lý COD giảm xuống.

3.2.3. Kết quả ảnh hưởng chất trợ keo đến hiệu suất xử lý COD

Trong quá trình keo tụ, để tăng hiệu quả xử lý nước thải, người ta thường sử dụng chất trợ keo là các polime hữu cơ. Hàm lượng chất trợ keo sử dụng trong quá trình keo tụ có vai trò như cầu nối liên kết giữa các hạt keo với nhau. Vì vậy, khảo sát ảnh hưởng của chất trợ keo A101 đến hiệu suất xử lý COD là rất quan trọng. Nghiên cứu thực hiện khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng A101 trong khoảng 0,02 đến 0,2g/l nước thải. Kết quả khảo sát được thể hiện trong bảng 3.4 và hình 3.3.

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của hàm lượng trợ keo đến hiệu suất khử COD

$COD_{\text{vào}} = 1500(\text{mg/l}); \text{pH} = 7$				
Stt	PAC (g/l)	A101 (g/l)	$COD_{\text{sau xử lý}}$ (mg/l)	Hiệu suất xử lý COD (%)
1	0,6	0,02	510	68,00
2	0,6	0,04	444	72,15
3	0,6	0,08	478	70,00
4	0,6	0,12	509	68,07
5	0,6	0,16	512	67,88
6	0,6	0,20	547	65,68



Hình 3.3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất khử COD vào hàm lượng trợ keo A101

Nhìn vào đồ thị ta thấy hàm lượng chất trợ keo bằng 0,04 g/l thì hiệu suất khử COD đạt giá trị cao nhất. Khi nồng độ A101 tăng từ 0,02 đến 0,04 g/l thì hiệu suất xử lý tăng lên vì số lượng cầu nối liên kết các hạt keo tăng, làm cho kích thước các hạt keo tăng. Vì vậy khả năng loại bỏ chất rắn lơ lửng trong nước thải tăng dần. Chất trợ keo có hoạt độ phân ly ion rất cao để trung hoà điện tích các chất rắn lơ lửng và chất hữu cơ, vô cơ trong nước thải. Ngoài ra việc sử dụng chất trợ keo cho phép hạ thấp liều nồng độ chất keo tụ, giảm thời gian quá trình đông tụ và nâng cao tốc độ lắng của các bông keo. Khi tiếp tục tăng nồng độ A101 từ 0,04 đến 0,2 g/l thì hiệu suất xử lý COD giảm xuống vì nồng độ chất trợ keo nhiều sẽ dẫn đến đổi dấu điện tích các hạt keo làm cho các hệ keo tái bền vững trở lại.

3.3. Kết quả xử lý nước thải dệt nhuộm sau keo tụ bằng phương pháp hấp phụ

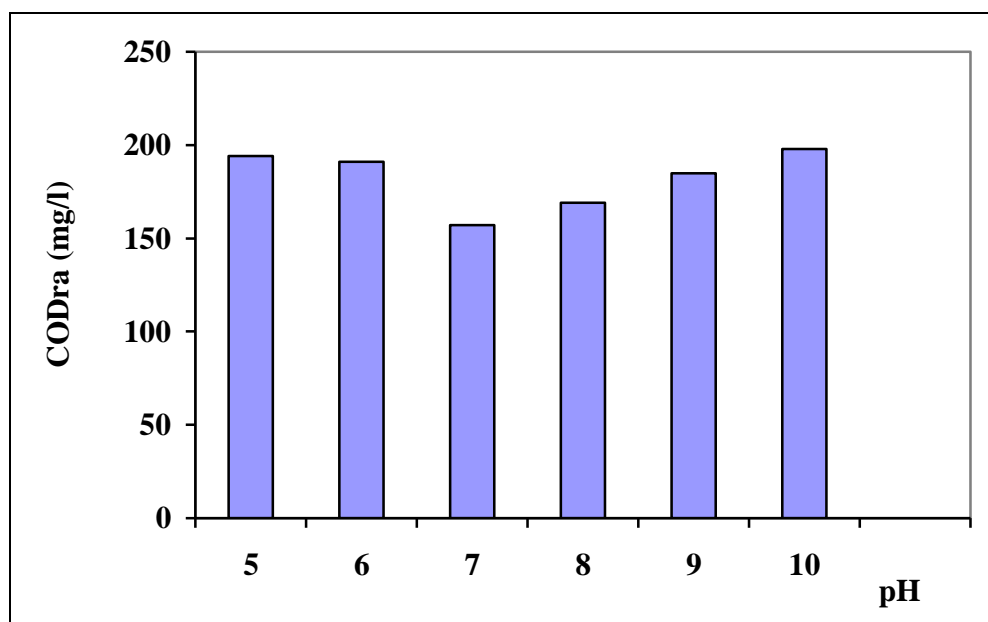
Sau khi nghiên cứu, tìm ra được các điều kiện tối ưu để xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ. Ta tiếp tục xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ và nghiên cứu những ảnh hưởng như là: pH, thời gian, liều chất hấp phụ,... đến hiệu suất xử lý.

3.3.1. Kết quả ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

Trước hết, ta nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử COD. Thực hiện thay đổi pH trong khoảng 4 - 10 và khảo sát sự thay đổi COD trong quá trình hấp phụ. Kết quả được chỉ ra trong bảng 3.5 và hình 3.4.

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ

$COD_{vào} = 444 \text{ (mg/l)}$					
STT	pH	Liều chất hấp phụ (g/l)	Thời gian hấp phụ (phút)	COD_r (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	4	2	45	206	53.53
2	5	2	45	194	56.40
3	6	2	45	191	57.07
4	7	2	45	157	64.53
5	8	2	45	169	61.73
6	9	2	45	185	58.40
7	10	2	45	198	55.32

**Hình 3.4 Đồ thị ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ**

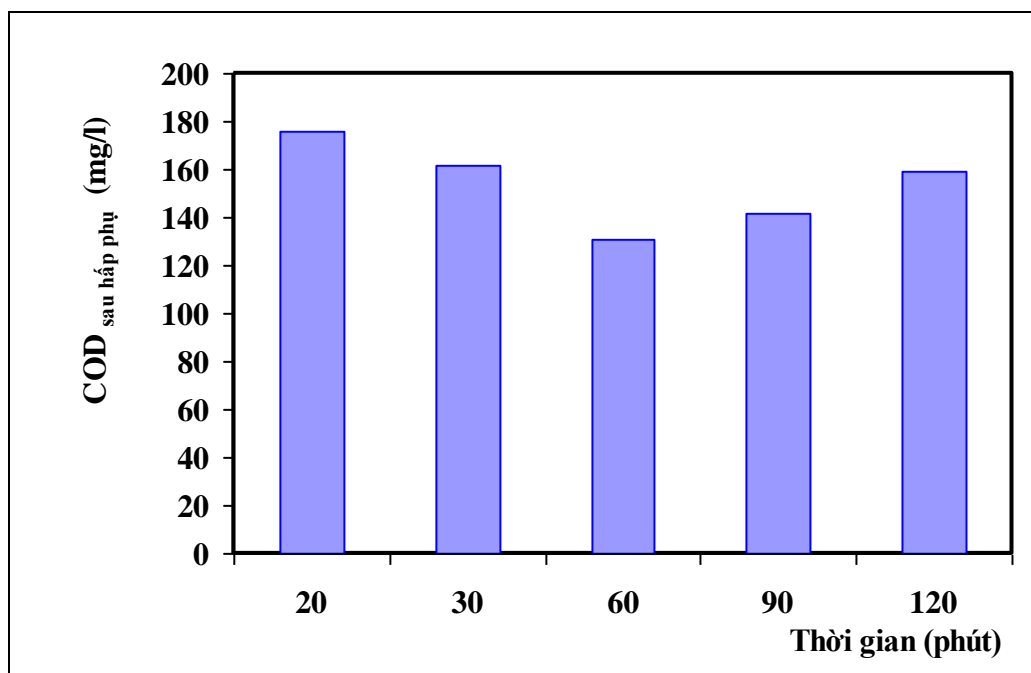
Từ đồ thị trên cho thấy COD trong nước thải dệt nhuộm giảm dần khi pH tăng dần từ 4 đến 7 và nhỏ nhất tại pH bằng 7, sau đó COD trong nước thải lại tăng dần khi pH tiếp tục tăng. Vì vậy hiệu suất xử lý COD cao nhất của quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp hấp phụ với vật liệu xơ dừa là 70.47 %, khi pH = 7.

3.3.2. Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ

Thời gian là yếu tố quan trọng của quá trình hấp phụ, vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất khử COD. Vì vậy, việc tìm ra thời gian thích hợp cho cả quá trình hấp phụ được chỉ ra trong bảng 3.6 và hình 3.5.

Bảng 3.6: Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ

STT	$COD_{\text{vào}} = 444 \text{ (mg/l)}; \text{pH} = 7$			
	Liều chất hấp phụ (g/l)	Thời gian (phút)	$COD_{\text{ra}} \text{ (mg/l)}$	Hiệu suất (%)
1	2	10	188	57.67
2	2	20	176	60.27
3	2	30	162	63.53
4	2	60	131	70.47
5	2	90	142	68.07
6	2	120	159	64.40



Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến nồng độ sau hấp phụ

Từ đồ thị trên cho thấy thời gian hấp phụ tăng từ 10 phút đến 60 phút thì hiệu suất khử COD cũng tăng theo và đạt cao nhất khi thời gian hấp phụ là 60 phút. Khi tiếp tục tăng thời gian hấp phụ từ 60 phút đến 120 phút thì hiệu suất khử COD lại giảm dần. Chứng tỏ, thời

gian tối ưu của quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp hấp phụ với vật liệu xơ dừa là 60 phút

3.3. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Việc nghiên cứu và tìm ra liều chất hấp phụ của quá trình hấp phụ là rất cần thiết, vì nó liên quan đến hiệu suất hấp phụ cao nhất của vật liệu hấp phụ. Kết quả được chỉ ra trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu

STT	Liều chất hấp phụ (g/l)	pH= 7; Thời gian hấp phụ 60 phút				
		C_i (mg/l)	C_e (mg/l)	q_e (mg/g)	$1/q_e$	$1/C_e$
1	0.4	444	230	535	0.0019	0.0044
2	0.8	444	206	297.5	0.0034	0.0049
3	1.2	444	184	216.6	0.0046	0.0054
4	1.6	444	152	182.5	0.0055	0.0066
5	2	444	130	157	0.0064	0.0076
6	2.4	444	114	137.5	0.0073	0.0087
7	2.8	444	101	122.5	0.0081	0.0099
8	3.2	444	86	111.86	0.0089	0.0116
9	3.6	444	84	100	0.01	0.0119

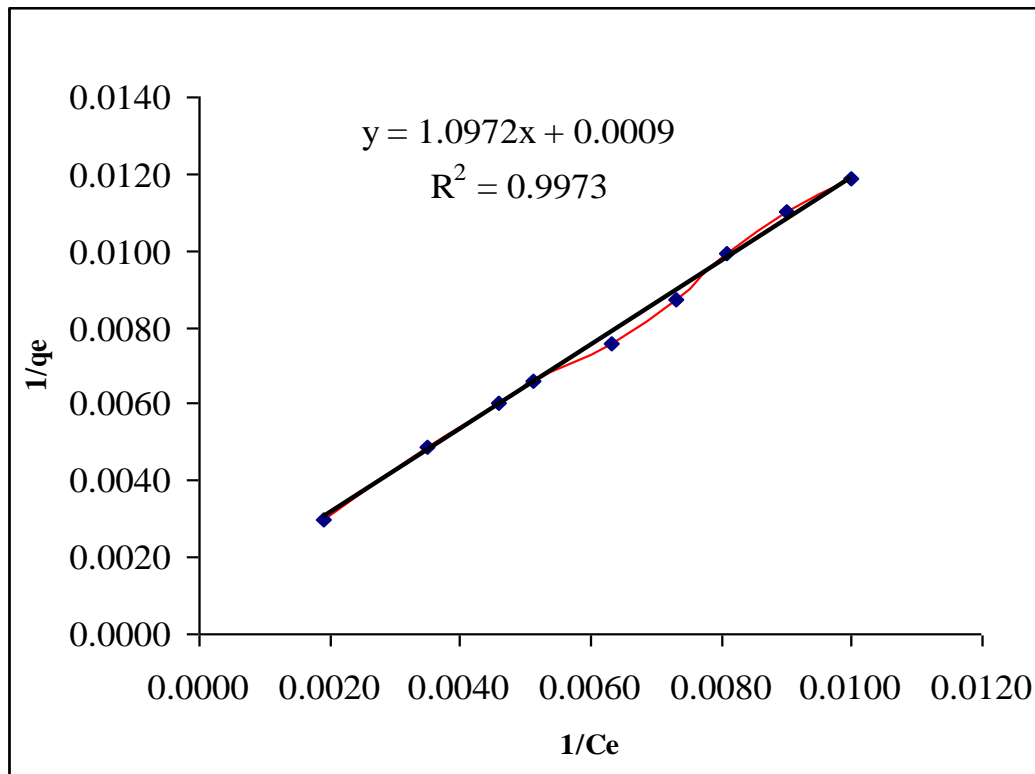
Theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

$$q_e = q_m \cdot \frac{bC_e}{1 + b.C_e} \quad (1.1)$$

Từ (1.1) ta biến đổi thành thành phương trình sau:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b.q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (1.2)$$

Để xác định các hằng số trong quá trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, ta có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình trên về phương trình đường thẳng. Dựa vào số liệu thực nghiệm trong bảng 3.7, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc $1/q_e$ vào $1/C_e$ theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho xơ dừa được thể hiện trong hình 3.6.



Hình 3.6 Sự phụ thuộc của $1/q_e$ vào $1/C_e$

Sự phụ thuộc của $1/q_e$ vào $1/C_e$ được mô tả theo phương trình:

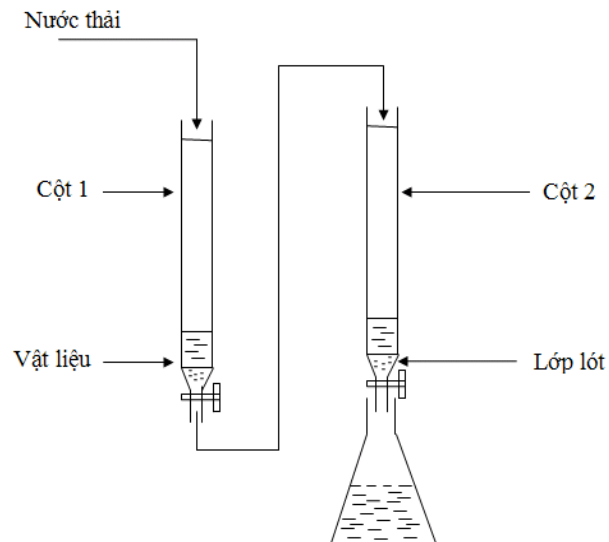
$$y = 1.0972x + 0.0009 \quad (1.3)$$

Tức là phương trình (1.2) được mô tả dưới dạng phương trình (1.3) (trong đó y là $1/q_e$ và x là $1/C_e$). Từ phương trình đường thẳng (1.3), ta tính b và q_m : $1/q_m = 0.0009$ suy ra $q_m = 1111(\text{mg/g})$

3.4. Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm sau keo tụ bằng hấp phụ trên điều kiện động

Sau khi nghiên cứu điều kiện tối ưu để xử lý nước thải dệt nhuộm sau keo tụ bằng phương pháp hấp phụ (điều kiện pH, tải trọng hấp phụ, thời gian cân bằng hấp phụ). Đề tài thực hiện xử lý nước thải dệt nhuộm sau khi đã keo tụ bằng phương pháp hấp phụ trên cột động.

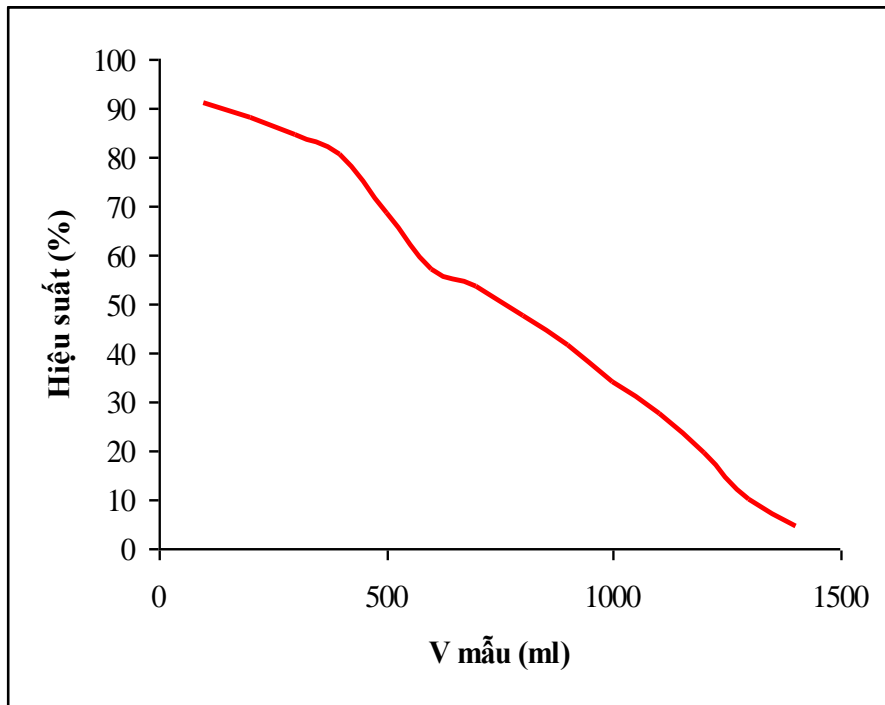
Tiến hành nhồi vật liệu hấp phụ được chế tạo từ xơ dừa vào cột với khối lượng được tính toán dựa trên tải trọng hấp phụ cực đại đã được nghiên cứu ở trên. Cho nước thải có nồng độ đầu 444 mg/l lần lượt qua mỗi cột theo hình 3.7, sau đó cứ 100ml lấy mẫu một lần và đo trên máy đo quang. Ta thu được kết quả như bảng 3.8



Hình 3.7: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý nước thải của xơ dừa bằng hấp phụ trên cột động

Bảng 3.8: Kết quả xử lý COD của vật liệu

V mẫu qua cột (ml)	COD _{đầu} (mg/l)	COD _{cuối} (mg/l)	Hiệu suất xử lý (%)
100	444	40.3	90.93
200	444	53.8	87.87
300	444	68.9	84.47
400	444	87.3	80.33
500	444	139.7	68.53
600	444	190.0	57.20
700	444	206.8	53.41
800	444	232.1	47.73
900	444	258.9	41.67
1000	444	292.7	34.07
1100	444	321.2	27.65
1200	444	358.2	19.32
1300	444	400.3	9.85
1400	444	423.9	4.53



Hình 3.8: Đồ thị biểu diễn khả năng xử lý COD của vật liệu

Từ kết quả trên thấy rằng vật liệu có khả năng làm giảm COD trong nước thải dệt nhuộm với hiệu suất cao nhất lên đến 90.93% và giảm dần khi lượng nước thải tăng lên.

KẾT LUẬN

Nước thải sản xuất dệt nhuộm có mức độ ô nhiễm cao. Hầu hết các thông số đều vượt tiêu chuẩn cho phép, như COD, BOD₅, SS.

Sau một thời gian thực hiện đề tài khoá luận “*Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp với hấp phụ*“, nhằm loại bỏ chất hữu cơ khó phân huỷ ở công thải chung, đưa ra các kết luận sau:

❖ *Quá trình keo tụ:*

Các điều kiện tối ưu cho quá trình keo tụ nước thải sản xuất dệt nhuộm:

- ✓ pH tối ưu là 7
- ✓ Nồng độ PAC tối ưu là 0,6 g/l, chỉ tiêu COD giảm xuống còn 458 mg/l, hiệu suất xử lý COD đạt 71.26%.
- ✓ Nồng độ chất trợ keo A₁₀₁ tối ưu là 0.04 g/l, chỉ tiêu COD giảm xuống còn 444 mg/l, hiệu suất xử lý COD là 75.87 %.
- ✓ pH tối ưu của quá trình keo tụ là 7,0, chỉ tiêu COD giảm xuống còn 330 mg/l, hiệu suất xử lý COD đạt 72.15 %.

❖ *Quá trình hấp phụ:*

Các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý nước thải dệt nhuộm sau keo tụ bằng phương pháp hấp phụ:

- ✓ pH tối ưu là 7.
- ✓ Thời gian tối ưu là 60 phút, chỉ tiêu COD giảm xuống còn 131 mg/l, hiệu suất xử lý COD đạt 70,47 %.

KIẾN NGHỊ

Đề xuất các nghiên cứu tiếp theo:

- Xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ kết hợp hấp phụ có thể áp dụng vào thực tế. Tuy nhiên, trong nghiên cứu trên chỉ tập trung vào nước thải chung của sản xuất dệt nhuộm. Để nâng cao hiệu quả xử lý về mặt kinh tế cần phải tách dòng nước thải từ sản xuất dệt nhuộm riêng rẽ. Những loại nước thải chứa hợp chất hữu cơ dễ phân hủy ở các công đoạn như: công đoạn hồ vải, công đoạn làm mềm vải cần được tập trung lại để đưa vào xử lý bằng phương pháp sinh học hoặc các biện pháp khác có chi phí thấp hơn. Còn đối với dòng thải chứa chất hữu cơ khó phân hủy là công đoạn nhuộm thì được tách riêng để xử lý theo phương pháp keo tụ kết hợp với hấp phụ.

- Do điều kiện nghiên cứu, việc khảo sát sự biến đổi một số chỉ tiêu chưa được thực hiện trong quá trình nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm nên cần có các công trình nghiên cứu tiếp theo, như; khảo tốc độ khuấy ảnh hưởng đến quá trình keo tụ và hấp phụ, ảnh hưởng của điều kiện nhiệt độ đến quá trình xử lý, ảnh hưởng của một số loại vật liệu hấp phụ khác đến hiệu suất xử lý chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm,

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Nguyễn Đình Bảng, 2004, “*Bài giảng Chuyên đề các phương pháp xử lý nước, nước thải*”, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.

Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga – Giáo trình công nghệ xử lý nước thải – Nhà Xuất bản Khoa học kỹ thuật – HN – 1999

Nguyễn Xuân Nguyên, 2003, *nước thải và xử lý nước thải*, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.

Hoàng Kim Cơ, Trần Hữu Uyển, Lương Đức Phẩm, Lý Kim Bảng, Dương Đức Hồng - Kỹ Thuật Môi trường – Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật – HN – 2001.

Th.s Bùi Thị Vụ, Th.s Nguyễn Văn Dưỡng – Đề tài nghiên cứu khoa học_ Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp oxi hóa bằng H_2O_2 sử dụng tia UV thử nghiệm trên mô hình Pilot– Trường ĐHDL Hải Phòng.

Nguyễn Xuân Tùng – Khóa Luận tốt nghiệp – Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp oxi hóa tiên tiến – Trường ĐHDL Hải Phòng.

<http://www.google.com.vn/> Hiện trạng môi trường của sản xuất dệt nhuộm tại Việt Nam.

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Chú giải
COD	Nhu cầu oxi hóa học
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
VLHP	Vật liệu hấp phụ

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn Th.s Bùi Thị Vụ - Bộ môn Kỹ thuật Môi trường, trường Đại học Dân lập Hải Phòng, người đã giao đề tài, tận tình hướng dẫn và tạo điều kiện giúp đỡ em trong suốt quá trình thực hiện và hoàn thành đề tài này.

Qua đây, em xin gửi lời cảm ơn đến tất cả các thầy cô trong Khoa Môi trường và toàn thể các thầy cô đã dạy em trong suốt khóa học tại trường ĐHDL Hải Phòng.

Việc thực hiện khóa luận là bước đầu làm quen với nghiên cứu khoa học, do thời gian có hạn nên bài khóa luận của em không tránh khỏi những thiếu sót, rất mong được các thầy cô giáo và các bạn góp ý để bài khóa luận của em được hoàn thiện hơn. Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, tháng 11 năm 2011

Sinh viên

Nguyễn Đức Toàn

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	3
1.2. Công nghệ dệt nhuộm	3
1.2.1. Quy trình công nghệ dệt nhuộm.....	3
1.2.2. Các loại hóa chất sử dụng trong sản xuất dệt nhuộm	6
1.2.3. Vấn đề ô nhiễm môi trường của công nghệ dệt nhuộm.....	9
1.2.3.1. Các công đoạn phát sinh chất ô nhiễm trong quá trình dệt nhuộm.....	9
1.2.3.2. Thành phần của nước thải dệt nhuộm.....	10
1.3. Các phương pháp xử lý nước thải.....	13
1.3.1. Xử lý nước thải bằng phương pháp cơ học.....	13
1.3.2. Xử lý nước thải bằng phương pháp hoá học.....	14
1.3.3. Phương pháp hoá lý	16
1.3.4. Phương pháp sinh học.....	16
1.4. Xử lý nước thải sản xuất dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ kết hợp hấp phụ	16
1.4.1. Xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ	17
1.4.2. Xử lý nước thải nhuộm bằng phương pháp hấp phụ	18
1.4.2.1. Khái niệm về hấp phụ	18
1.4.2.2. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ.....	19
1.4.2.3. Bản chất của quá trình hấp phụ.....	21
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	23
2.1. Đối tượng, mục đích nghiên cứu.....	23
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu	23
2.1.2. Mục đích nghiên cứu.....	23
2.2. Phương pháp nghiên cứu	23
2.2.1. Phương pháp nghiên cứu thực địa	23
2.2.2. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu	23
2.2.3. Phương pháp phân tích.....	23
2.2.3.2. Chuẩn bị hóa chất.....	24
2.2.3.3. Phương pháp xác định COD	24
2.2.4. Phương pháp chế tạo vật liệu.....	26

2.2.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng pH đến hiệu suất keo tụ khi dùng phèn PAC	28
2.2.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng phèn PAC	28
2.2.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng chất trợ keo A101	28
2.2.5.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ của vật liệu.....	28
2.2.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian cân bằng hấp phụ.....	28
2.2.5.3. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.	29
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	30
3.2. Kết quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp keo tụ.....	31
3.2.1. Kết quả về ảnh hưởng pH đến hiệu suất keo tụ	31
3.2.2. Kết quả về ảnh hưởng của hàm lượng phèn PAC đến hiệu suất keo tụ.....	32
3.2.3. Kết quả ảnh hưởng chất trợ keo đến hiệu suất xử lý COD	33
3.3.1. Kết quả ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ.....	34
3.3.2. Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ	36
3.3. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir	37
3.4. Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm sau keo tụ bằng hấp phụ trên điều kiện động	38
KẾT LUẬN	41
KIẾN NGHỊ.....	42
TÀI LIỆU THAM KHẢO	43

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ dệt nhuộm hàng sợi bông & các nguồn nước thải	4
Hình 2.2. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, $tg\alpha = 1/q_m$	21
Hình 2.3. Sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e , $ON = \frac{1}{b.q_m}$	21
Hình 2.2: Quá trình biến tính xơ dừa thành VLHP	27
Hình 3.1: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử COD trong quá trình keo tụ	31
Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất khử COD vào hàm lượng PAC	32
Hình 3.3: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc hiệu suất khử	34
COD vào hàm lượng trợ keo A101	34
Hình 3.4 Đồ thị ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ	35
Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến nồng độ sau hấp phụ	36
Hình 3.6 Sự phụ thuộc của $1/q_e$ vào $1/C_e$	38
Hình 3.7: Mô hình nghiên cứu khả năng xử lý nước thải của xơ dừa bằng hấp phụ trên cột động	39
Hình 3.8: Đồ thị biểu diễn khả năng xử lý COD của vật liệu	40

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1: Các chất gây ô nhiễm và đặc tính của nước thải ngành dệt nhuộm qua các công đoạn [1]	10
Bảng 2.1: Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang ABS vào COD	25
Bảng 3.1: Kết quả phân tích nước thải dệt nhuộm.....	30
Bảng 3.2: Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất khử COD trong quá trình keo tụ.....	31
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của hàm lượng phèn tới hiệu suất khử COD	32
Bảng 3.4: Ảnh hưởng của hàm lượng trợ keo đến hiệu suất khử COD.....	33
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ	35
Bảng 3.6: Kết quả ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ.....	36
Bảng 3.7. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu	37
Bảng 3.8: Kết quả xử lý COD của vật liệu	39