

R

TRUNG TÂM KHOA HỌC KỸ THUẬT VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

**XỬ LÝ NƯỚC THẢI CHỨA THUỐC NHUỘM BẰNG
CÔNG NGHỆ SINH HỌC KỶ KHÍ VÀ
CÔNG NGHỆ SINH HỌC KẾT HỢP**
(Báo cáo cuối kỳ)

Chủ nhiệm đề mục



Trần Minh Chí

Cơ quan chủ trì đề mục
Phân viện Nhiệt đới - Môi trường Quân sự
PHÓ PHÂN VIỆN TRƯỞNG



Đại tá *Phùng Chí Sỹ*
Cơ quan quản lý

Cơ quan chủ trì đề tài



Đại tá *Phạm Sơn Dương*

TP. HỒ CHÍ MINH, 9/2004

5445 - 12

018/05

MỤC LỤC

ĐẶT VẤN ĐỀ	Trang
1. ĐẶC TRƯNG CỦA NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM	1
1.1. Thuốc nhuộm	1
1.2. Các chất phụ gia	1
1.3. Các hóa chất khác	1
2. CÁC GIẢI PHÁP CÔNG NGHỆ	2
2.1. Tiêu chuẩn nước thải	2
2.2. Công nghệ xử lý	3
2.3. Các giải pháp công nghệ phổ biến	4
2.4. Các giải pháp hiện đại	5
3. CÔNG NGHỆ SINH HỌC KỶ KHÍ	5
3.1. Giới thiệu chung	5
3.1.1. Hệ thống lọc kỵ khí (Anaerobic filter, AF)	7
3.1.2. Hệ thống lọc đệm giãn nở (Fluidized Bed, FB)	7
3.1.3. Công nghệ đệm bùn kỵ khí dòng chảy ngược (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB)	7
3.1.4. Ưu điểm của công nghệ sinh học kỵ khí	7
3.1.5. Công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt (Thermophilic anaerobic biotechnology)	7
3.2. Một số kết quả nghiên cứu với thuốc nhuộm azo	9
4. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	11
4.1. Nội dung nghiên cứu	11
4.2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu	11
4.2.1. Mô hình thiết bị liên tục	11
4.2.2. Lấy mẫu và phân tích	12
4.2.2.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu	12
4.2.2.2. Phân tích	12
4.2.2.3. Khảo sát sinh khối	13
5. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	15
5.1. Khảo sát hiện trạng sử dụng thuốc nhuộm và đặc trưng nước thải nhuộm	15
5.2. Xử lý nước thải nhuộm bằng công nghệ sinh học kỵ khí và công nghệ sinh học kết hợp ở điều kiện nhiệt độ thường (mesophilic)	17
5.3. Xử lý nước thải nhuộm bằng công nghệ sinh học kỵ khí và công nghệ sinh học kết hợp ở điều kiện nhiệt độ cao (thermophilic)	18
5.3.1. Tạo lập sinh khối kỵ khí hiếu nhiệt (thermophilic) từ sinh khối kỵ khí nhiệt độ thường (mesophilic)	18
5.3.2. Thử nghiệm xử lý nước thải nhuộm với sinh khối kỵ khí hiếu nhiệt và hậu xử lý bằng FBR	20
6. ĐỀ XUẤT QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM	27
7. KẾT LUẬN	30
7.1. Nước thải nhuộm	30
7.2. Xử lý bằng công nghệ sinh học kỵ khí mesophilic	30
7.3. Xử lý bằng công nghệ sinh học kỵ khí thermophilic	30
TÀI LIỆU THAM KHẢO	31

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1. Các chỉ tiêu cơ bản

Bảng 2. Đặc trưng sinh lý của một số chủng MA hiếu nhiệt.

Bảng 3. Các thông số vận hành cột UASB

Bảng 4. Các đặc trưng nước thải của các nguồn thải tại Nhà máy Dệt Thắng lợi

Bảng 5. Cân bằng vật chất cho qui trình công nghệ nhuộm vải Visco

Bảng 6. Đặc trưng nước thải nhuộm được chọn nghiên cứu

Bảng 7. Xử lý nước thải nhuộm bằng UASB và FBR ở điều kiện nhiệt độ thường (mesophilic)

Bảng 8a. Xử lý nước thải nhuộm bằng UASB và FBR ở điều kiện nhiệt độ cao (thermophilic) – 50°C

Bảng 8b. Loại COD kết hợp khử màu bằng công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt tại 65°C

Bảng 9. Kết quả xử lý nước thải nhuộm và hỗn hợp các nguồn khác Nhà máy XLNT tập trung KCN Mỹ Phước (thời gian chạy chế độ)

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. Sơ đồ dây chuyền công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm truyền thống

Hình 2. Sơ đồ phân hủy kỵ khí các hợp chất hữu cơ

Hình 3. Cấu trúc hóa học của một số loại thuốc nhuộm gốc azo (N.Tan, 2001)

Hình 4. Các thuốc nhuộm azo bị khử sinh học trong điều kiện yếm khí thành các amines sulfonate hóa (sulfonated amines) (N.Tan, 2001)

Hình 5. Cơ chế phân hủy kỵ khí của quá trình phi sulfonate hóa (desulfonation) (N.Tan, 2001)

Hình 6. Mô hình thí nghiệm xác định hoạt tính (activity test) sinh metan của bùn

Hình 7. Hệ thống thiết bị thí nghiệm liên tục – UASB – FBR

Hình 8. Quá trình tạo sinh khối hiếu nhiệt đối với thí nghiệm cơ chất bổ sung là Methanol

Hình 9. Quá trình tạo sinh khối hiếu nhiệt đối với thí nghiệm cơ chất bổ sung là Ethanol

Hình 10. Sản lượng methane của thí nghiệm cơ chất bổ sung là Methanol

Hình 11: Sản lượng methane của thí nghiệm cơ chất bổ sung là Ethanol

Hình 12. Hiệu quả xử lý nước thải nhuộm (mesophilic)

Hình 13. Hiệu quả xử lý nước thải nhuộm hiếu nhiệt (55°C)

Hình 14. Hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm ở nhiệt độ 65°C)

Hình 15: Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải nhuộm áp dụng công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt

Hình 16: Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải nhuộm áp dụng công nghệ sinh học kỵ khí

ĐẶT VẤN ĐỀ

Dệt nhuộm và may mặc nói chung là một trong những ngành công nghiệp được phát triển từ lâu ở Việt Nam. Đặc biệt, từ khi đất nước ta thực hiện chính sách đổi mới và mở cửa, công nghiệp dệt may có một tốc độ tăng trưởng rất cao. Các nhà máy trong nước, kể cả các cơ sở sản xuất tiểu thủ công nghiệp có rất nhiều cố gắng để đầu tư đổi mới công nghệ và thiết bị cũng như mở rộng sản xuất. Một loạt liên doanh lớn và các nhà máy 100% vốn nước ngoài của các công ty Đài Loan và Nam Triều Tiên xuất hiện. Các nhà máy dệt may quốc doanh, trong đó có cả các nhà máy dệt may thuộc Bộ Quốc phòng được mở rộng, nâng cấp hay đầu tư mới hoàn toàn. Sự phát triển mạnh mẽ của công nghiệp dệt may trong những năm gần đây đã góp phần làm phong phú thêm hàng hóa trên thị trường trong nước, đẩy mạnh xuất khẩu, đồng thời tạo ra nhiều công ăn việc làm cho nhân dân.

Tuy nhiên, các nhà máy cũng như các cơ sở sản xuất ngành dệt nhuộm được xếp vào loại công nghiệp gây ô nhiễm, vì nước thải của công nghệ nhuộm chứa nhiều hóa chất, trong đó có những hợp chất khó phân hủy trong điều kiện tự nhiên, có độc tính sinh học cao, kèm theo vấn đề màu đặc trưng. Nước thải dệt nhuộm, nếu xả trực tiếp không qua xử lý ra môi trường, có thể dẫn đến tình trạng ô nhiễm nguồn nước mặt và nước ngầm trầm trọng. Vì thế, việc thu gom và xử lý nước thải dệt nhuộm cần phải được đầu tư thích đáng nhằm đạt được các tiêu chuẩn môi trường.

1. ĐẶC TRƯNG CỦA NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Nước thải dệt nhuộm thường bao gồm ba nhóm hóa chất khác nhau:

1.1. Thuốc nhuộm

Các nhà sản xuất sử dụng nhiều loại thuốc nhuộm rất đa dạng tùy thuộc vào chất liệu vải sợi và yêu cầu của sản phẩm. Có thể phân loại chúng theo các nhóm chính sau đây:

- Thuốc nhuộm trực tiếp
- Thuốc nhuộm phân tán
- Thuốc nhuộm hoạt tính
- Thuốc nhuộm acide, trong đó có loại chứa kim loại (Cr)
- Thuốc nhuộm hoàn nguyên
- Thuốc nhuộm lưu huỳnh

1.2. Các chất phụ gia

- Các hóa chất cầm màu, hãm màu khác nhau tùy theo phương pháp lựa chọn: thường là các muối kim loại nặng: CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$
- Các phụ gia để tăng độ bám dính, tăng độ khuyếch tán của màu, tạo ái lực giữa xơ, sợi và các phân tử màu...

1.3. Các hóa chất khác

- Axít, bao gồm cả vô cơ lẫn hữu cơ: HCl , HCOOH , CH_3COOH .
- Các loại muối vô cơ như: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , NaCl
- Xút và các chất oxi hóa như H_2O_2 , NaOH .
- Hồ (tinh bột)
- Các chất tẩy rửa...

Như vậy, thành phần nước thải dệt nhuộm rất phức tạp, bao gồm nhiều loại hóa chất vô cơ và hữu cơ khác nhau, trong đó có một số hợp chất khó phân hủy sinh học và có thể có một số kim loại nặng như Cr... Tùy theo nhà máy, chỉ số BOD_5 thường dao động từ 400 - 600 mg/l, còn chỉ số COD từ 900 - 1400 mg/l (UNIDO, 1995). Nước thải của các nhà máy dệt nhuộm nhất thiết phải được xử lý để loại các hóa chất độc hại trước khi thải ra môi trường.

2. CÁC GIẢI PHÁP CÔNG NGHỆ

2.1. Tiêu chuẩn nước thải

▪ TCVN 5945, 1995

Theo Luật Bảo vệ môi trường và các văn bản hướng dẫn thực hiện luật của nhà nước, các cơ sở sản xuất cần xử lý chất thải để đạt được các tiêu chuẩn môi trường quy định trong TCVN, 1995. Các chỉ tiêu liên quan trực tiếp đến nước thải ngành dệt nhuộm được liệt kê trong bảng dưới đây.

Bảng 1. Các chỉ tiêu cơ bản

Chỉ tiêu	Đơn vị	Nguồn loại A	Nguồn loại B	Nguồn loại C
Nhiệt độ	°C	40	40	45
pH		6 - 9	5.5 - 9	5 - 9
SS	mg/l	50	100	200
BOD ₅ (20°C)	mg/l	20	50	100
COD	mg/l	50	100	400

Nguồn: TCVN 5945, 1995

- Nguồn loại A là nguồn nước được sử dụng cho mục đích cấp nước.
- Nguồn loại B là nguồn nước được sử dụng cho mục đích giao thông thủy, tưới tiêu, bơi lội, nuôi thủy sản, trồng trọt.
- Nguồn loại C là nguồn nước được quy định đặc biệt.

▪ TCVN 6980, 2001

Các TCVN 6980, 6981, 6982 và 6984, 2000 là các tiêu chuẩn xử lý nước thải mới ban hành. So với TCVN 5945, 1995, các tiêu chuẩn mới không những chỉ xem xét đến mục đích sử dụng của môi trường (thủy vực) tiếp nhận nước thải đã xử lý, mà còn xem xét đến cả lưu lượng của dòng tiếp nhận (kênh, sông) với ba mức độ từ thấp đến cao và lưu lượng của dòng thải, cũng với ba mức độ từ thấp đến cao. Ngoài ra, có một số chỉ tiêu được bổ sung, chẳng hạn chỉ tiêu về độ màu, là chỉ tiêu chưa có trong TCVN 5945, 1995. Chỉ tiêu này trực tiếp liên quan đến các ngành công nghiệp, trước hết phải kể đến ngành dệt nhuộm.

Theo quyết định ngày 25/6/2002 của Bộ KH-CN-MT, các tiêu chuẩn mới này sẽ được áp dụng từ ngày 1/1/2003.

Các tiêu chuẩn trên đây quyết định mức độ phải xử lý nước thải cũng như việc lựa chọn công nghệ xử lý thích hợp. Như vậy, việc lựa chọn địa điểm để đầu tư xây dựng nhà máy rất quan trọng. Đặt nhà máy trong khu công nghiệp thải ra nguồn loại B sẽ giúp nhà sản xuất tiết kiệm được vốn đầu tư vào trạm xử lý nước thải một cách rất đáng kể so với đặt nhà máy ở vị trí thượng nguồn một con sông.

2.2. Công nghệ xử lý

▪ Xử lý sơ bộ

Nước thải dệt nhuộm thường có nhiệt độ cao (60 - 70°C), pH rất cao hoặc rất thấp và chứa xơ, sợi... Vì vậy, thông thường các công đoạn xử lý sơ bộ như điều hòa; giải nhiệt; trung hòa; tách xơ, sợi (thường gọi chung là tách rác) được áp dụng trước hết.

▪ Xử lý hóa lý

Mục đích của xử lý hóa lý là loại màu. Hai kỹ thuật được áp dụng phổ biến nhất là i) keo tụ rồi lắng và ii) tuyển nổi bằng khí tan. Cả hai quá trình này đều sử dụng hóa chất: chất tạo keo (coagulant) và chất đông tụ (flocculant).

▪ Xử lý sinh học

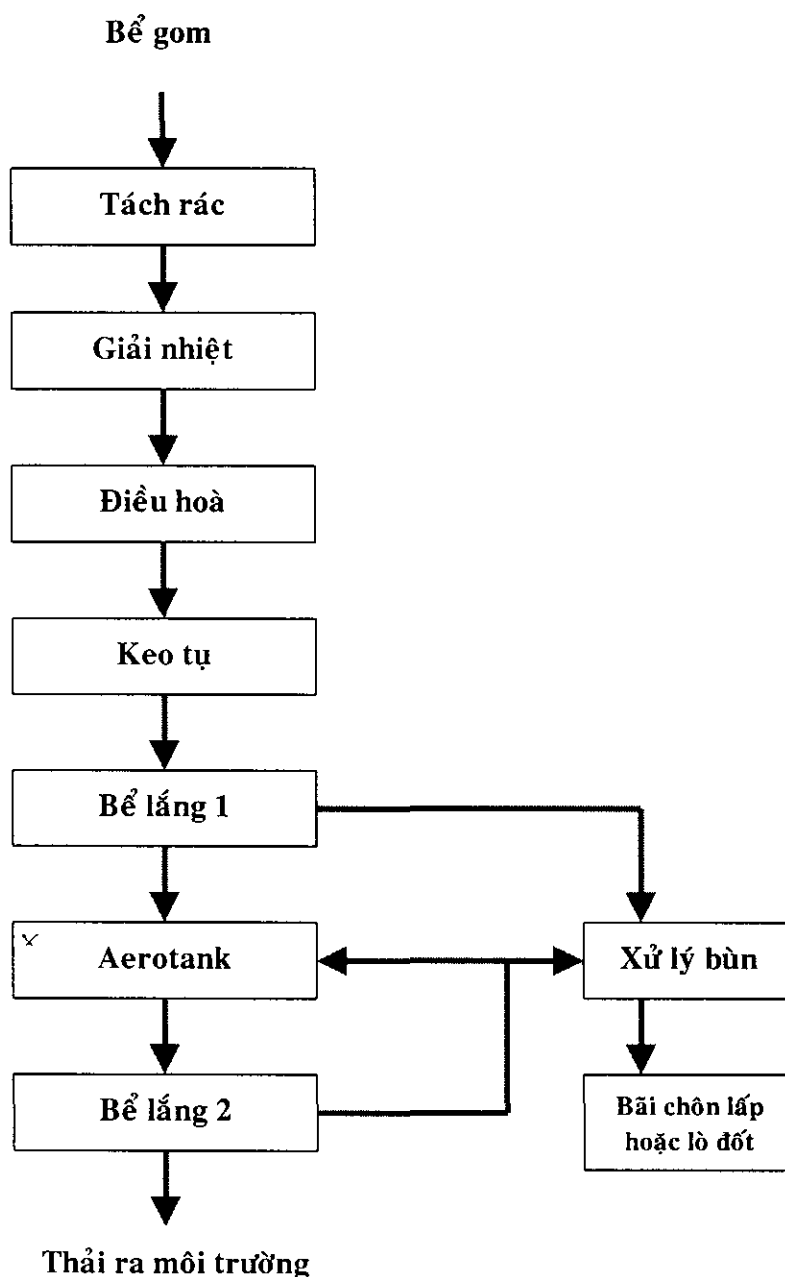
Mục đích của xử lý sinh học là phân hủy các hợp chất hữu cơ (hồ, một phần thuốc nhuộm...) bằng các kỹ thuật sinh học khác nhau: bùn hoạt tính, phân hủy sinh học đệm cố định, lọc sinh học (AF) hoặc đệm bùn kỵ khí dòng chảy ngược (UASB)...

▪ Hậu xử lý

Vì các loại thuốc nhuộm được ra sức chế tạo để đạt được độ bền lâu dài, nên chúng rất khó bị phân hủy sinh học. Trong trường hợp tiêu chuẩn nước thải khắc nghiệt, như ở một số nước Âu Mỹ phát triển, người ta phải áp dụng những kỹ thuật phức tạp và đắt tiền chẳng hạn như châm ozone để oxy hóa các hóa chất này một cách triệt để trước khi thải ra môi trường.

2.3. Các giải pháp công nghệ phổ biến

Cho đến những năm 1990, quy trình công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm phổ biến trên thế giới có thể được trình bày như trong sơ đồ dưới đây:



Hình 1. Sơ đồ dây chuyền công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm truyền thống

Sơ đồ dây chuyền công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm theo phương pháp truyền thống, kết hợp giữa công nghệ sinh học hiếu khí và hóa lý thông qua quá trình keo tụ, lắng được áp dụng khá phổ biến ở Việt Nam, cả tại các nhà máy có vốn đầu tư trong nước cũng như các nhà máy có vốn đầu tư nước ngoài.

Mặc dù sơ đồ dây chuyền công nghệ xử lý nước thải dệt nhuộm theo phương pháp truyền thống về cơ bản cho phép đạt được tiêu chuẩn xử lý nước thải TCVN 5945, 1995, nó thể hiện khá nhiều nhược điểm:

- Nhiều vấn đề kỹ thuật như lắng kém, tiêu thụ khí nhiều, nhiều bùn
- Rất tốn kém năng lượng do phải cấp khí
- Khối tích xây dựng rất lớn, chiếm nhiều mặt bằng
- Rất khó đạt tiêu chuẩn COD và đặc biệt là độ màu.

2.4. Các giải pháp hiện đại

Để khắc phục những nhược điểm trên, đồng thời nhằm đáp ứng các tiêu chuẩn xử lý nước thải ngày càng cao, trong những năm gần đây một loạt các giải pháp công nghệ mới lần lượt được áp dụng, bao gồm:

- Tách các dòng nước thải, để tái sử dụng tối đa và giảm lượng nước thải phải áp dụng các giải pháp công nghệ triệt để
- Dùng hoá chất và tuyển nổi khí tan (DAF) để loại SS và một phần màu
- Công nghệ sinh học kỵ khí
 - Dùng siêu lọc để loại màu và COD
 - Dùng các quá trình oxy hóa tiên tiến (AOPs) để loại COD (ozon, UV...)

Bên cạnh những ưu điểm, các giải pháp công nghệ mới, đặc biệt là các công nghệ hóa lý như siêu lọc và AOPs cũng có một số nhược điểm như:

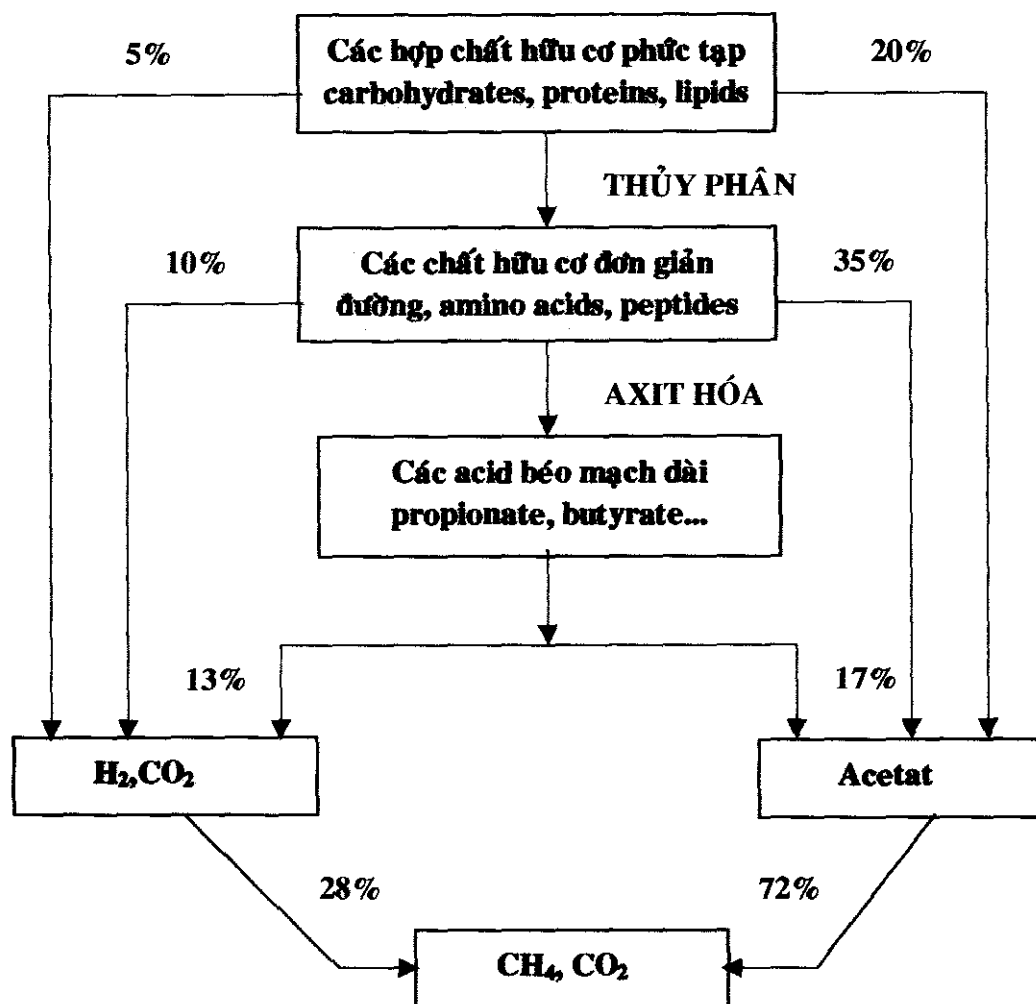
- Chi phí đầu tư rất cao
- Bảo hành, bảo trì phức tạp, tốn kém

Vì vậy việc nghiên cứu phát triển các giải pháp công nghệ mới nhằm đáp ứng các tiêu chuẩn thải ngày càng cao với chi phí thấp nhất có thể vẫn luôn là một việc làm cần thiết.

3. CÔNG NGHỆ SINH HỌC KỶ KHÍ

3.1. Giới thiệu chung

Trong tự nhiên có một số loài vi khuẩn có khả năng phân hủy các chất hữu cơ trong điều kiện kỵ khí như *methanosaeta*, *methanosarcina*, *methanobacterium*, *methanobrevibacter*, *methanococcus*, *methanothrix*... (7). Sản phẩm cuối cùng của quá trình phân hủy kỵ khí (còn gọi là yếm khí) là khí methane CH_4 và khí carbonic CO_2 theo sơ đồ phân hủy hữu cơ tổng quát dưới đây:



Hình 2. Sơ đồ phân hủy kỵ khí các hợp chất hữu cơ

Cũng như trong trường hợp công nghệ sinh học hiếu khí, để việc sử dụng các vi khuẩn kỵ khí phân hủy các chất hữu cơ đạt được hiệu quả cao, cần áp dụng các kỹ thuật khác nhau để tăng mật độ vi khuẩn trong các thiết bị phản ứng lên càng cao càng tốt. Cách làm như vậy được gọi là kỹ thuật cố định hóa vi khuẩn. Từ cuối những năm 1960, ở các nước phát triển, các kỹ thuật cố định hóa vi khuẩn đã được đầu tư nghiên cứu rất mạnh mẽ và đưa tới nhiều kết quả rất khả quan. Số công trình áp dụng ở mức độ công nghiệp tăng lên rất nhanh và công nghệ sinh học kỵ khí từ giữa những năm 1980 đã được thừa nhận rộng rãi trên thế giới như một loại hình công nghệ xử lý nước thải hoàn chỉnh. Ưu điểm nổi bật của công nghệ kỵ khí là tiết kiệm năng lượng, do thay vì tiêu phí năng lượng để cấp khí, quy trình kỵ khí còn cho phép thu hồi được một lượng năng lượng nhất định sinh ra qua việc đốt khí methane. Công nghệ sinh học kỵ khí hoạt động với tải trọng phân hủy hữu cơ tương đối cao, nên cũng dẫn đến việc tiết kiệm mặt bằng một cách đáng kể. Các kỹ thuật xử lý nước thải bằng vi khuẩn kỵ khí được áp dụng rộng rãi nhất là:

3.1.1. Hệ thống lọc kỵ khí (Anaerobic filter, AF)

Hệ thống lọc kỵ khí sử dụng vật liệu trơ có cấu trúc hình nhất định nhằm đảm bảo một diện tích bề mặt đủ lớn làm giá thể cho vi sinh vật. Hệ thống có thể hoạt động ở dạng dòng chảy từ trên xuống hoặc từ dưới lên. Sau một thời gian hoạt động, màng vi sinh vật hình thành và phát triển trên bề mặt giá thể, tạo thành tác nhân phân hủy các hợp chất hữu cơ.

3.1.2. Hệ thống lọc đệm giãn nở (Fluidized Bed, FB)

Hệ thống lọc đệm giãn nở là hệ thống xử lý kỵ khí trong đó các vật mang có tính chất lý hóa thích hợp được đưa vào để giữ sinh khối hoạt tính bằng cách để cho chúng bám vào các bề mặt vật mang. Các hạt vật liệu với màng vi sinh vật bám vào được phân bố đều khắp thiết bị (đệm giãn nở) nhờ tốc độ nước thải chảy ngược thích hợp.

3.1.3. Công nghệ đệm bùn kỵ khí dòng chảy ngược (Upflow Anaerobic Sludge Blanket, UASB).

Hệ thống UASB dựa vào các vi khuẩn kỵ khí tạo thành bùn ở dạng bông đặc hoặc dạng hạt có mật độ vi khuẩn rất cao và khả năng lắng tốt, lưu lại bên trong hệ thống nhờ một thiết bị tách ba pha khí/ lỏng/ rắn lắp ở bên trên của bể phản ứng, và tạo nên một lớp đệm bùn ở đáy bể.

Nước thải được đưa vào đáy bể và chảy từ dưới lên xuyên qua lớp bùn sinh học này và quá trình phân hủy kỵ khí diễn ra tại đây. Với các sản phẩm cuối cùng chủ yếu là khí methane và carbonic. Quá trình tách khí gây ra sự xáo trộn nhất định bên trong bể phản ứng, có tác dụng trộn đều nước thải với sinh khối. Lớp bùn được giữ ở trạng thái lơ lửng nhờ tốc độ dòng thích hợp (8).

3.1.4. Ưu điểm của công nghệ sinh học kỵ khí

So với công nghệ sinh học hiếu khí, công nghệ sinh học kỵ khí có một số ưu điểm nổi bật sau đây:

- Tải trọng phân hủy hữu cơ cao.
- Nhu cầu năng lượng thấp.
- Có thể thu hồi năng lượng thông qua việc gom và đốt khí methane.
- Chịu được các thay đổi đột ngột về lưu lượng và tải lượng hữu cơ.
- Sinh ra ít bùn
- Thiết kế đơn giản.
- Tiết kiệm mặt bằng

Trong những năm gần đây, nhiều kết quả nghiên cứu đã công bố cho thấy công nghệ sinh học kỵ khí có thể được áp dụng để xử lý hàng loạt chất thải vốn rất khó phân hủy trong điều kiện hiếu khí chẳng hạn như các loại thuốc nhuộm gốc diazo,...

3.1.5. Công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt (Thermophilic anaerobic biotechnology)

Những chủng vi sinh thích nghi được với nhiệt độ cao, từ 45°C – 70°C, được gọi là vi khuẩn hiếu nhiệt (thermophilic bacteria). Một số chủng vi khuẩn kỵ khí, chẳng hạn loài *methanosarcina* có thể phát triển ở điều kiện tốt nhất là 50 – 57°C hay loài *Methanothrix* có thể phát triển ở nhiệt độ 70°C (Zinder, S.H 1990). Nhóm vi khuẩn Hydrogenotrophic methanogenesis cũng được tìm thấy ở nhiệt độ cao là 97°C (Stetter, K.O., Fiala, G., Huber, and Segerer, 1990). Những loài này thường phát triển tốt đối với loại cơ chất là methanol, acetate, formate, hay là H₂/CO₂, và khoảng pH tối ưu cho những loài vi khuẩn này là 6,5 – 8,0 (Jan Weijma, 2000). Công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt có một số ưu điểm nổi bật như sau:

- Có thể áp dụng đối với loại nước thải có nhiệt độ cao.
- Ở nhiệt độ cao, tốc độ phản ứng xảy ra cao hơn nhiều so với nhiệt độ thường
- Có thể vận hành với tải cao.
- Thời gian lưu thủy lực ngắn hơn.
- Khối tích thiết bị nhỏ hơn.
- Tính ổn định của hệ thống xử lý cao.

Điểm đặc biệt quan trọng là trong quá trình phân hủy kỵ khí hiếu nhiệt, với những điều kiện về cơ chất và nhiệt độ nhất định, có thể kiểm soát quá trình phân hủy hữu cơ để khí hydro chiếm một hàm lượng đủ cao trong khí sinh học sinh ra (Jan Weijma, 2000). Danh sách một số chủng vi sinh kỵ khí hiếu nhiệt được trình bày trong Bảng 2 dưới đây :

Bảng 2. Đặc trưng sinh lý của một số chủng MA hiếu nhiệt.

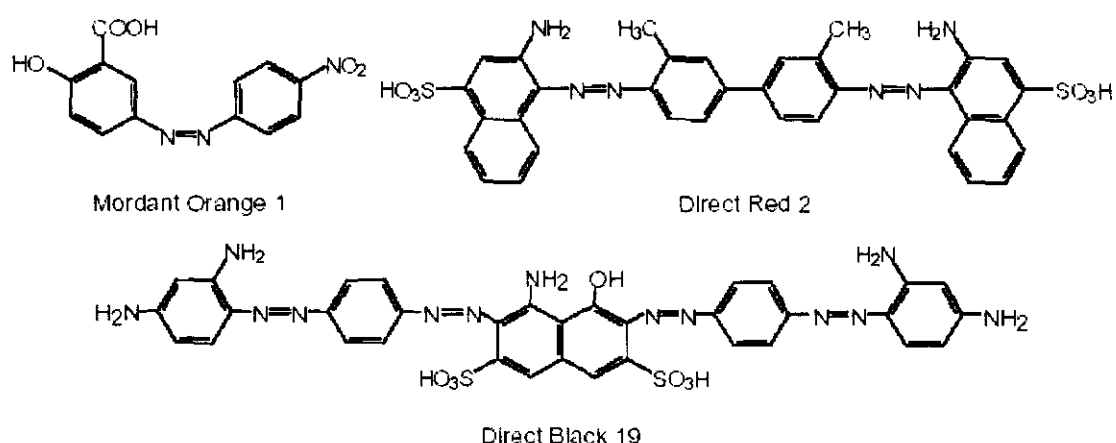
Chủng	Cơ chất	Khoảng T ^a (°C)	T _{opt} ^c (°C)	pH _{opt} ^c
<i>Methanosarcina</i> CHTI55	MeOH ^d	35-63	57	6.8
<i>Methanosarcina</i> MP	MeOH	30-60	55	6.5-7.0
<i>Methanosarcina</i> MSTA-1	Ac ^e , <u>MeOH</u> , methylamines	30-65	55	7
<i>Methanosarcina</i> CALS-1	<u>MeOH</u> , Ac	30-60	55-58	6.5
<i>Methanosarcina thermophila</i> TM-1	H ₂ /CO ₂ , Ac, <u>MeOH</u> , methylamines	35-60	±50	6-7
<i>Methanothrix</i> sp. CALS-1	Ac	45-65	60	6.5
<i>Methanothrix thermoacetophila</i>	Ac	nr ^f -70	65	nr
<i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i>	H ₂ /CO ₂	40-75	65	7.2-7.6
<i>Methanobacterium thermofomiticum</i>	H ₂ /CO ₂ , formate	nr	55	7-8

- a) Khoảng T: Khoảng nhiệt độ sinh trưởng của chủng vi sinh hiếu nhiệt;
- b) T_{opt}: Nhiệt độ tăng trưởng tối ưu;
- c) pH_{opt}: khoảng pH tăng trưởng tối ưu;
- d) MeOH: methanol;
- e) Ac: acetate;
- f) nr: không ghi rõ.

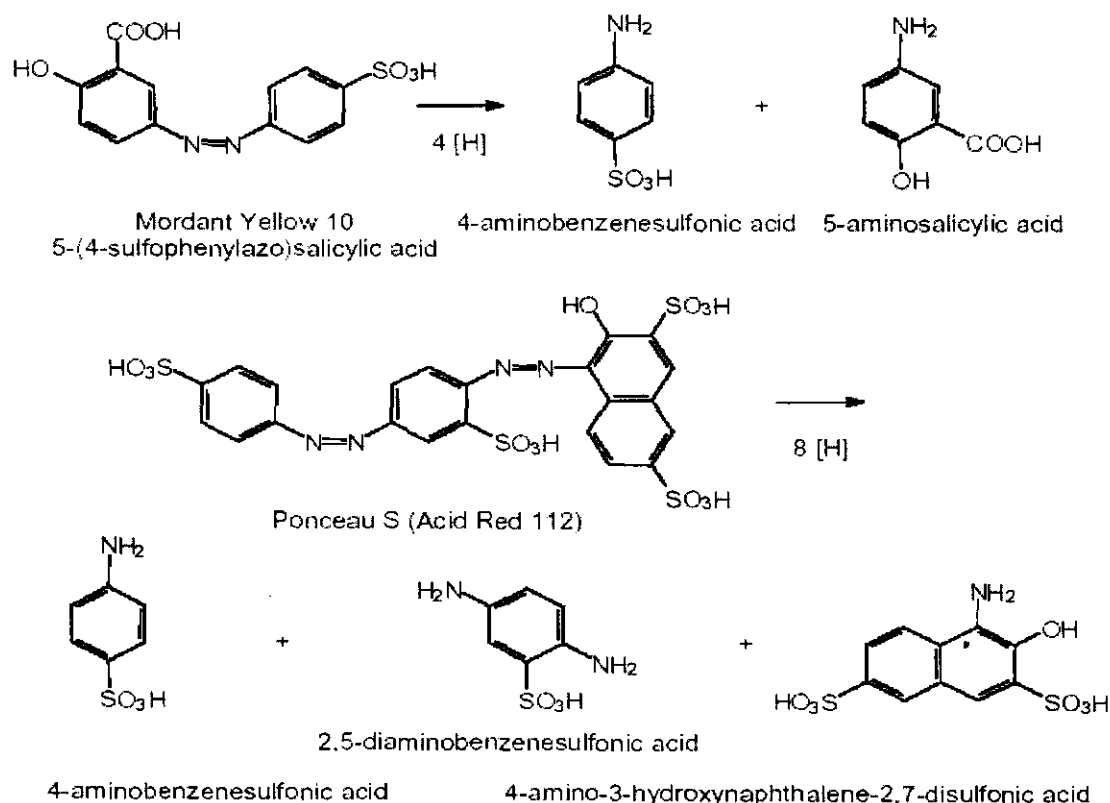
3.2. Một số kết quả nghiên cứu với thuốc nhuộm azo

Vào cuối những năm 1990, một số loại thuốc nhuộm azo (xem Hình 3) đã được thử nghiệm phân hủy kỵ khí. Dưới điều kiện kỵ khí, các liên kết azo $-N=N-$ cho một electron, sau đó tiếp tục phân hủy thành các amines sulfonate hóa, như trình bày trong Hình 4 dưới đây.

Tiếp đó các amines sulfonate hóa lại được các vi khuẩn kỵ khí phân hủy thông qua quá trình phi sulfonate hóa, theo các phản ứng và cơ chế trình bày trong Hình 5 (N.Tan, 2001)



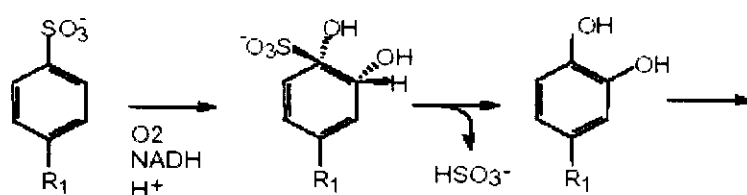
Hình 3. Cấu trúc hóa học của một số loại thuốc nhuộm gốc azo (N.Tan, 2001)



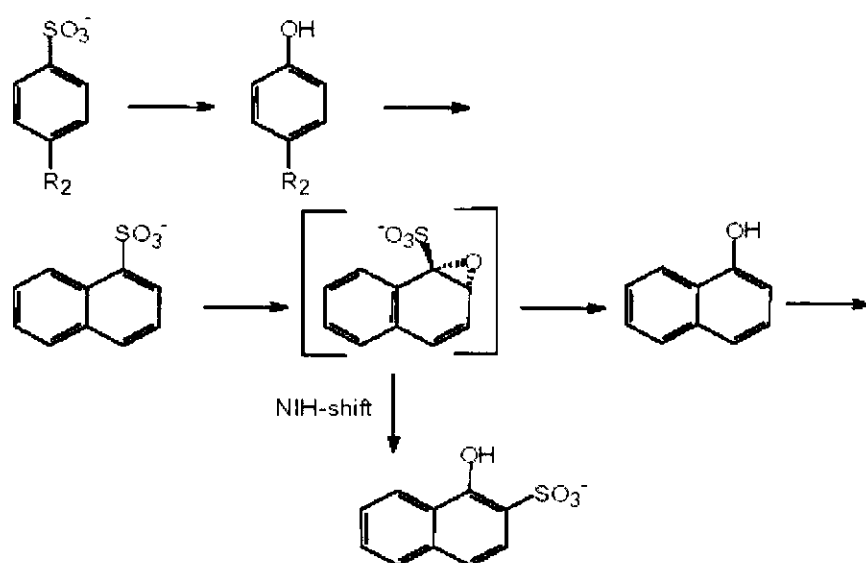
Hình 4. Các thuốc nhuộm azo bị khử sinh học trong điều kiện yếm khí thành các amines sulfonate hóa (sulfonated amines) (N.Tan, 2001)

a) Desulfonation before ring cleavage

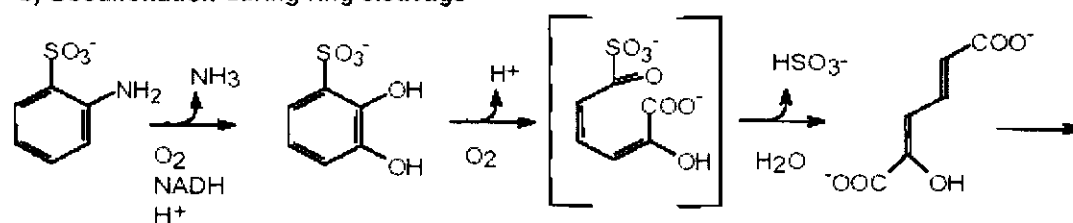
a1) dioxygenase



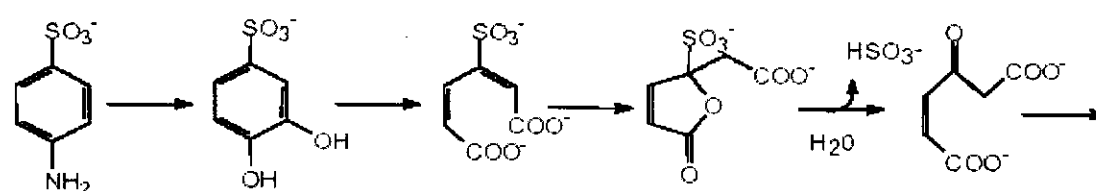
a2) monooxygenase



b) Desulfonation during ring cleavage



c) Desulfonation after ring cleavage



Hình 5. Cơ chế phân hủy kỵ khí của quá trình phi sulfonate hóa (desulfonation)
(N.Tan, 2001)

4. NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

4.1. Nội dung nghiên cứu

Nội dung nghiên cứu của đề tài bao gồm những điểm chính sau đây:

- Khảo sát hiện trạng sử dụng thuốc nhuộm và đặc trưng nước thải nhuộm
- Lựa chọn đối tượng nghiên cứu - loại hình nước thải nhuộm phổ biến
- Lựa chọn và thích nghi sinh khối kỵ khí với đối tượng nghiên cứu đã chọn
- Khảo sát quá trình phân hủy kỵ khí đối với đối tượng nghiên cứu đã chọn thông qua các thí nghiệm mẻ
- Khảo sát quá trình phân hủy kỵ khí đối với đối tượng nghiên cứu đã chọn trên các thiết bị liên tục cao tải
- Thử nghiệm quá trình phân hủy kỵ khí đối với đối tượng nghiên cứu đã chọn trong điều kiện hiếu nhiệt
- Thử nghiệm quá trình phân hủy kỵ khí đối với đối tượng nghiên cứu đã chọn kết hợp quá trình kỵ khí và hiếu khí
- Tối ưu hoá với các thông số khác nhau
- Đề xuất quy trình công nghệ

4.2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

4.2.1. Mô hình thiết bị liên tục

- Mô hình UASB được thiết kế trên cột thủy tinh hai lớp với thể tích 4.0 L, đường kính trong 50 mm.
- Nhiệt độ được kiểm soát bởi thiết bị ổn nhiệt (Thermomixme/B.Braun).
- Dòng hồi lưu sử dụng bơm Watson Marlow 505 Di, dòng nước thải và dòng dinh dưỡng sử dụng bơm Watson Marlow 205 U. Kiểm soát pH bằng pH – controler EH.
- Bùn kỵ khí.
- Bùn kỵ khí được lấy từ bể xử lý kỵ khí đang hoạt động của nhà máy bia Heineken. và cấy vào cột phản ứng với thể tích khoảng 1,5 lít.
- Môi trường dinh dưỡng.

Cột phản ứng hoạt động liên tục và được cung cấp dinh dưỡng trong suốt quá trình chạy bằng bơm định lượng. Thành phần dung dịch dinh dưỡng gồm các nguyên tố đa lượng và vi lượng.

- Dung dịch đa lượng (g/l): NaCl (0,5); NH_4Cl (0,3); $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,2); KH_2PO_4 (0,2); NaH_2PO_4 (0,25); CaCl_2 (0,15); Na_2SO_4 (0,5); KCl(0,5); NaHCO_3 (4).
- Dung dịch vi lượng (mg/l): $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1500); $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (190); $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100); ZnCl_2 (70); H_3BO_3 (62); $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (36); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (17); HCl 36% (7ml/l)
- Mẫu được lấy 2 ngày/ lần
- Các chỉ tiêu phân tích:

Các thông số đầu vào : COD, VFA, CO₂, CH₄, Độ màu

Các thông số đầu ra : COD, VFA, CO₂, CH₄, Độ màu

Các thông số vận hành cột UASB như sau:

Bảng 3. Các thông số vận hành cột UASB

Thông số vận hành	Đơn vị	Mức 1	Mức 2	Mức 3	Mức 4
Thể tích cột	L	4	4	4	4
pH		6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5	6.5-7.5
Nhiệt độ	°C	28 – 32°C	45°C	55°C	65°C
Tốc độ dòng	m/h	1.2-2	1.2-2	1.2-2	1.2-2
Lưu lượng dòng tuần hoàn	ml/ph	250	250	250	250
Lưu lượng nước thải	ml/ph	3.4 – 4.0	3.4 – 4.6	3.4 – 4.2	3.4 – 4.2
Lưu lượng dinh dưỡng	ml/ph	3.0 – 3.7	3.4 – 3.7	3.5 – 4.3	3.3
Lưu lượng đầu vào	ml/ph	7.0 – 7.7	7.8 – 8.2	8.2 – 8.7	8.2 – 8.7
Thời gian lưu nước	h	6.8 – 8.6	7.0 – 8.0	8.2 – 8.9	8.2 – 8.9

4.2.2. Lấy mẫu và phân tích

4.2.2.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu

- Mẫu được lấy hai ngày/1 lần tại điểm lấy mẫu ở đỉnh cột và được phân tích ngay hoặc bảo quản trong điều kiện lạnh 4°C. Các chỉ tiêu đo đạc: COD, pH, CH₄, VFAs.
- Mẫu bùn được lấy bằng ống xi phông qua đầu trên của cột, vị trí lấy bùn tùy thuộc mục đích nghiên cứu bùn. Mẫu bùn sau khi lấy được gạn bỏ phần nước và bảo quản trong điều kiện lạnh 4°C.

4.2.2.2. Phân tích

- VFAs phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên máy HP 6890 PLUS (HEWLETT PACKARD – USA).
- Bộ tiêm mẫu chia dòng/ không chia dòng, tỉ lệ chia dòng = 20 : 1, Pi (áp suất đầu cột) = 40 kpa, Tinj. (nhiệt độ buồng tiêm mẫu) = 250°C.
- Đầu dò: FID (Ion hóa ngọn lửa), Tdet. (nhiệt độ đầu dò) = 270°C, FH₂ (lưu lượng dòng hydro) = 35ml/phút, Fair (lưu lượng không khí) = 400ml/phút, FN₂ (lưu lượng dòng phụ trợ) = 25ml/phút.
- Cột HP – INNOWAX 30m x 0,32mm x 0,32µm.
- Chương trình nhiệt: 120°C (1 phút) , tăng lên 230°C (100/phút), ổn định 230°C (5 phút).
- Định lượng theo phương pháp ngoại chuẩn.
- Mẫu biogas (H₂, N₂, CH₄, CO, CO₂) được phân tích bằng phương pháp sắc ký khí trên máy sắc ký khí HP 6890 PLUS như trên, với đầu dò TCD (150°C) và cột HP-PLOT Molsieve 5A, 30m x 0.32mm x 0.12µm. Lưu lượng khí mang qua cột: 4

mL/phút, tỷ lệ chia dòng là 40:1, nhiệt độ buồng chứa cột (Oven) được giữ tại 50°C trong suốt quá trình chạy sắc ký.

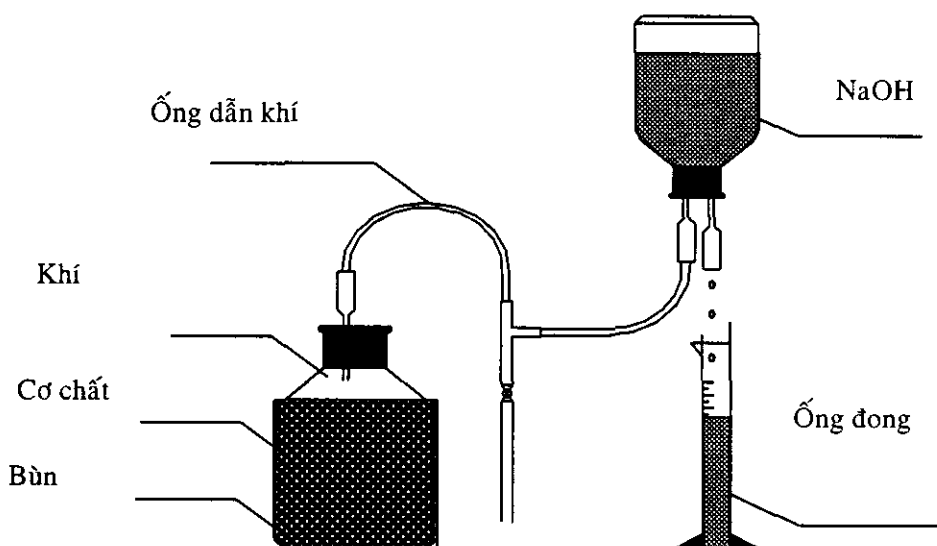
- CH₄ đo bằng phương pháp sử dụng bình Mariotte và cân trọng lượng.

4.2.2.3. Khảo sát sinh khối

- Thí nghiệm xác định hoạt tính

Mô hình thí nghiệm hoạt tính của bùn.

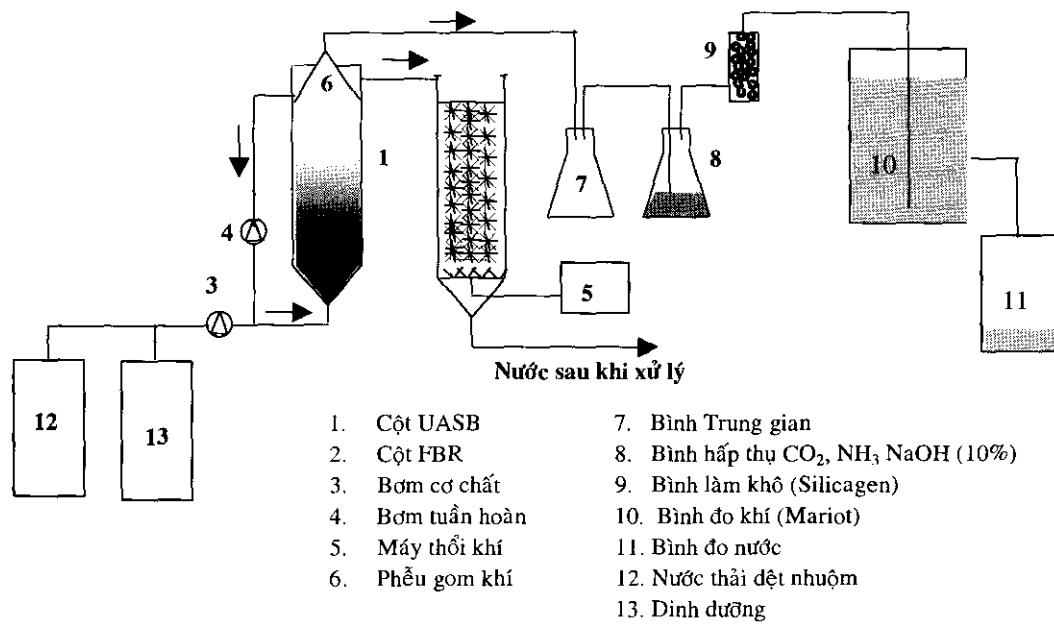
Mô hình được dùng để xác định hoạt tính metan của bùn (specific methanogenic activity of sludge). Mô hình sử dụng là chai serum có dung tích tổng



Hình 6. Mô hình thí nghiệm xác định hoạt tính (activity test) sinh metan của bùn

cộng là 1.250 ml và dung tích sử dụng 1.000 ml. Dung dịch VFA, có bổ sung đầy đủ dinh dưỡng và nguyên tố vi lượng, với nồng độ COD 2.600 mg/L là nguồn cung cấp cacbon cho vi sinh vật. Nồng độ vi sinh vật trong mô hình được khống chế ở mức 3 g VSS/L. Khí sinh ra từ quá trình phân hủy kỵ khí được hấp thu trong chai serum chứa dung dịch NaOH 10% để loại bỏ khí CO₂, H₂S,... phần khí CH₄ không bị hấp thu chiếm khoảng không bên trên và đẩy dung dịch NaOH ra ngoài. Nồng độ COD còn lại trong dung dịch được phân tích hàng ngày (Hình 6).

- Khảo sát hình thái bùn: Mẫu bùn được cố định trên các tiêu bản và chụp hình bằng kính hiển vi Olympus, Nhật bản có độ phóng đại 3000 lần.



Hình 7. Hệ thống thiết bị thí nghiệm liên tục – UASB – FBR

5. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

5.1. Khảo sát hiện trạng sử dụng thuốc nhuộm và đặc trưng nước thải nhuộm

Trong các nhà máy dệt nhuộm, có nhiều nguồn nước thải với bản chất và đặc trưng rất khác nhau. Kết quả khảo sát tại Nhà máy Dệt Thắng lợi được trình bày trong Bảng 4 dưới đây:

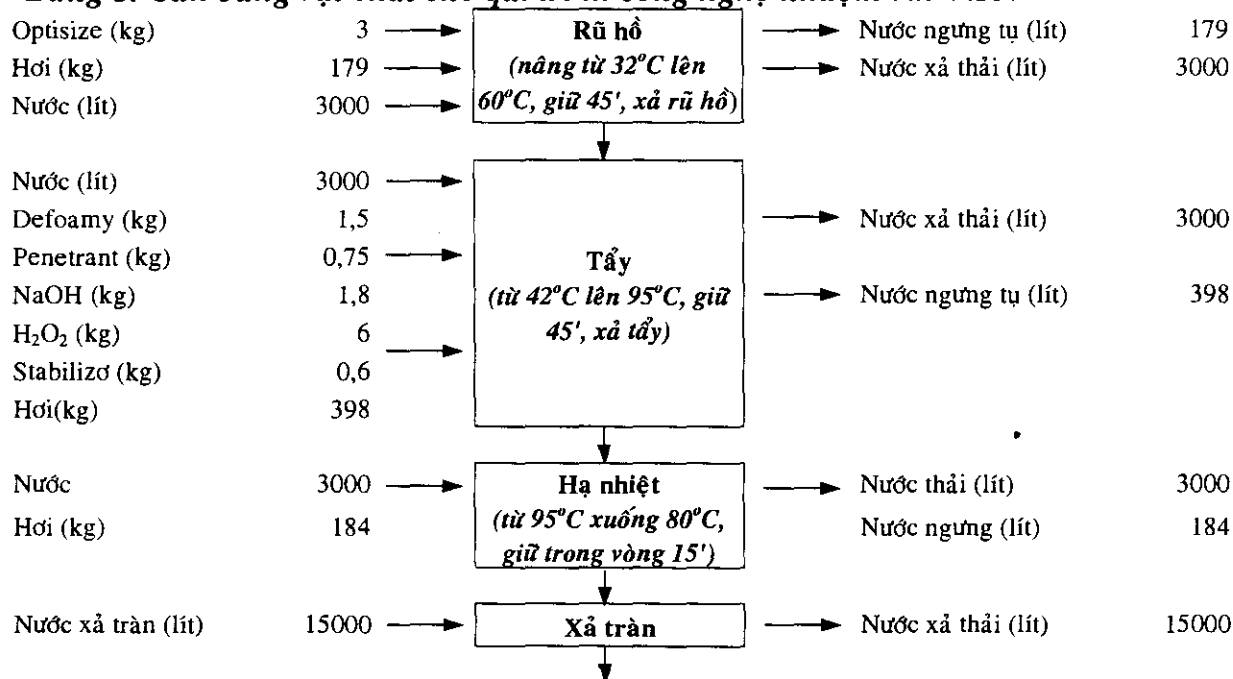
Bảng 4. Các đặc trưng nước thải của các nguồn thải tại Nhà máy Dệt Thắng lợi

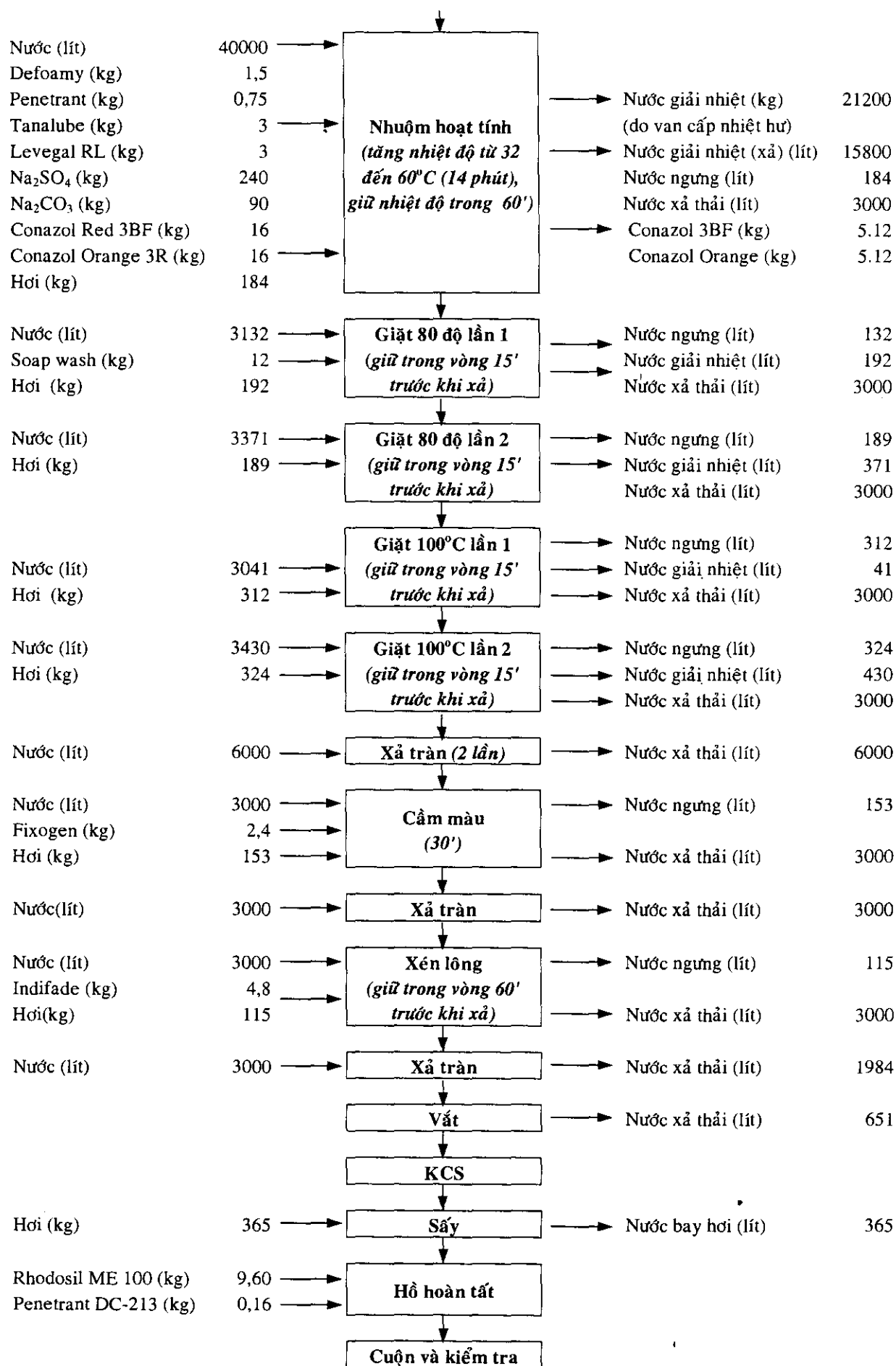
Các thông số	Đơn vị	Dòng thải				TCVN
		Dòng 1 Tẩy	Dòng 2 Nhuộm	Dòng 3 In	Dòng 4 Phụ trợ	5945/1995 Loại B
Nhiệt độ	°C	50	50	40		40
pH		10.2	5	7.1	7.5	5.5 – 9
BOD ₅	mg/l	487	463	200	11	50
COD	mg/l	2870	1400	230	30	100
SS	mg/l	310	100	50	10	100
Màu	Pt-Co	1240	1950	1720	19	
Lưu lượng	m ³ /h	70	50	40	40	

Nguồn: Phân viện Nhiệt đới - Môi trường Quân sự, 3/2002

Hơn nữa, ngay trong phân xưởng nhuộm, các loại thuốc nhuộm khác nhau được sử dụng không ổn định, tùy thuộc hoàn toàn vào nhu cầu sản xuất. Một quy trình nhuộm rất phức tạp, tiêu thụ nhiều loại hoá chất khác nhau, như kết quả khảo sát nhằm thiết lập cân bằng vật chất cho quy trình nhuộm visco được trình bày trong bảng 5 dưới đây cho thấy.

Bảng 5. Cân bằng vật chất cho quy trình công nghệ nhuộm vải Visco





Nguồn: Phân viện Nhiệt đới - Môi trường Quân sự, 12/2002

Nước thải phân xưởng nhuộm được chọn làm đối tượng nghiên cứu có các đặc trưng sau:

Bảng 6. Đặc trưng nước thải nhuộm được chọn nghiên cứu

Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
pH		8,7
TDS	mg/l	78.400
TSS	mg/l	95.400
COD	mg/l	1770
BOD	mg/l	400
Màu	Pt - Co	200 - 650

Nguồn: Phân viện Nhiệt đới Môi trường Quân sự, 12/2002

5.2. Xử lý nước thải nhuộm bằng công nghệ sinh học kỵ khí và công nghệ sinh học kết hợp ở điều kiện nhiệt độ thường (mesophilic)

Khi nước thải nhuộm được xử lý bằng sinh khối kỵ khí mesophilic với nhiệt độ trong thiết bị UASB được kiểm soát ổn định ở 30 °C, hiệu quả loại COD trong suốt bốn tuần đầu khá thấp, chỉ đạt từ ~ 36 % trong tuần đầu và tăng dần đến ~58 % vào cuối tuần thứ tư. Từ tuần thứ năm cho đến tuần thứ 9, hiệu quả loại COD có tăng, nhưng không nhiều, đạt đến mức cao nhất chỉ vào khoảng ~ 64 %. Khi hiệu suất loại COD đạt tới khoảng 60 %, màu nước thải nhuộm trở nên nhạt hơn, nhưng không đáng kể. Nước thải nhuộm sau khi qua thiết bị UASB tiếp tục được xử lý trong thiết bị FBR, với hiệu quả loại COD trong vòng ba tuần đầu khá thấp, chỉ đạt ~ 25 %. Từ tuần thứ tư, hiệu quả của thiết bị FBR có được cải thiện, nhưng không nhiều, với mức cao nhất trong suốt 9 tuần vận hành đạt đến ~ 48%. Kết quả chi tiết được trình bày trong Bảng 7 và ảnh 6 (phụ lục) dưới đây.

Bảng 7. Xử lý nước thải nhuộm bằng UASB và FBR ở điều kiện nhiệt độ thường (mesophilic)

Ngày	pH	COD _{in} (mg/l)	COD _{out} (mg/l)	Tải lượng	% loại COD	COD Sau FBR	% loại COD	HRT(h)	Màu-in Pt-Co/L	Màu-out Pt-Co/L
1	7.3	1400	890	1.61	36.5	700	21.4	13.1		
5	7.2	1400	870	1.6	37.9	720	17.3	13.2		
9	7.15	1400	780	1.58	44.3	560	28.3	13.4		
11	6.95	1400	740	1.59	47.2	570	23	13.3		
13	7.2	1400	780	1.62	44.3	610	21.8	13.1		
15	7.05	1400	750	1.63	46.5	560	25.4	13		
17	7.3	1400	690	1.56	50.8	540	21.8	13.5		
19	6.85	1400	650	1.61	53.6	480	26.2	13.1		
21	7.15	1400	600	1.67	57.2	450	25	12.7		
23	7.35	1400	700	1.53	50	475	32.2	13.8		
25	7.25	1400	610	1.84	56.5	420	31.2	11.5		
27	7.3	1400	580	1.78	58.6	456	21.4	11.8		
29	7.2	1400	605	1.61	56.8	395	34.8	13.1		

Ngày	pH	COD _{in} (mg/l)	COD _{out} (mg/l)	Tải lượng	% loại COD	COD Sau FBR	% loại COD	HRT(h)	Màu-in Pt-Co/L	Màu-out Pt-Co/L
31	7.45	1400	515	1.56	63.3	308	40.2	13.5		
33	7.25	1400	505	1.73	64	304	39.9	12.2		
35	7.5	1400	510	1.72	63.6	320	37.3	12.3		
37	7.45	1400	528	1.67	62.3	345	34.7	12.7		
40	7.55	1400	522	1.62	62.8	340	34.9	13	200	180
43	7.45	1400	540	1.64	61.5	328	39.3	12.9	200	175
46	7.5	1400	535	1.62	61.8	375	30	13.1	200	190
50	7.35	1400	529	1.75	62.3	310	41.4	12.1	200	181
54	7.4	1400	580 ^v	1.81	58.6	304	47.6	11.7	200	183

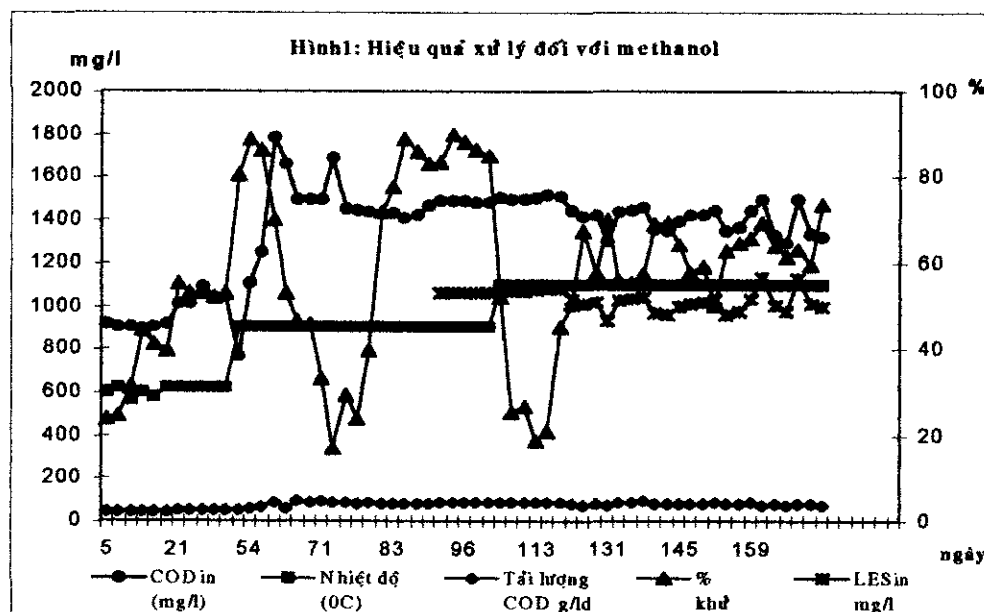
(Nguồn: Phân viện Nhiệt đới Môi trường Quân sự, 3/2003)

5.3. Xử lý nước thải nhuộm bằng công nghệ sinh học kỵ khí và công nghệ sinh học kết hợp ở điều kiện nhiệt độ cao (thermophilic)

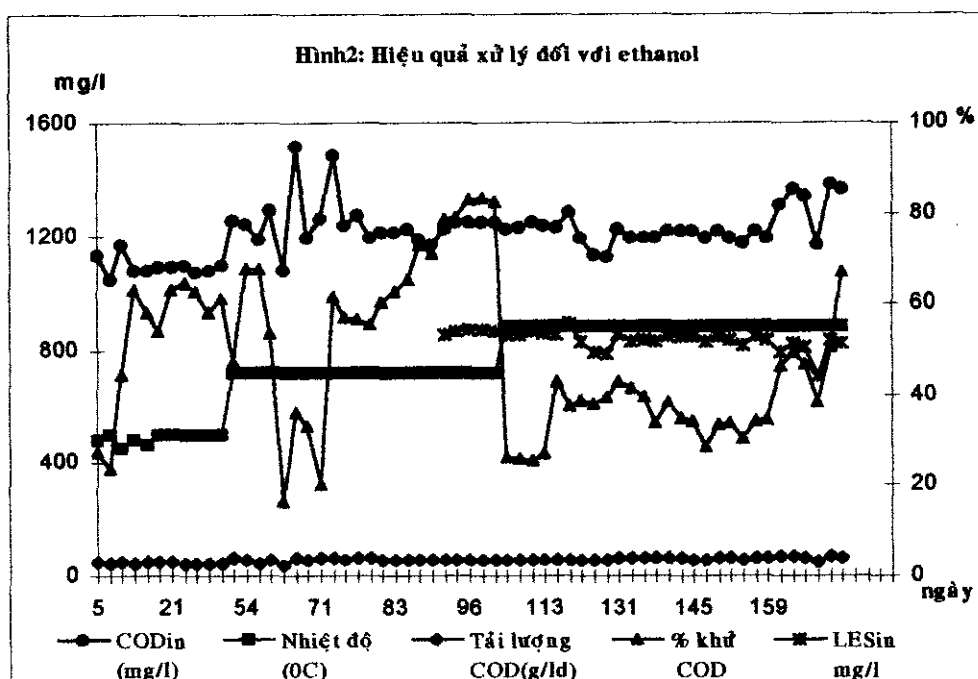
5.3.1. Tạo lập sinh khối kỵ khí hiếu nhiệt (thermophilic) từ sinh khối kỵ khí nhiệt độ thường (mesophilic)

Trong thời gian vận hành ban đầu để tạo sinh khối hiếu nhiệt, mức tải lượng hữu cơ thể tích (OLR – Organic Loading Rate) được duy trì ở mức khá thấp, chỉ trong khoảng 1 – 2,5kg COD/m³.ngày. Nhưng hiệu quả loại COD tương đối thấp mặc dù chỉ có cơ chất được bơm vào. Lượng bùn trôi ra khá nhiều khi tăng nhiệt độ từ 30°C lên 45°C do bị sốc nhiệt. Thời gian để vi sinh thích nghi khi vận hành với nhiệt độ cao là khá lâu, khoảng 30 ngày từ ngày 51 đến ngày 83, hiệu suất loại COD mới tăng từ 35% lên 87% đối với thí nghiệm cơ chất bổ sung là methanol. Sau đó từ ngày 86 đến ngày 100, hiệu suất loại COD của cột 1 (cơ chất là methanol) hiệu suất luôn ổn định ở 84 – 89,91% (xem Hình 8).

Đối với thí nghiệm cơ chất bổ sung là ethanol, quá trình thích nghi với nhiệt độ cao của sinh khối còn lâu hơn và khi vận hành ở nhiệt độ 45°C từ ngày 31 đến ngày 100, hiệu suất loại COD cao nhất đạt được là 83% (xem Hình 9).

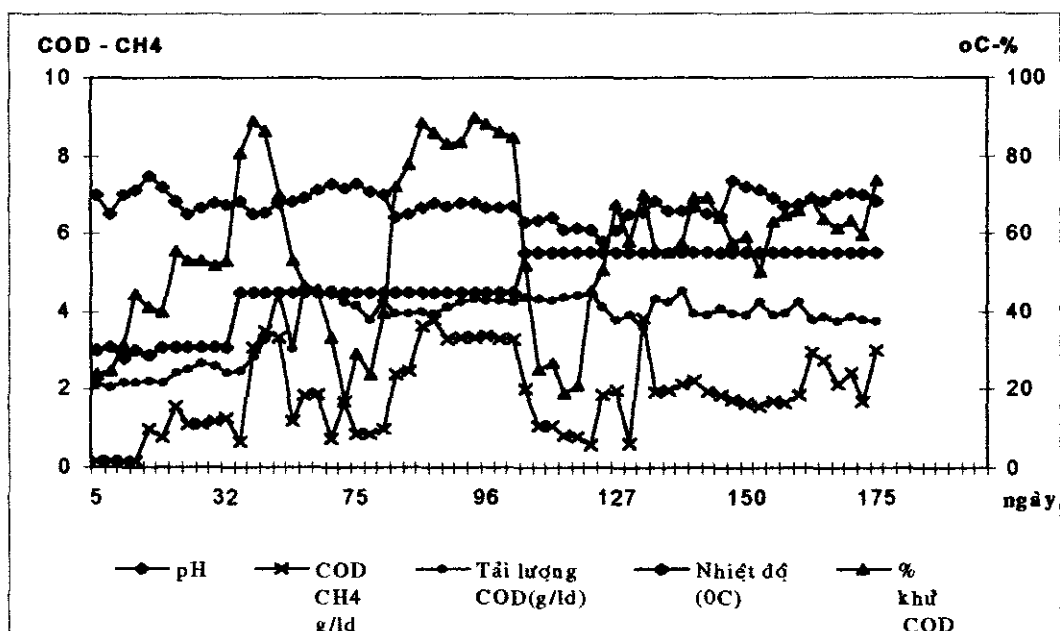


Hình 8. Quá trình tạo sinh khối hiếu nhiệt đối với thí nghiệm cơ chất bổ sung là Methanol

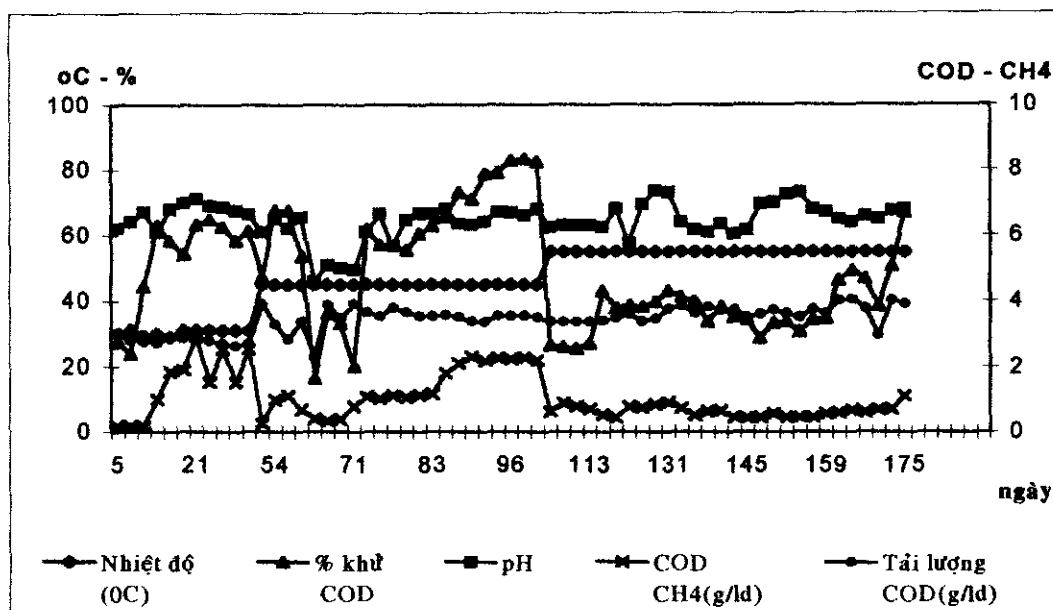


Hình 9. Quá trình tạo sinh khối hiếu nhiệt đối với thí nghiệm cơ chất bổ sung là Ethanol

Sản lượng metan ở cả hai thí nghiệm lúc đầu khi mới tăng nhiệt độ có giảm đi một cách rõ rệt nhưng khi đã thích nghi thì sản lượng metan phục hồi một cách nhanh chóng (xem Hình 10 và 11).



Hình 10. Sản lượng methane của thí nghiệm cơ chất bổ sung là Methanol



Hình 11: Sản lượng methane của thí nghiệm cơ chất bổ sung là Ethanol

Ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ từ 30°C lên nhiệt độ 45°C thì hiệu quả loại COD bắt đầu giảm một cách rõ rệt đồng thời kéo theo sản lượng methane cũng suy giảm. Thời gian để thích nghi với nhiệt độ 45°C trong khoảng hơn 30 ngày và hiệu suất loại COD ở cả hai cột thí nghiệm bắt đầu tăng trở lại.

Khi tăng nhiệt độ ở cả hai thí nghiệm từ 45°C lên 55°C từ ngày 102, hiệu suất loại COD ở cả hai thí nghiệm đồng loạt giảm xuống < 30% (xem Hình 8&9). Tuy nhiên, sau đó ở cột thí nghiệm 1 (cơ chất là methanol), hiệu suất loại COD nhanh chóng được phục hồi trở lại và dao động trong khoảng từ 50 – 69% từ ngày 123 – 165 (xem Hình 8). Còn ở thí nghiệm 2 (cơ chất bổ sung là ethanol), hiệu suất loại COD vẫn ở mức thấp < 45% mặc dù vận hành ở nhiệt độ 55°C trong khoảng 60 ngày từ ngày 102 – ngày 162 (xem Hình 9). Như vậy, thời gian thích nghi đối với nhiệt độ 55°C, được coi là khởi đầu của công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt, lâu hơn đáng kể và vai trò của các cơ chất bắt đầu thể hiện rõ.

5.3.2. Thử nghiệm xử lý nước thải nhuộm với sinh khối kỵ khí hiếu nhiệt và hậu xử lý bằng FBR

Nước thải nhuộm được xử lý bằng sinh khối kỵ khí thermophilic với nhiệt độ trong thiết bị UASB được kiểm soát ổn định ở 55°C, sau đó tiếp tục được xử lý trong thiết bị FBR trong khoảng 60 ngày liên tục, từ ngày 285 đến ngày 348. Hiệu quả loại COD trong suốt 20 ngày đầu, từ ngày 285 đến ngày 304, khá thấp, chỉ dao động trong khoảng từ 22 - 35%. Độ màu của nước thải có giảm nhưng ở mức rất ít. Có thể coi đây là thời gian thích nghi của sinh khối kỵ khí hiếu nhiệt, vốn được phát triển trên nền cơ chất metanol, là một hợp chất hữu cơ rất dễ phân hủy sinh học, với nước

thải chứa các loại hoá chất nhuộm khó phân hủy sinh học, lại có thể có độc tính sinh học ở mức độ nhất định.

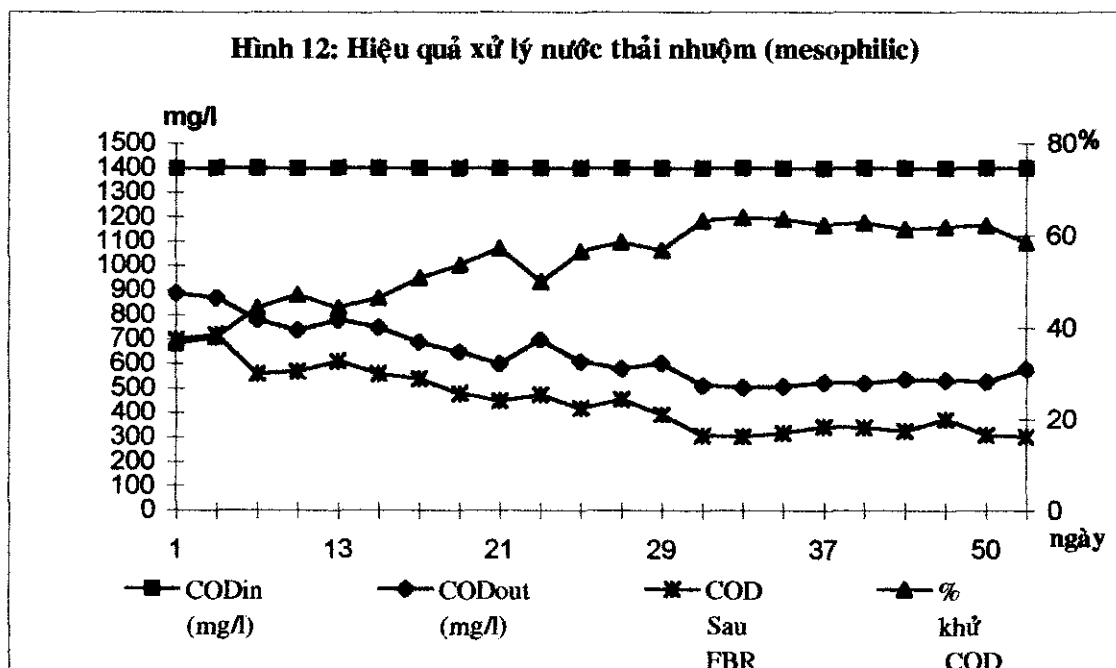
Từ ngày thứ 21, quá trình phân huỷ hữu cơ bắt đầu được cải thiện rõ rệt. Hiệu quả loại COD tăng dần từ ~ 39 % vào ngày thứ 31 (316) đến 82 % vào ngày 63 của thí nghiệm xử lý nước thải nhuộm (ngày 348 của toàn bộ thí nghiệm). Trong giai đoạn này, mặc dù hiệu quả xử lý của FBR chưa cao, cũng chỉ đạt tối đa ~ 57 % ở những ngày cuối, nhưng quá trình khử màu xảy ra rất khả quan. Trong 2 tuần cuối, độ màu sau khi qua UASB giảm mạnh, từ 200 đơn vị Pt – Co xuống còn 70, và giảm đều chỉ còn 22 đơn vị Pt – Co, nước thải sau khi xử lý bằng UASB (Thermophilic và hậu xử lý bằng FBR, đã đạt được tiêu chuẩn thải loại B và không còn màu, thuần túy chỉ bằng các giải pháp sinh học. Quá trình này đạt được với tải trọng hữu cơ thể tích (VOL) ~1.6 gCOD/l.ngày và thời gian lưu thủy lực (HRT) khá ngắn, chỉ khoảng 10h.

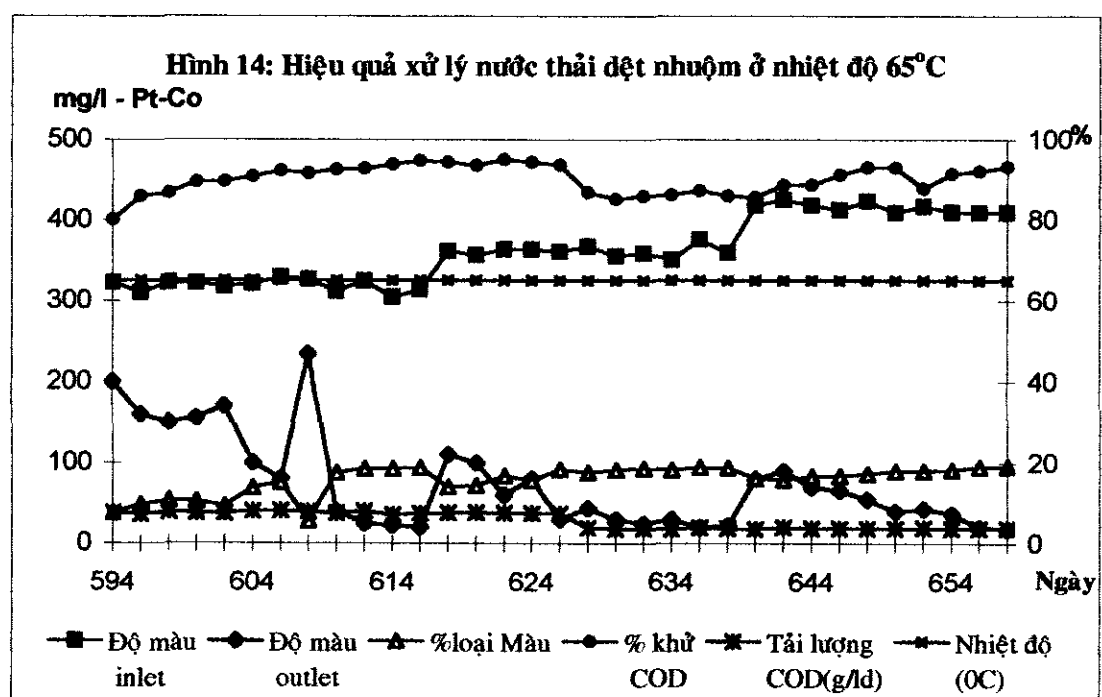
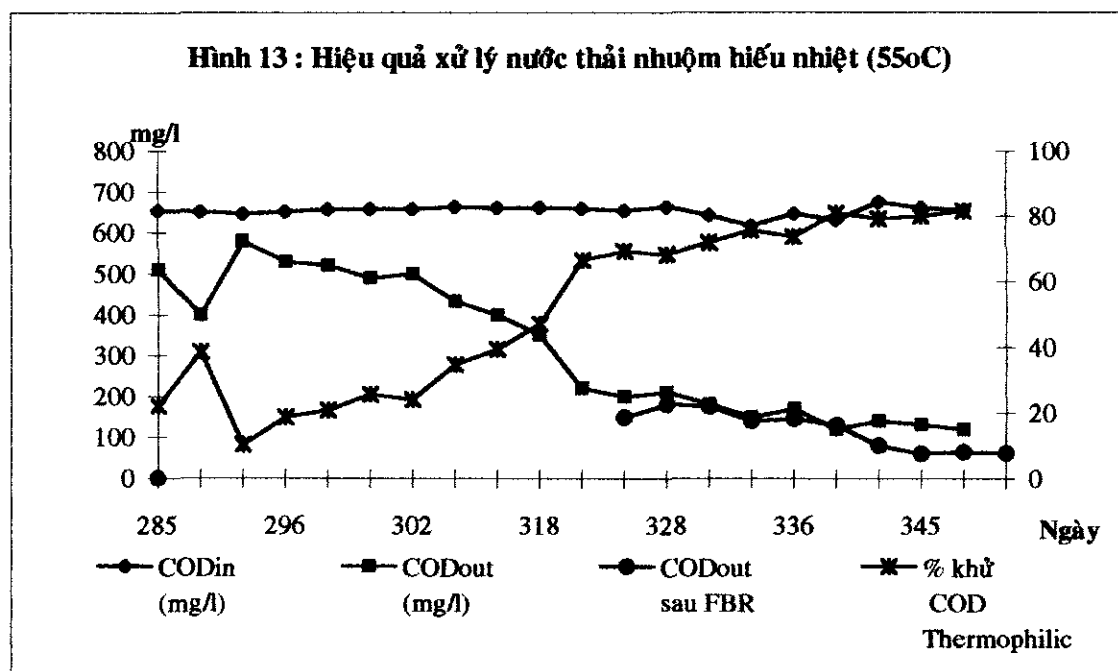
Kết quả chi tiết được trình bày trong Bảng 8, Hình 12&13 và ảnh 6 (phụ lục) dưới đây.

Bảng 8q Xử lý nước thải nhuộm bằng UASB và FBR ở điều kiện nhiệt độ cao (thermophilic) - 5^oC

Ngày	pH	COD _{in} (mg/l)	COD _{out} (mg/l)	Tải lượng gCOD/L.ngày	% khử COD sau FBR	COD _{out} sau FBR	% khử COD sau FBR	Độ màu- in Pt-Co/L	Độ màu- out Pt-Co/L	HRT (h)
285	7.1	655	510	1.45	22.1					10.9
288	7.2	652	400	1.44	38.7					10.9
292	7.15	647	580	1.46	10.3					10.7
296	7.2	652	530	1.46	18.7					10.8
298	7.25	657	520	1.49	20.9					10.6
300	7.05	659	490	1.51	25.6					10.6
302	7.1	659	500	1.5	24.1					10.6
304	7.3	664	433	1.52	34.8					10.6
316	7.1	661	400	1.51	39.5					10.6
318	7.4	663	350	1.53	47.2					10.5
321	7.25	660	220	1.52	66.7	150	31.9			10.5
324	7.1	655	200	1.53	69.5	180	10			10.4
328	7.3	663	210	1.55	68.4	175	16.7			10.3
330	7.35	643	180	1.68	72	140	22.3			9.3
333	7.15	617	150	1.49	75.7	146	2.7	200	70	10
336	7.05	647	170	1.8	73.7	130	23.6	200	65	8.7
339	7.2	631	120	1.67	81	80	33.4	200	42	9.2
342	6.95	675	140	1.56	79.3	60	57.2	200	45	10.5
345	6.9	661	132	1.51	80.1	65	50.8	200	32	10.6
348	7.2	657	120	1.59	81.8	62	48.4	200	22	10

Nguồn: Phân viện Nhiệt đới - Môi trường Quân sự, 3/2003





Từ ngày 596 cột thí nghiệm 2 sau khi nâng nhiệt độ lên 65°C trong thời gian khá lâu và hiệu suất loại COD của thiết bị luôn đạt ở mức cao > 90% và luôn ổn định trong thời gian dài với tải lượng lúc này đạt được là 7,6 – 8,0 kgCOD/l.ngày. Lúc này nước thải dệt nhuộm được lấy trực tiếp ở khâu nhuộm vải của công ty dệt Thắng Lợi và đưa vào thiết bị. Nước thải sau khi lấy từ nhà máy trước khi đưa vào mô hình thiết bị được bổ sung thêm metanol để COD đạt ở mức 6000mg/l. Từ ngày 598 lúc đầu hiệu suất loại COD có giảm nhẹ từ 92% xuống còn 80% nhưng sau đó thì tăng trở lại đến ngày 610 hiệu suất loại COD là 93% tải lượng đạt được lúc này là ~ 8kgCOD/l.ngày. Hiệu quả loại màu lúc đầu rất thấp khoảng 40% nhưng đến ngày 614 thì đã tăng một cách đáng kể lúc này vào khoảng ~ 93%. Từ ngày 620 thiết bị được đưa nước thải có độ màu lớn hơn vào khoảng 700 Pt – Co, nhưng hiệu suất loại màu cũng như loại COD của thiết bị luôn đạt ở mức cao, hiệu suất loại COD luôn > 94%, loại màu ~ 95%. Đến ngày 640 thì nước thải đưa vào thiết bị có độ màu vào khoảng 800 đơn vị Pt – Co và quá trình phân hủy màu của thiết bị vẫn đạt ở mức cao lúc này nước thải đầu ra sau khi xử lý bằng UASB (thermophilic) chỉ còn 18 đơn vị Pt – Co (xem Hình 14). Kết quả chi tiết được trình bày trong bảng phụ lục kết quả theo dõi thí nghiệm.

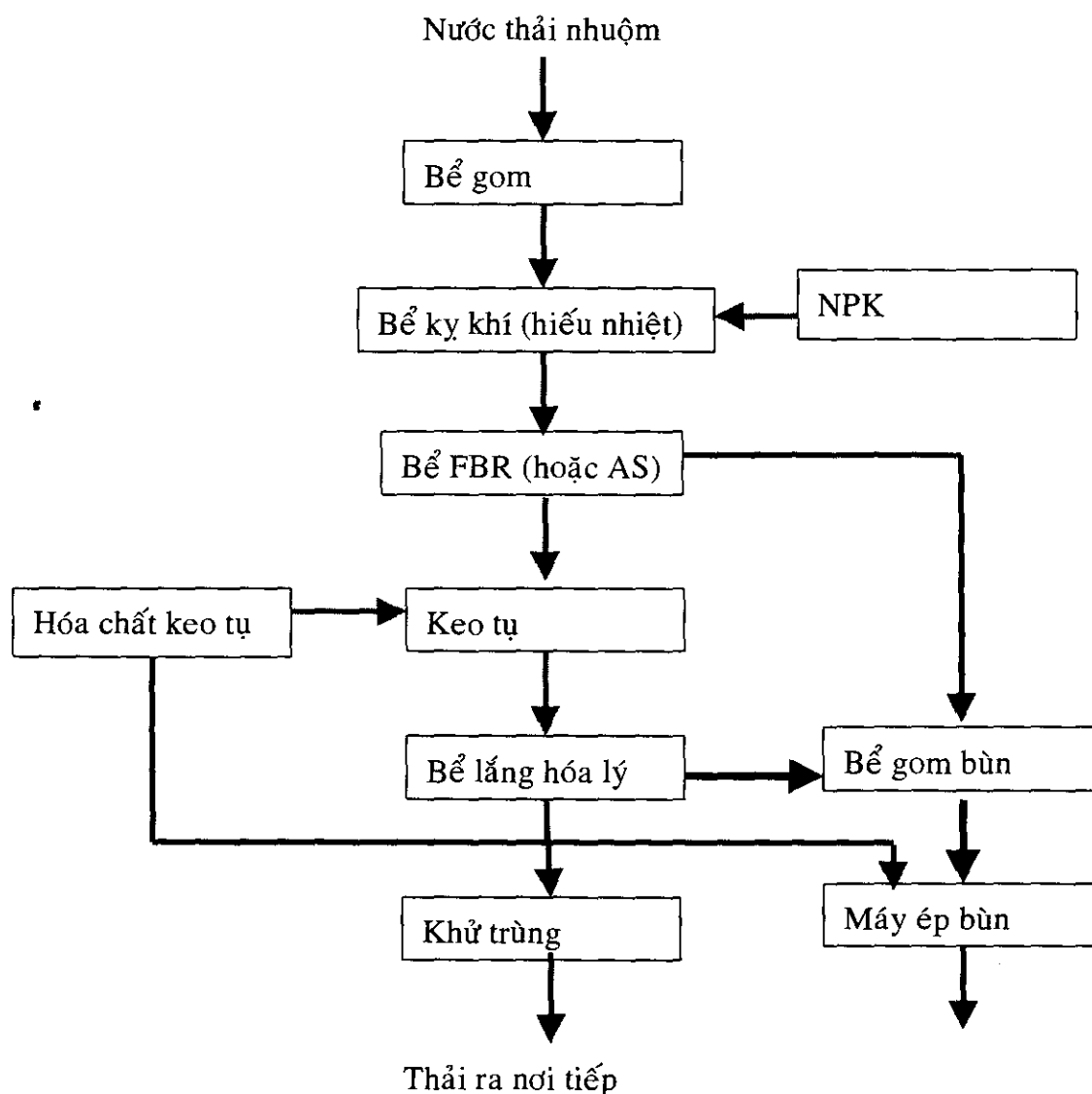
Bảng 8bLoại COD kết hợp khử màu bằng công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt tại 65°C

Chú thích: Nước thải phân xưởng nhuộm lấy từ Công ty X28

Ngày	pH	COD in	COD out	VOL gCOD/L.ngày	% loại COD	Màu (in)	Màu (out)	% loại màu	HRT (h)
616	7.15	2950	180	7.04	93.9	305	22	92.8	10.1
618	7.05	3040	160	7.47	94.8	314	20	93.7	9.8
620	6.95	3110	175	7.53	94.4	362	110	69.6	9.9
622	7.15	3060	195	7.7	93.7	357	100	72	9.6
624	7.45	3130	156	7.62	95.1	365	60	83.6	9.9
626	7.3	3120	175	7.38	94.4	364	80	78.1	10.2
628	7.25	3100	195	7.49	93.8	362	30	91.7	10
630	6.95	1580	205	3.92	87.1	368	44	88.1	9.7
632	6.85	1530	225	3.71	85.3	356	30	91.6	9.9
634	7.1	1540	215	3.81	86.1	359	25	93.1	9.8
636	6.9	1510	206	3.52	86.3	351	30	91.5	10.3
638	6.7	1620	204	3.93	87.4	377	20	94.7	9.9
640	7.25	1550	215	3.73	86.1	360	22	93.9	10
642	7.35	1580	225	3.71	85.7	419	80	80.9	10.2
644	7.25	1600	180	4.01	88.8	426	90	78.9	9.6
646	7.3	1570	175	3.84	88.9	419	70	83.3	9.9
648	6.95	1550	135	3.74	91.3	413	66	84.1	10
650	7.15	1590	110	3.83	93.1	424	55	87.1	10
652	6.95	1540	106	3.76	93.1	410	40	90.3	9.9
654	7.25	1570	190	3.85	87.9	418	43	89.7	9.8
656	7.35	1540	130	3.78	91.6	410	37	91	9.8
658	7.15	1540	120	3.76	92.2	410	20	95.2	9.9
660	7.25	1540	105	3.8	93.2	411	18	95.7	9.8

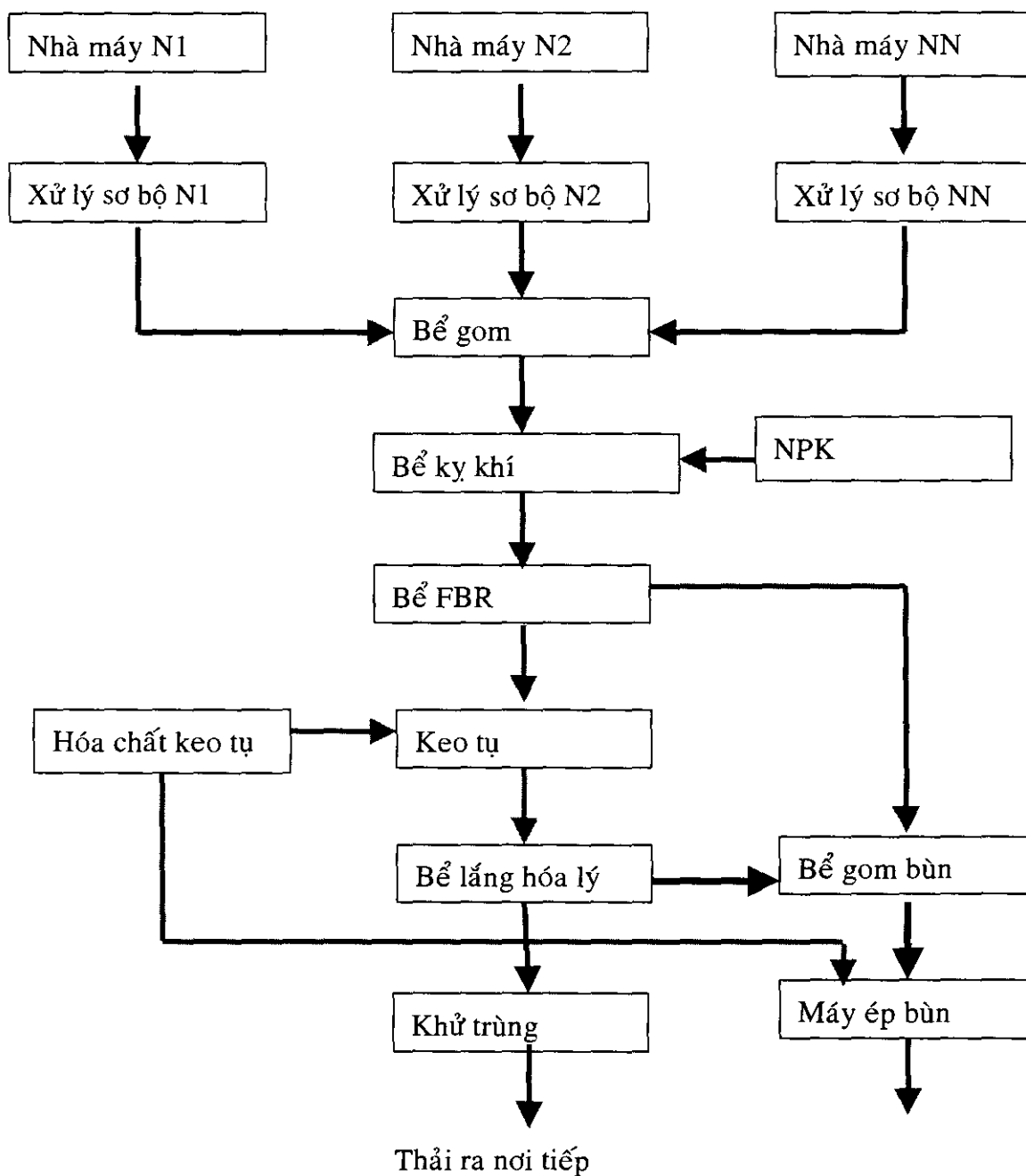
6. ĐỀ XUẤT QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Như đã phân tích ở mục 2.3., sơ đồ quy trình công nghệ truyền thống có hiệu quả xử lý COD và màu tương đối thấp, nhưng lại đòi hỏi nhiều năng lượng và mặt bằng. Từ kết quả nghiên cứu của đề tài, có thể đề xuất một quy trình công nghệ mới, dựa trên nền tảng áp dụng công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt, như được trình bày dưới đây.



Hình 15: Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải nhuộm áp dụng công nghệ sinh học kỵ khí hiếu nhiệt

Sơ đồ công nghệ sinh học kỵ khí này đã được áp dụng ở KCN Mỹ Phước – Bình Dương, để xử lý nước thải nhuộm cùng với nước thải một số ngành công nghiệp khác, cũng như nước thải sinh hoạt của công nhân các nhà máy, với công suất thiết kế 4000 m³/ngày đêm, như trình bày dưới đây:



Hình 16: Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải nhuộm áp dụng công nghệ sinh học kỵ khí

Do các nguồn thải có đặc trưng khác nhau, hơn nữa đều đã được xử lý đạt loại B, TCVN 5945, 1995 trước khi xả vào hệ thống xử lý nước thải tập trung, nên nhiệt độ nước thải không cao. Tuy thực hiện ở chế độ mesophilic, công đoạn kỵ khí cũng đã thể hiện hiệu quả cao trong việc chuyển hóa các hợp chất màu rất bền sang dạng

màu tối, nhưng dễ phân hủy sinh học hơn rất nhiều. Như được trình bày trong bảng dưới đây.

**Bảng 9. Kết quả xử lý nước thải nhuộm và hỗn hợp các nguồn khác
Nhà máy XLNT tập trung KCN Mỹ Phước (thời gian chạy chế độ)**

Sáng	Ngày Chiều	Chỉ tiêu	Đơn vị	Mẫu phân tích				
				M1	M2	M3	M4	M5
	15/09/04	pH		7.02	7.12	7.04	7.1	
		DO	mg/l	0.57	0.48	4.8	6.59	
		COD	mg/l	165			65	15
		SS	mg/l	29	26	12	7	6
		Màu	Co-Pt	824	816	469	363	27
16/09/04		pH		6.88	7.09	7.01	7.08	
		DO	mg/l	1.25	0.64	5.77	5.7	
		COD	mg/l	112			85	36
		SS	mg/l	30	15	2	4	6
		Màu	Co-Pt	466	782	444	435	165
17/09/04		pH		6.78	6.98	6.93	6.9	6.9
		DO	mg/l	2.61	1.1	3.94	4.33	4.98
		COD	mg/l	168			88	34
		SS	mg/l	22	21	6	16	6
		Màu	Co-Pt	602	790	405	372	116

Nguồn: Phân viện Nhiệt đới - Môi trường Quân sự, 9/2004

Chú thích

- M1 - mẫu số 1: Đầu vào tại bể gom nước thải
- M2 - mẫu số 2: Sau bể điều hòa kỵ khí
- M3 - mẫu số 3: Sau bể sinh học hiếu khí
- M4 - mẫu số 4: Lấy tại bể lắng hóa lý
- M5 - mẫu số 5: Lấy sau bể hoá lý

7. KẾT LUẬN

7.1. Nước thải nhuộm

- Các nhà máy dệt nhuộm của quân đội và ngoài nhà nước đều sử dụng nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau, không có trường hợp chỉ sử dụng duy nhất một loại thuốc nhuộm nói chung hay thuốc nhuộm gốc nitroso nói riêng.
- Ngoài ra, nước thải dệt nhuộm còn chứa rất nhiều loại hoá chất khác như các hóa chất cầm màu, hãm màu: CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3]$, các phụ gia để tăng độ bám dính, tăng độ khuyếch tán của màu, tạo ái lực giữa xơ, sợi và các phân tử màu...; các hóa chất khác như axit, bao gồm cả vô cơ lẫn hữu cơ: HCl , HCOOH , CH_3COOH ; các loại muối vô cơ như: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , NaCl ; xút và các chất oxi hóa như H_2O_2 , NaOH ; hồ (tinh bột) và các chất tẩy rửa...
- Vì vậy, việc chỉ nghiên cứu công nghệ nước thải chứa các loại thuốc nhuộm gốc nitroso vừa rất khó thực hiện với mẫu nước thải thực sự, vừa làm cho đề tài khó áp dụng thực tế. Ban chủ nhiệm đề tài đã điều chỉnh nội dung nghiên cứu của đề tài nhánh thành: *“Nghiên cứu ứng dụng công nghệ sinh học để xử lý nước thải chứa các loại thuốc nhuộm”*.

7.2. Xử lý bằng công nghệ sinh học kỵ khí mesophilic

- Có khả năng loại COD
- Khả năng loại màu hỗn hợp trực tiếp chưa cao, nhưng có khả năng chuyển hóa các hợp chất màu rất bền sang dạng màu tối, nhưng dễ phân hủy sinh học hơn rất nhiều.

7.3. Xử lý bằng công nghệ sinh học kỵ khí thermophilic

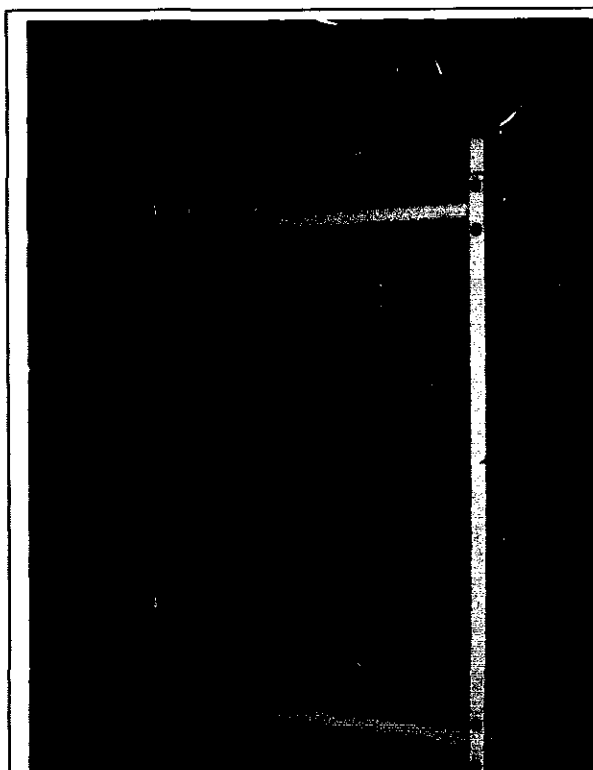
- Khả năng loại COD khá cao, đạt trên 90%
- Khả năng loại màu hỗn hợp trực tiếp rất khả quan
- Khi kết hợp với FBR có thể xử lý nước thải nhuộm đạt tiêu chuẩn môi trường TCVN 6980 6984, 2000
- Khả năng áp dụng thực tế rất cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

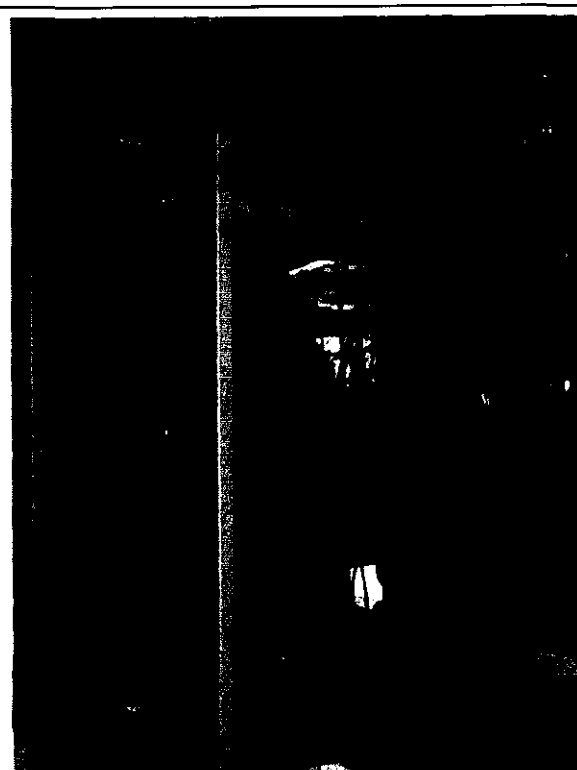
1. R.Norris Shreve, 1967. *Chemical Process Industries*. McGraw-Hill Inc.
2. Cao Hữu Trượng – Đinh Tuyết Mai, 1986. *Đại cương công nghệ hóa học vật liệu dệt*. Trường Đại học Bách khoa Hà nội – Bộ môn công nghệ và thiết bị dệt.
3. Lesley J.Snowden-Swan, Battelle Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington. *Pollution Prevention in the Textile Industries*.
4. George Tchobanogious, Franklin L.Burton, 1991. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. McGraw-Hill International Editions. ISBN 0-07-100824-1.
5. A.Rozzi, F.Malpei, L.Bonomo and R.Bianchi, 1999. *Textile wastewater reuse in Northern Italy (Como)*. Wat. Sci. Tech. Vol. 39, No.5, pp:121-128.
6. UNIDO, 7/1995. *Sub/Sectorial Reviews for the NCPCs: Industrial pollution and cleaner technologies chapter on : The textile Industry*.
7. Ministry of Environment and Forests, Government of India, New Delhi. *Waste Minimisation Manual : Textile Processing*. Environmant Division.
8. Andrew J.Poole, Ralf Cord-Ruwisch and F.William Jones. *Biological treatment of chemically flocculated agro-industrial waste from the wool scouring industry by an aerobic process without sludge recycle*. Water Environment Research, accepted september 1998, Vol. 33, No.9, pp:1981-1988. Published by Elservier Science Ltd. PII: S0043-1354(98)00391-1.
9. Alphenaar A (1994) Anaerobic granular sludge. *PhD. thesis. Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands*,
10. Hulshoff Pol LW (1989) The phenomenon of granulation of anaerobic sludge. *PhD. thesis. Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands*,
11. Lettinga G, Hobma SW. Hulshoff Pol LW, de Zeeuw WJ, de Jong P, Grin P, Roersma R (1983) Design, operation and economy of anaerobic treatment. *Wat. Sci. Technol.* 15: 177-196.
12. Malina JF, Pohland FG (1992) Design of anaerobic processes for the treatment of industrial and municipal wastes. *Technomic, Pensylvania, USA*.
13. Speece RE (1983) Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 9, 1983.
14. Speece RE (1996) Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewater Treatment. *Archae Press, Nashville, USA*.
15. T. Madsen, H.B.Boyd et al (2001) Environmental and Health Assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. *Report, Env.Project N615, Danish EPA, Danmark*.
16. Van Lier J.B. 1995 Thermophilic Anaerobic Wastewater Treatment; Temperature Aspects and Process Stability, PhD Thesis, *Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands*,
17. Weijma J. (2000) Methanol as electron donor for thermophilic biological sulfate and sulfite reduction, PhD Thesis, *Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands*,

18. Van Lier, J.B., K.C.F. Grolle, A.J.M. Stains, E. Conway de Macario and G. Lettinga (1992). Start-up of a thermophilic Upflow Anaerobic Sludge Bed (UASB) reactor with mesophilic granular sludge. *Appl. Microbiol. and Biotechnol.*, 37: 130-135.
19. Macario, A.J.L., F.A. Visser, J.B. van Lier and E. Conway de Macario (1991). Topography of methanogenic subpopulations in a microbial consortium adapting to thermophilic conditions. *J. Gen. Microbiol.*, 137: 2179-2189
20. Van Lier, J.B., J. Hulsbeek, A.J.M., Stams and G. Lettinga (1993). Temperature susceptibility of thermophilic methanogenic sludge: implications for reactor start-up and operation. *Bioresource Technology*, 43: 227-235.
21. Van Lier, J.B., J.L. Sanz Martin and G. Lettinga (1995). Effect of temperature on the anaerobic thermophilic conversion of volatile fatty acids by dispersed and granular sludge. *Water Research*, Vol. 29, no 12.
22. Van Lier, J.B., K.C.F. Grolle, C.T.M.J. Frijters, A.J.M. Stams and G. Lettinga (1993). Effects of acetate, propionate and butyrate on the thermophilic anaerobic degradation of propionate in methanogenic sludge and defined cultures. *Appl. and Environ. Microbiol.*, 57: 1003-1011.
23. Van Lier, J.B., F. Boersma, M.M.W.H. Debets, and G. Lettinga (1994). High Rate thermophilic anaerobic wastewater treatment in compartmentalized upflow reactors. *Wat. Sci. Technol.*, 30-12: 251-261.
24. Tan N. (2001) Integrated and sequential naerobic/aerobic biodegradation of azo dyes, PhD Thesis, *Wageningen Agricultural University. Wageningen, The Netherlands*,
25. Trần Minh Chí, Lê Quang Hân, Nguyễn Tất Thắng (2000). Nghiên cứu áp dụng công nghệ xử lý nước thải sản xuất Nitroglycerine bằng phương pháp sinh học kỵ khí UASB, *Hội thảo KHCNMT khu vực phía Nam, TP. Hồ Chí Minh 2000*.
26. Trần Minh Chí, J.Weijma (2000). Cạnh tranh giữa AB, MB và SRB với cơ chất metanol trong điều kiện nhiệt độ thường I. Khảo sát trong thiết bị kỵ khí cao tải, *Hội thảo KHCNMT khu vực phía Nam, TP. Hồ Chí Minh 2000*.
27. Trần Minh Chí, J.Weijma (2000). Cạnh tranh giữa AB, MB và SRB với cơ chất Metanol trong điều kiện nhiệt độ thường II. Con đường chuyển hóa metanol thành Metan và Sulfur và các tham số động học, *Hội thảo KHCNMT khu vực phía Nam, TP. Hồ Chí Minh 2000*.

PHỤ LỤC



Ảnh 1: Mô hình UASB



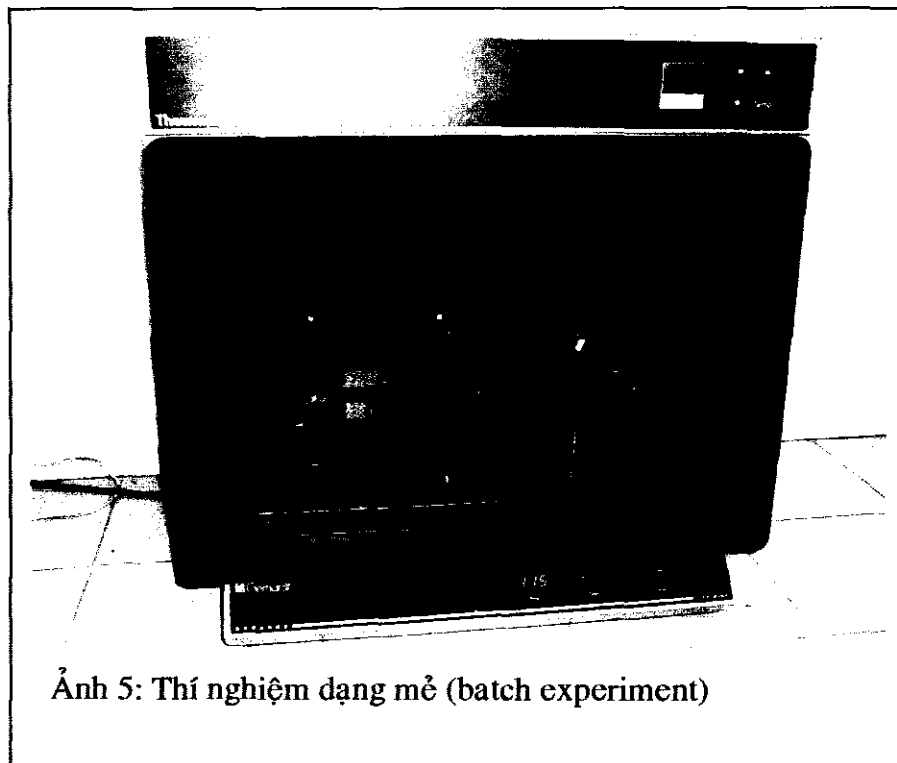
Ảnh 2: Mô hình UASB

Ảnh 3: Lắp đặt mô hình FBR





Ảnh 4: Phân tích mẫu trên máy sắc ký khí



Ảnh 5: Thí nghiệm dạng mẻ (batch experiment)



Ảnh 6: từ phải qua trái:

- Nước thải nhuộm trước khi xử lý
- Nước thải nhuộm sau khi qua UASB mesophilic (30°C)
- Nước thải nhuộm sau khi qua UASB thermophilic (55°C)

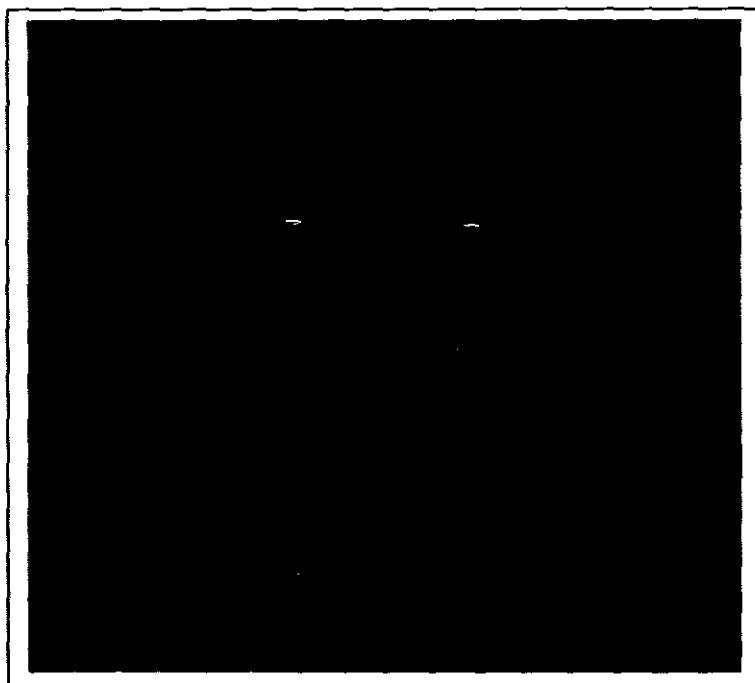
**Một số hình ảnh minh họa quá trình khử màu khi mô hình vận hành
với nước thải dệt nhuộm lấy từ Nhà Máy Dệt Thắng Lợi**



Nước thải dệt nhuộm trước và sau khi xử lý UASB – Hiệu nhiệt ở nhiệt độ 55°C



**Nước thải dệt nhuộm trước và sau khi xử lý UASB – Hiệu nhiệt
Và kết hợp FBR ở nhiệt độ 55°C**



Nước thải dệt nhuộm sau và trước khi xử lý UASB – Hiếu nhiệt ở nhiệt độ 65°C



**Nước thải dệt nhuộm trước và sau khi xử lý UASB
ở nhiệt độ 65°C kết hợp với FBR**