

ỨNG DỤNG HỆ THỐNG XỬ LÝ KỶ KHÍ TỐC ĐỘ CAO (EGSB) TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

NCS Tôn Thất Lăng-Trường Cán bộ Khí tượng Thủy văn tp. Hồ Chí Minh

Tóm tắt. Mô hình EGSB lần đầu tiên được sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Mô hình được hoạt động với nước thải tổng hợp, thuốc nhuộm, và sử dụng bùn hạt làm sinh khối. Nồng độ thuốc nhuộm thay đổi từ 10 đến 100 mg/l, thời gian lưu nước khá ngắn, từ 1,2 đến 1,6 giờ, nhưng hiệu suất xử lý luôn ổn định và đạt trị số khá cao: hiệu suất loại bỏ COD là 95%, loại bỏ thuốc nhuộm là 90% và lượng khí metan sinh ra khá cao: từ 70-80%. Đây là một mô hình xử lý mới, có nhiều triển vọng áp dụng tại nước ta.

1. Đặt vấn đề

Trong quá trình sản xuất, những nhà máy dệt nhuộm sử dụng một lượng lớn thuốc nhuộm và các hoá chất khác như axit, bazơ, muối, chất tẩy rửa, tinh bột, chất oxy hóa v.v.... Phần lớn những hóa chất này không được giữ lại trong thành phẩm mà xả ra ở dòng thải. Với độ màu cao cùng nhiều chất hoá học, dòng thải từ công nghiệp dệt nhuộm làm thay đổi màu sắc của nguồn nước tiếp nhận, làm mất mỹ quan và sinh ra nhiều tác hại cho môi trường.

Có nhiều phương thức mà dòng thải với độ màu cao sẽ gây nên ô nhiễm môi trường. Sự hiện diện của thuốc nhuộm trong dòng thải làm giảm sự khuếch tán của ánh sáng mặt trời trong nước và gây ra nhiều độc hại đối với sinh vật (Tratnyek và ctv., 1994). Loại thuốc nhuộm có độc tính cao nhất là thuốc nhuộm azo. Trong môi trường kỵ khí, thuốc nhuộm azo bị khử, tạo ra những amin vòng thơm, đây là những chất độc hại, gây biến dị và ung thư cho người và động vật (Chung và Stevens, 1993).

Do đó, xử lý nước thải dệt nhuộm không chỉ chú ý đến việc giảm thiểu những thông số đặc trưng cho ô nhiễm hữu cơ (như nhu cầu oxy hóa học (COD), nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) v.v.), mà còn phải chú ý làm giảm lượng thuốc nhuộm có trong nước thải.

Nói chung, nước thải dệt nhuộm có thể xử lý bằng hai phương pháp:

(1) Bằng phương pháp hoá học và hoá lý như keo tụ, oxy hoá, hấp phụ, trao đổi ion, màng...[1, 8, 18].

(2) Bằng phương pháp sinh học như bùn hoạt tính, như hệ thống kỵ khí với dòng thải đi từ dưới lên qua một lớp bùn- (Upflow Anaerobic Sludge Blanket- UASB [1]. Trong quá trình xử lý hiếu khí cổ điển, thuốc nhuộm azo không bị phân hủy [21], (Shaul và ctv., 1991). Mặt khác, nối azo dễ dàng bị phân hủy trong điều kiện kỵ khí [4], với bùn đã ổn định [7], bùn hạt [9, 24] và bùn lắng (Weber, 1991). Sản phẩm của sự khử thuốc nhuộm azo là những amin vòng thơm. Hầu hết những amin vòng thơm không phân hủy trong điều kiện kỵ khí [5]. Tuy nhiên, những amin vòng thơm này dễ dàng phân hủy hiếu khí [4], (Loidl và ctv., 1990, Konopka, 1993).

Để xây dựng một hệ thống xử lý nước thải dệt nhuộm với hiệu suất cao, ổn định và giá thành hạ, hệ thống xử lý kỵ khí có nhiều ưu điểm, đặc biệt là hệ thống xử lý kỵ khí tốc độ cao. Nhiều năm qua những ưu điểm và khuyết điểm của hệ thống xử lý kỵ khí tốc độ cao sử dụng lớp bùn hạt mở rộng (Expended Granular Sludge Bed-EGSB) đã được nghiên cứu. Với việc bơm trở lại một phần dòng ra, tốc độ dòng lên của hệ thống có thể đạt đến 5 đến 6 m/h, cao hơn nhiều so với dòng lên từ 0,5 đến 1,5 m/h thường được áp dụng cho hệ thống UASB (De Man, A.W. A. và ctv., 1988). Sự thay đổi này đem lại sự tiếp xúc tốt hơn giữa nước thải và quần thể vi sinh vật chứa

trong lớp bùn hạt và làm các chất hữu cơ có thể thấm sâu vào lớp bùn hạt. Tuy nhiên, vì bùn hạt có thể bị phá vỡ do dòng lên với tốc độ cao, bùn có thể trôi ra từ hệ thống, đây có thể xem là khuyết điểm của hệ thống.

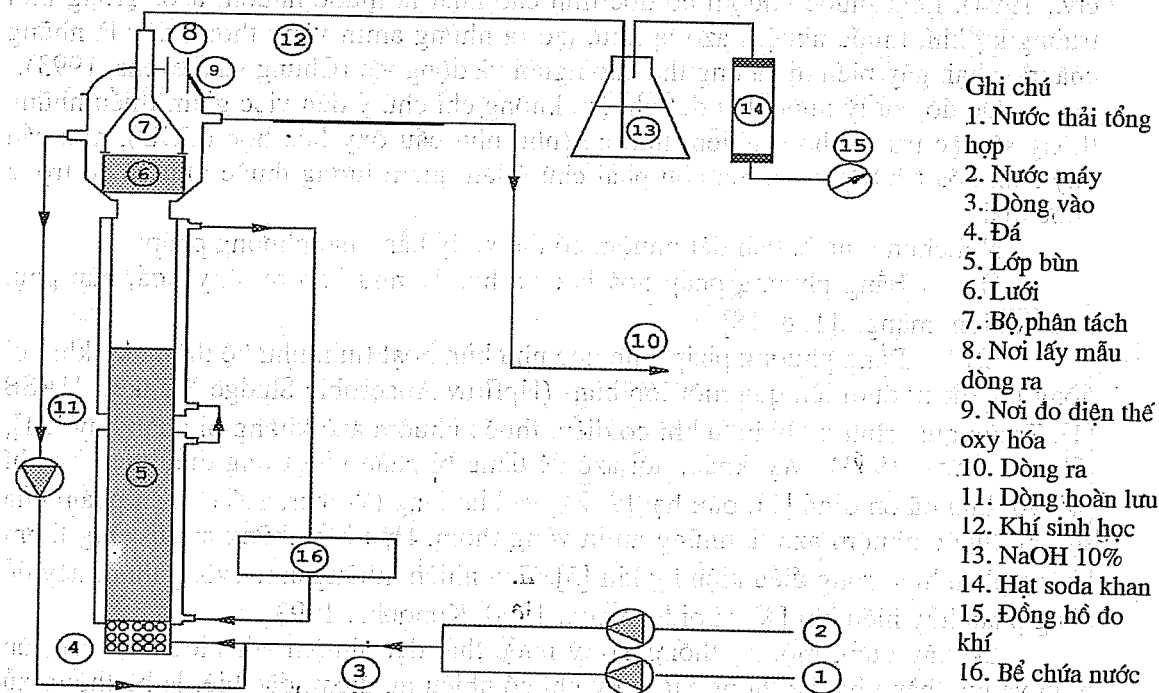
Hiện nay, hệ thống xử lý kỵ khí tốc độ cao là một hệ thống mới, chưa có nhiều nghiên cứu, nên rất ít thông tin để đánh giá khả năng của hệ thống này trong xử lý nước thải dệt nhuộm. Vì thế, thí nghiệm được tiến hành dựa trên mô hình EGSB để đánh giá khả năng xử lý của hệ thống này đối với nước thải dệt nhuộm tổng hợp. Thuốc nhuộm azo màu đỏ cùng với axit béo bay hơi được sử dụng để làm chất nền (substrate) trong thí nghiệm. Sự phân hủy màu được đánh giá dưới những điều kiện khác nhau, như thay đổi nồng độ chất nền, thay đổi tải trọng hữu cơ và tải trọng thủy lực. Nhiều hóa chất đóng vai trò chất xúc tác làm tăng quá trình phân hủy màu cũng được sử dụng với những nồng độ khác nhau.

2. Phương pháp thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm Môi trường của Khoa Công nghệ Môi trường, trường Đại học Wageningen, Hà Lan.

Mô hình sử dụng bùn hạt thu được từ nhà máy xử lý nước thải dệt nhuộm sử dụng hệ thống UASB. Tổng lượng bùn hạt thêm vào mô hình lúc mô hình bắt đầu hoạt động vào khoảng 15g VSS/L cho mỗi mô hình. Bùn hạt được chọn lựa qua một hệ thống nước rửa ngược để loại bỏ những hạt nhỏ và được lưu trữ ở nhiệt độ 4°C trước khi sử dụng.

Mô hình



Hình 1. Sơ đồ mô hình EGSB sử dụng trong thí nghiệm

Thí nghiệm sử dụng mô hình EGSB bằng thủy tinh đường kính 0,05m, thể tích 4,3l (Hình 1). Đầu trên của mô hình gắn với một màng lọc (đường kính lỗ mở 1mm)

đặt dưới thiết bị phân tách rắn- lỏng- khí. Nhiệt độ nước có thể điều chỉnh bởi hai hệ thống điều nhiệt (Fryka-Kaltetechnik, Germany và Rheinische Geraetebau GmbH, Switzerland) và một cái bơm (bơm Iwaki MD-15R-220N, Tokyo, Japan) nối tiếp với mô hình gồm hai vách ngăn. Nhiệt độ ở lớp bùn được đo bởi một nhiệt kế (TES 1320 type-K, Taiwan). Lượng khí mêtan tạo ra được đo bởi đồng hồ đo khí (Meterfariet, Dordrecht, The Netherlands) sau khi luồng khí được dẫn qua dung dịch NaOH (10% khối lượng) và một cột soda khan dạng hạt (Merck, Darmstadt, Germany). Dòng vào có thể điều chỉnh bởi một bơm định lượng (Watson Marlow 501 U, Falmouth, Cornwall, UK) cung cấp nước máy ở nhiệt độ 30-31°C, hoà trộn với nước thải tổng hợp được cung cấp bởi một bơm định lượng khác (Gilson-Minipuls 3, Villiers-Le-Bel, France). Đầu ra của dòng thải được bơm trở lại bởi một bơm định lượng thứ ba (Watson Marlow 502 S, Falmouth, Cornwall, UK) để tăng tốc độ dòng lên và mở rộng cột bùn hạt. Nước máy, nước thải tổng hợp và đầu ra của dòng thải trộn lẫn với nhau tạo thành đầu vào của hệ thống.

Nước thải tổng hợp

Mô hình được cung cấp bởi nước thải tổng hợp đầu vào với giá trị 30,0g COD. l⁻¹. Chất nền là dung dịch hỗn hợp axit béo bay hơi (Volatile Fatty Acid- VFA) đã được trung hòa (pH = 6,5) bao gồm acetate; propionate và butyrate theo tỷ lệ 1: 1,5 :1,8, dựa trên COD. Nồng độ chất dinh dưỡng đầu vào là (g.l⁻¹): NH₄Cl, 7,5; MgSO₄.7H₂O, 1,5; NaH₂PO₄.2H₂O, 27,6; K₂HPO₄, 21,2; CaCl₂.2H₂O, 0,3; men, 0,5. Mỗi lít dung dịch đa lượng còn bổ sung những nguyên tố vi lượng với nồng độ (mg.l⁻¹): FeCl₂.4H₂O, 2000; H₃BO₃, 50; ZnCl₂, 50; CuCl₂.2H₂O, 30; MnCl₂.4H₂O, 500; (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, 50; AlCl₃.6H₂O, 90; NiCl₂.6H₂O, 92; Na₂SeO₃.5H₂O, 164; EDTA, 1000; resazurin, 200; HCl 36%, 1ml.l⁻¹. Các hoá chất sử dụng đều là những hoá chất phân tích được mua từ Merck (Darmstadt, Germany). Men được mua từ Unipath Ltd. (Basingstoke, Hampshire, UK), reazurin từ Fluka (Buchs, Switzerland), và khí dùng trong những thí nghiệm dạng mẻ (batch) được mua từ Hoekloos (Schiedam, The Netherlands).

Phương pháp phân tích

Bước sóng

Bước sóng cho khả năng hấp thu cực đại được xác định bằng cách cho quét dung dịch thuốc nhuộm với máy quang phổ kế (spectrophotometer), kết quả được bước sóng 509nm.

Độ hấp thụ và nồng độ thuốc nhuộm

Độ hấp thụ tại bước sóng 509 nm được đo bởi máy quang phổ kế Spectronic 60 (Milton Roy/Analytical Products Division, Ostende, Belgium) và máy quang phổ kế 100-QS (Hellma Benelux, The Hague, The Netherlands) 1-cm cuvette thạch anh. Độ hấp thụ trình bày trong báo cáo này là hiệu số giữa độ hấp thụ tổng cộng trừ cho độ hấp thụ của dung dịch nền (không chứa chất cần xác định). Tất cả mẫu được pha loãng sao cho độ hấp thụ nhỏ hơn 0,9 với 0,2M dung dịch đệm photphat (pH 7,0). Sau khi đo được độ hấp thụ sẽ suy ra được nồng độ thuốc nhuộm bằng phương pháp nội suy qua đồ thị quan hệ.

Axit béo bay hơi (Volatile fatty acids -VFA)

Để phân tích ethanol và VFA mẫu được ly tâm trong 5 phút tại 10.000 rpm trong máy ly tâm Biofuge A (Heraeus Sepatech, Osterode, FRG). Nồng độ ethanol và VFA được phân tích bởi sắc kế khí Hewlet Packard 5890 (GC) gắn với cột thủy tinh (2m*6mm*2mm). Cột này nhồi với Supelcoport (100-120 mesh) phủ với 10 %

Fluorad 431. Nhiệt độ của cột được giữ ở 70°C khi phân tích ethanol. Nhiệt độ của đầu bơm, lò và đầu cảm ứng (Flame Ionisation Detector- FID) để phân tích VFA lần lượt là 200, 130, và 280°C. Khí nitơ bão hòa với acid formic được sử dụng là khí mang với lưu lượng 40 ml.min⁻¹. Chiều dài đầu bơm là 1µm. Mẫu để phân tích VFA được pha loãng 2 lần với 3 % acid formic.

Thành phần khí sinh học (biogas)

Oxygen, carbonic, nitrogen, và methane ở đầu ra được đo bởi sắc kế khí GC 8000 Fisons. GC gắn với đầu dò TCD (thermal conductivity detector). Đầu dò, lò, và đầu bơm hoạt động ở nhiệt độ 100, 40, và 110°C, theo thứ tự đó. Helium là khí mang với lưu lượng 45 ml.min⁻¹. Sắc kế khí này gồm hai cột song song (độ chia cắt 1:1), 1 ống thép (1,2m* 2mm), lưới lọc phân tử (5 Å, 60- 80 mesh). Mẫu được lấy bởi một cây kim có khóa, được mua từ Dynatech Corp., Baton Rouge, La.

Khí hydrogen được phân tích bởi sắc kế khí Hewlett Packard 5890 GC sử dụng đầu dò TCD. Đầu dò, lò, và đầu bơm hoạt động tại nhiệt độ 110, 40, và 125°C, theo thứ tự đó. Khí Argon được sử dụng là khí mang với lưu lượng 20 ml.min⁻¹. Mẫu được lấy bởi ống kim Syrian (pressure-lock series A-2), được mua từ Dynatech Corp., Baton Rouge, La.

Chất rắn bay hơi, chất rắn lơ lửng (volatile and total suspended solids) và COD

Chất rắn bay hơi, chất rắn lơ lửng và COD được xác định theo phương pháp chuẩn (Standard methods, APHA, 1985).

3. Kết quả- Thảo luận

Khởi động (start-up) mô hình

Mô hình được khởi động ngay sau khi bùn hạt được đưa vào, với tải trọng hữu cơ (Organic Loading Rate- OLR) từ 15-20 g COD.l⁻¹.d⁻¹ và thời gian lưu (Hydraulic Retention Time - HRT) là 1,2 h. Từ lúc bắt đầu đến lúc kết thúc thí nghiệm, mô hình được giữ nhiệt độ ở 30°C. Để theo dõi hoạt động của mô hình, mẫu ở đầu vào và đầu ra của mô hình được lấy 3 lần một tuần, mỗi mẫu được phân tích lặp lại hai lần trên các thông số: nhiệt độ, pH, COD, và nồng độ thuốc nhuộm.

Hoạt động của mô hình

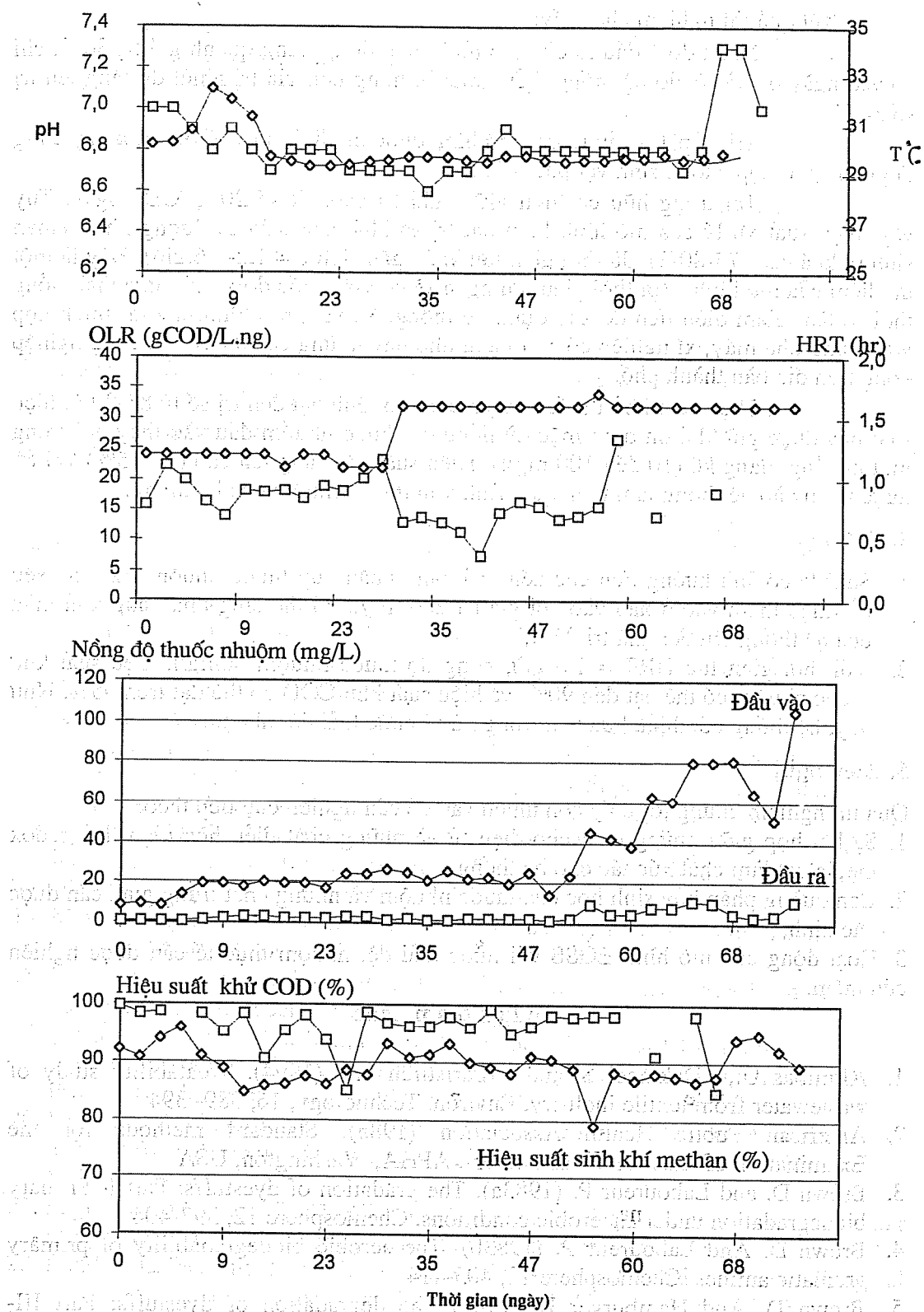
Trong thí nghiệm này hai thời kỳ có thể phân biệt, thời kỳ thứ nhất từ ngày 0 đến ngày 28 (cấp thuốc nhuộm cho mô hình, với thời gian lưu HRT = 1,2h) và thời kỳ thứ hai từ 29 đến 72 ngày (cấp thuốc nhuộm cho mô hình, thời gian lưu HRT = 1,6h). Từ ngày 64, S²⁻ được thêm vào mô hình với nồng độ 0,2g/l để tăng khả năng phân hủy thuốc nhuộm của mô hình. Tổng kết hoạt động của mô hình EGSB từ lúc bắt đầu đến lúc kết thúc thí nghiệm có thể được mô tả trong bảng 1 và biểu diễn trong hình 1.

Bảng 1. Hoạt động của mô hình EGSB

Thời gian (ngày)	T (°C)	TN (mg/l)	HRT (giờ)	OLR (g COD.l ⁻¹ .ngày ⁻¹)	Hiệu suất (%)		
					COD	CH ₄ -COD	TN
0-6	30	10	1,2	15,0-20,0	>95	75	90-95
7-28	30	20-25	1,2	15,0-20,0	>95	70-75	85-90
29-52	30	20-25	1,6	13,0-15,0	>95	75-80	88-90
53-63	30	40-60	1,6	14,0-15,0	>95	70-80	86-88
64-72 *	30	60-100	1,6	15,0-20,0	>95	60-70	90-95

(*) Bắt đầu thêm S²⁻

TN: thuốc nhuộm



Hình 1. Khả năng xử lý của mô hình EGSB đối với thuốc nhuộm màu đỏ

Kết quả thí nghiệm cho thấy:

- Nhiệt độ ở đầu ra của mô hình biến động xung quanh giá trị 30°C, chỉ có vào ngày 67 và 68 do hệ thống điều nhiệt bị hỏng nên giá trị nhiệt độ tăng lên trị số 34°C.
- Trị số pH ở đầu ra của mô hình được ổn định ở trị số 6,7-7,0: đây cũng là giá trị phù hợp cho vi sinh vật phát triển.
- Tải trọng hữu cơ luôn giữ ở giá trị cao: từ 15-20 gCOD/l.ngày. Tuy vậy, hiệu suất xử lý của mô hình luôn đạt trị số khá cao (>95%), lượng khí methan sinh ra khá cao (75-80%), dù thời gian lưu khá ngắn (HRT = 1,2-1,6 giờ). Đây là một ưu điểm của mô hình. Với thời gian lưu ngắn sẽ làm tăng tốc độ xử lý nước thải, đồng thời sẽ làm giảm diện tích để xây dựng hệ thống. Vì vậy, mô hình này rất thích hợp với những nhà máy, xí nghiệp có mặt bằng nhỏ hay những cơ sở tiểu thủ công nghiệp đóng trên địa bàn thành phố.
- Hiệu suất khử thuốc nhuộm của mô hình đạt đến trị số từ 85-90%, hiệu suất này được giữ khá ổn định mặc dù nồng độ thuốc nhuộm đầu vào thay đổi trong một khoảng đáng kể (10 đến 100 mg/l). Hiệu suất này tăng lên cao (90-95%) khi S²⁻ được thêm vào hệ thống làm tăng quá trình khử thuốc nhuộm của hệ thống.

4. Kết luận

1. Sulfide có ảnh hưởng tích cực đến khả năng phân hủy thuốc nhuộm azô đỏ. Nếu S²⁻ được thêm vào ở đầu vào với giá trị 200 mg/l, có thể tăng khả năng khử màu của hệ thống lên đến giá trị 95%.
2. Với thời gian lưu HRT = 1,6 giờ, nồng độ thuốc nhuộm 80mg/l, hiệu suất khử thuốc nhuộm có thể đạt đến 90%, và hiệu suất khử COD có thể đạt trên 95%. Như vậy, hệ thống có nhiều hứa hẹn trong xử lý nước thải dệt nhuộm.

5. Kiến nghị

Qua thí nghiệm chúng tôi thấy còn nhiều vấn đề cần nghiên cứu tiếp theo:

1. Sự kết hợp giữa những chất cho điện tử và những chất điều hòa điện thế (redox mediator) làm chất xúc tác cho hệ thống.
2. Con đường phân hủy sinh học của thuốc nhuộm và những chất trung gian cần được xác định.
3. Hoạt động của mô hình EGSB với nước thải dệt nhuộm thực tế cần được nghiên cứu thêm.

Tài liệu tham khảo

1. Altımbas U., Dokmeci S. and Baristiran A. (1994). Treatability study of wastewater from textile industry. Environ. Technology, 16, 389- 394
2. American Public Health Association (1985). Standard methods for the Examination of water and wastewaters. APHA, Washington, USA
3. Brown D. and Laboureur P. (1983a). The gradation of dyestuffs: Part I- Primary biodegradation under anaerobic conditions. Chemosphere 12, 397-404
4. Brown D. And Laboureur P. (1983b). The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. Chemosphere 12, 405-414
5. Brown D. And Hamburger B. (1987) The degradation of dyestuffs: Part III- Investigations of their ultimate degradability. Chemosphere 16, 1539-1553

6. Carliell C.M., Goldefroy S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Senior E., Mulholland D. and Martineigh B.S. (1994). Anaerobic decolourisation of azo dyes. In : Seventh International Symposium on Anaerobic digestion, pp. 303-306, e Town, South Africa. RSA Litho (Pty) Ltd, Goodwood, South Africa
7. Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Mulholland D. A., and Senior E. (1995). Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA* 21, 61-69
8. Correia V. M., Stephenson T., and Judd S. J. (1994). Characterisation of textile wastewater, a review. *Environ. Technol.* 15, 917- 929
9. Donlon B.A., Razo-Flores E., Luijten M., Swarts H., Lettinga G., and Field J.A. (1997). Detoxification and partial mineralization of the azo dye mordant orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge-blanket reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 47, 83-90
10. Dubrow S.F., Boardman, G.D., and Michelsen D.L. (1996). Chemical pretreatment and aerobic-anaerobic degradation of textile dye wastewater. *Environmental Chemistry of Dyes and Pigments*. John Wiley & Sons, Inc.
11. Field J. A., Stams A.J. M. , Kato M., and Schraa G. (1995) Enhanced biodegradation of aromatic pollutants in cocultures of anaerobic and aerobic bacterial consortia Wageningen Agricultural University. The Netherlands
12. Graw, P. (1991) Textile industry wastewater treatment *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 24, No. 1, pp. 79- 103
13. Hulshoff Pol LW, Van der Worp JJM, Lettinga G. And Beverlo WA (1986). Physical characterisations of anaerobic sludge. *Proc. Of the NVA/EWPCA conference anaerobic treatment, a grown-up technology*, 15-19 Sept 1986. Amsterdam, The Netherlands, 89-101
14. Idaka E. , Ogawa T., Yatome C. and Horitsu H. (1985) Behavior of Activated sludge with dyes, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, Vol. 35, pp. 729- 734
15. Koprivanac N., Bosanac G., Grabaric Z., and Papic S. (1993) Treatment of wastewater from dye industry *Environ. Tech.*, Vol. 14, pp 385-390
16. Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J. and Fowler G.D. (1997). Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 36, No. 2-3, pp. 173-180
17. Meyer U. (1980). Biodegradation of synthetic Organic colorants. *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 9, 370-385
18. Nicolaou M. and Hadjiivassilis I. (1992) Treatment of wastewater from the textile industry. *Wat. Sci. Tech.* , Vol. 25, No. 1, pp. 31- 35
19. Nigam P., Banat I. M., Singh D. and Marchant R. (1996) Microbial process for the decolorization of textile effluent containing azo, diazo, and reactive dyes. *Process Biochemistry*, Vol. 11, No. 5, pp. 435- 442.
20. Nigam P., Mullan G.M., Banar I.M., and Marchant R. (1996) Decolourisation of effluent from the textile industry by a microbial consortium *Biotechnology letters*, Vol. 18, No. 1, pp. 117- 120
21. Pagga U. and Brown D. (1986). The degradation of dyestuffs: Part II- Behaviour of dyeduffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 15, 479-491
22. Randall C. W. and King P. H. (1980) Full-scale physical-chemical-biological treatment of textile wastewaters. *Wat. Tech.*, Vol. 12, No. 3, pp. 231-238
23. Razo- Flores E. (1997) Biotransformation and biodegradation of N- substituted Aromatics in methanogenic granular sludge. PhD. thesis. Wageningen Agricultural University. The Netherlands

24. Razo-Flores E., Lijten M., Donlon B.A., Lettinga G., and Field J.A. (1997). Complete biodegradation of the azo dye azodisalcylate under anaerobic conditions. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2098-2103.
25. Tan N. C. G., Lettinga G. and Field J. A. (1997) Reduction of the azo dye Mordant Orange 1 by methanogenic granular sludge exposed to oxygen. In process. Wageningen Agricultural University. The Netherlands
26. Truper HG, Schlegel HG (1964) Sulphur metabolism in Thiiorhodaceae-I, quantitative measurements on growing cells of *Chlamatium okenii*. *Antonie van Leeuwenhoek (J. Microbiol. Serol.)* 30: 225-238.
27. Tunay O., Tameroglu O., Baykal N., Afsarunal F. and Odemis (E. (1990) Pretreatment of textile processing wastewater. *Wat. Sci. Tech., Vol. 22, No. 9*, pp. 17- 24