

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan các nội dung được trình bày trong luận văn tốt nghiệp “*Nghiên cứu sử dụng thiết bị sinh học màng (MBR) để xử lý thứ cấp chất màu Reactive Red 120 sau quá trình ozon hóa*” là nghiên cứu của cá nhân tôi, trên cơ sở một số dữ liệu, số liệu được tham khảo. Những tài liệu được sử dụng tham khảo trong luận văn đã được nêu rõ trong phần tài liệu tham khảo. Các số liệu, kết quả trình bày trong luận văn là hoàn toàn trung thực từ thực nghiệm, không sao chép từ bất kỳ nguồn nào. Nếu sai tôi xin chịu hoàn toàn trách nhiệm và chịu mọi kỷ luật của Học viện Khoa học và Công nghệ đề ra.

Hà Nội, tháng 12 năm 2022

Học viên

Nguyễn Đắc Tuấn Thành

LỜI CẢM ƠN

Luận văn Thạc sĩ khoa học - Chuyên ngành Kỹ thuật Môi trường với đề tài “*Nghiên cứu sử dụng thiết bị sinh học màng (MBR) để xử lý thứ cấp chất màu Reactive Red 120 sau quá trình ozon hóa*” được thực hiện tại phòng thí nghiệm - Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, dưới sự hướng dẫn của TS. Lê Thanh Sơn và TS. Đặng Thị Thơm. Trong suốt quá trình thực hiện luận văn, từ khi nhận đề tài cho đến khi kết thúc thực nghiệm, tôi luôn nhận được sự quan tâm, động viên, hỗ trợ từ thầy và cô hướng dẫn. Bằng tất cả sự kính trọng, lòng biết ơn, tôi xin phép được gửi tới TS. Lê Thanh Sơn và TS. Đặng Thị Thơm lời cảm ơn chân thành nhất.

Tôi cũng xin được bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới Ban lãnh đạo Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã cho phép và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi được hoàn thành tốt luận văn này.

Tôi xin được gửi lời cảm ơn các thầy cô giáo trong Học viện nói chung, các thầy cô trong khoa Công nghệ môi trường nói riêng đã giảng dạy, truyền đạt kiến thức, tạo điều kiện về cơ sở vật chất và hướng dẫn tôi hoàn thành chương trình học tập và thực hiện luận văn.

Và cuối cùng tôi xin bày tỏ lòng biết ơn đến gia đình, bạn bè và những người luôn khích lệ, động viên tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi trong quá trình thực hiện luận văn tốt nghiệp.

Xin trân trọng cảm ơn!

Hà Nội, tháng 12 năm 2022

Học viên

Nguyễn Đắc Tuấn Thành

MỤC LỤC

MỤC LỤC

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

DANH MỤC BẢNG

DANH MỤC HÌNH

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU	5
1.1. TỔNG QUAN VỀ NGÀNH DỆT NHUỘM VÀ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM	5
1.1.1. Nguồn gốc phát sinh	5
1.1.2. Đặc điểm của nước thải dệt nhuộm	7
1.1.3. Các loại thuốc nhuộm thường dùng	11
1.1.3.1. <i>Thuốc nhuộm hòa tan trong nước</i>	12
a. <i>Thuốc nhuộm trực tiếp</i>	12
b. <i>Thuốc nhuộm bazo-cation</i>	12
1.1.3.2. <i>Thuốc nhuộm không hòa tan trong nước</i>	13
a. <i>Thuốc nhuộm hoàn nguyên</i>	13
b. <i>Thuốc nhuộm Pigment</i>	13
c. <i>Thuốc nhuộm azo không tan</i>	13
1.1.4. Chất màu Reactive Red 120	15
1.1.4.1. <i>Tổng quan về chất màu Reactive Red 120</i>	15
1.1.4.2. <i>Các nghiên cứu xử lý chất màu Reactive Red 120</i>	16
1.1.5. Ảnh hưởng của nước thải dệt nhuộm đến môi trường	16
1.2. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM	18
1.2.1. Phương pháp hấp phụ	18

1.2.2. Phương pháp màng lọc	19
1.2.3. Phương pháp oxy hóa tiên tiến	20
1.2.4. Phương pháp sinh học	22
1.3. XỬ LÝ THỨ CẤP BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC MÀNG (MBR)	23
1.3.1. Nguyên tắc của phương pháp	23
1.3.2. Ưu nhược điểm của phương pháp	25
1.3.3. Tình hình nghiên cứu ứng dụng công nghệ MBR trong xử lý chất màu và nước thải dệt nhuộm	27
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	31
2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU	31
2.2. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ	31
2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	32
2.3.1. Phương pháp thực nghiệm	32
2.3.2. Phương pháp phân tích	39
2.3.3. Phân tích và xử lý số liệu	42
2.4. CÁC NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	44
2.4.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của hệ MBR	44
2.4.2. Nghiên cứu chế độ tắc nghẽn màng	46
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	47
3.1. NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HIỆU QUẢ XỬ LÝ COD VÀ RR120	47
3.1.1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí	47
<i>3.1.1.1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí đến việc loại bỏ COD</i>	49
<i>3.1.1.2. Ảnh hưởng của chế độ sục khí đến việc loại bỏ RR120</i>	50

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực	52
3.1.2.1. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ COD.....	53
3.1.2.2. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ RR120	55
3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian lưu bùn	57
3.1.3.1. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ COD	58
3.1.3.2. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ RR120	59
3.2. KHẢO SÁT SỰ BÁM BẮN CỦA MÀNG	61
3.2.1. Hiện tượng tắc nghẽn màng	61
3.2.2. Phương pháp vệ sinh màng lọc bằng dung dịch NaOCl	63
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	65
TÀI LIỆU THAM KHẢO	66
1. Kết quả chi tiết của nghiên cứu về ảnh hưởng của chế độ sục khí/nghỉ	73
2. Kết quả chi tiết của nghiên cứu về ảnh hưởng của HRT	75
3. Kết quả chi tiết của nghiên cứu về ảnh hưởng của SRT	77
4. Xác định nồng độ COD	79
5. Xây dựng đường chuẩn của RR120 trong phòng thí nghiệm	81

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
AOX	Halogenua hữu cơ dễ hấp phụ	The adsorbable organic halides
BOD	Nhu cầu oxy sinh hóa	Biochemical oxygen demand
COD	Nhu cầu oxy hóa học	Chemical oxygen demand
DO	Ôxy hòa tan	Dissolved oxygen
EPS	Cao phân tử ngoại bào	Exopolysaccharide
HRT	Thời gian lưu thủy lực	Hydraulic retention time
MBR	Màng lọc sinh học	Membrane bioreactor
MF	Màng vi lọc	Micro Filtration
MLSS	Hỗn hợp chất rắn lơ lửng	Mixed liquor suspended solids
PLC	Bộ điều khiển lập trình	Programmable Logic Controller
RR120	Chất nhuộm màu Reactive Red 120	Reactive Red 120
SEM	Kính hiển vi điện tử quét	Scanning electron microscope
SRT	Thời gian lưu bùn	Sludge retention time
TDS	Tổng chất rắn hòa tan	Total dissolved solids
TMP	Áp suất qua màng	Trans Membrane Pressure
TSS	Tổng chất rắn lơ lửng	Total suspended solids

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Lượng tiêu thụ nước và tạo ra lượng nước thải tương ứng trong quy trình dệt nhuộm [3].....	6
Bảng 1.2. Thành phần các chất ô nhiễm chính có trong nước thải ngành dệt may [6]	9
Bảng 1.3. Nồng độ của một số chất ô nhiễm [7].....	10
Bảng 1.4. Thành phần và đặc điểm nước thải công ty dệt may Thành Công.	10
Bảng 1.5. Đặc điểm nước thải tại các nhà máy dệt nhuộm trên địa bàn TP. Hồ Chí Minh	11
Bảng 1.7. QCVN 13-MT:2015/BTNMT [12].....	18
Bảng 1.8. Ưu điểm của phương pháp sinh học màng (MBR)	25
Bảng 2.1. Hóa chất sử dụng trong thực nghiệm.....	31
Bảng 2.2. Danh mục thiết bị sử dụng.....	31
Bảng 2.3. Thông số chất mẫu sau quá trình ozon hoá	35
Bảng 2.4. Bảng pha chất dinh dưỡng nuôi vi sinh (tính cho 15 L dung dịch)	38
Bảng 3.1. Các điều kiện thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của chế độ sục khí đến hiệu quả xử lý COD và RR120	48
Bảng 3.2. Các điều kiện thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của HRT đến hiệu quả xử lý COD và RR120	53
Bảng 3.3. Các điều kiện thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của SRT đến hiệu quả xử lý COD và RR120	57

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc hóa học của Reactive Red 120	15
Hình 1.2. Mô tả màng lọc.....	19
Hình 1.3. Sơ đồ hệ thống MBR dòng chìm và dòng ngoài.....	24
Hình 2.1. Hệ thí nghiệm ozon sử dụng trong nghiên cứu.....	32
Hình 2.2. Bình oxy sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài.....	33
Hình 2.3. Máy tạo ozon D-10S sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài.....	34
Hình 2.4. Máy khuấy từ gia nhiệt sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài ...	34
Hình 2.5. Sơ đồ hệ thí nghiệm MBR sử dụng trong nghiên cứu	36
Hình 2.6. Hình ảnh bề sinh học – màng MBR sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài.....	37
Hình 2.7. Hình ảnh modun màng MBR sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài	37
Hình 2.8. Đường chuẩn của NO_3^- ở bước sóng 415 nm.....	43
Hình 2.9. Đường chuẩn của RR120 ở bước sóng 512 nm	44
Hình 3.1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí/ngỉ đến việc loại bỏ COD trong quá trình xử lý MBR	49

Hình 3.2. Ảnh hưởng của chế độ sục/nghỉ khí đến việc loại bỏ RR120 trong quá trình xử lý MBR	51
Hình 3.3. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ COD trong quá trình xử lý MBR	54
Hình 3.4. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ RR120 trong quá trình xử lý MBR	56
Hình 3.5. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ COD trong quá trình xử lý MBR	59
Hình 3.6. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ RR120 trong quá trình xử lý MBR	60
Hình 3.7. Hiện tượng tắc nghẽn màng	62
Hình 3.8. Lượng nước được hút ra 5 phút/ngày trong khoảng 45 ngày	62
Hình 3.9. Ảnh SEM bề mặt màng MF lúc đầu (a) và sau 45 ngày vận hành (b)	63

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Công nghiệp dệt nhuộm ở nước ta luôn chiếm một tỷ trọng rất cao trong tổng kim ngạch xuất khẩu của cả nước. Mỗi năm, ngành tạo việc làm cho trên 2 triệu người, giá trị xuất khẩu các sản phẩm dệt may đứng hàng thứ hai trong tổng kim ngạch xuất khẩu của cả nước, đưa Việt Nam đứng trong top 10 nước xuất khẩu hàng dệt may trên thế giới. Đây là một ngành công nghiệp mạnh, đứng vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân nhưng nước thải của loại hình công nghiệp này lại ô nhiễm một cách trầm trọng nếu không được kiểm soát và xử lý.

Công nghiệp dệt nhuộm là loại hình công nghiệp đa dạng về chủng loại sản phẩm và thường xuyên có sự thay đổi lớn về nguyên liệu, đặc biệt là thuốc nhuộm. Có hơn 10.000 loại thuốc nhuộm được sử dụng trong ngành dệt nhuộm với gần 70% là thuốc nhuộm azo rất phức tạp về cấu trúc và tổng hợp trong tự nhiên. Phần lớn thuốc nhuộm đang được sử dụng trong ngành dệt nhuộm là các chất màu tổng hợp hữu cơ nhóm azo do có giá thành rẻ, hiệu quả nhuộm màu cao. Tuy nhiên, các hợp chất azo thường khó phân hủy sinh học, rất độc hại cho con người và môi trường. Màu sắc đậm đặc của nước thải chứa chất màu ngăn cản sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự phát triển của các sinh vật dưới nước. Riêng về RR120, việc ăn phải nó có thể gây kích ứng mắt, niêm mạc và đường hô hấp trên; nhức đầu; chóng mặt; buồn nôn, việc tiêu thụ nó cũng có thể gây tử vong, vì bản chất nó là chất gây ung thư và có thể dẫn đến tạo thành khối u trong cơ thể. Trong nhiều năm, nhiều nỗ lực nhằm tìm ra được một phương pháp tối ưu để xử lý nước thải có chứa thuốc nhuộm nói chung, reactive red 120 nói riêng như hấp phụ, điện phân, oxy hóa, lọc màng,... Tuy nhiên, các phương pháp này vẫn có những hạn chế chung là tạo ra ô nhiễm thứ cấp hoặc xử lý không triệt để, chỉ chuyển chất ô nhiễm từ dạng này thành dạng khác. Do đó, việc nghiên cứu tìm ra giải pháp có thể xử lý triệt để, không tạo ra chất ô nhiễm thứ cấp là thực sự cần thiết.

Ozon (O_3) là một chất oxy hóa thân thiện với môi trường vì nó phân hủy thành oxy mà không tạo ra các sản phẩm phụ tự sinh ra trong phản ứng oxy hóa. Ozon được sử dụng rộng rãi trong việc lọc nước uống, xử lý nước thải và xử lý nước, khử trùng nước trong các hồ bơi nhân tạo,... Ozon có thể phản ứng với các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác nhau trong dung dịch nước, bằng phản ứng trực tiếp của ozon phân tử hoặc thông qua cơ chế gốc tự do hydroxyl được sinh ra bởi sự phân hủy Ozon. Đối với chất màu azo, ozon phản ứng trực tiếp với hằng số động học phản ứng rất cao từ 10^5 - 10^7 $M^{-1}s^{-1}$, và sản phẩm tạo ra là các chất hữu cơ mạch ngắn, dễ phân hủy sinh học.

Trong khí đó, công nghệ màng lọc sinh học (MBR) phân hủy các chất hữu cơ mạch ngắn, dễ phân hủy sinh học bằng sự kết hợp của quá trình phân hủy sinh học hiếu khí bằng bùn hoạt tính và quá trình tách sinh khối, vi khuẩn bằng hệ thống lọc màng (vi lọc hoặc siêu lọc) trong cùng một thiết bị, do đó có ưu điểm là thiết bị nhỏ gọn, thời gian lưu thủy lực ngắn, mật độ vi sinh cao và thời gian lưu bùn dài nên khối lượng bùn dư sinh ra ít, giảm chi phí xử lý, thải bỏ bùn; chất lượng nước sau xử lý có chất lượng cao, ổn định.

Trên cơ sở đó, đề tài "*Nghiên cứu sử dụng thiết bị sinh học màng (MBR) để xử lý thứ cấp chất màu Reactive Red 120 sau quá trình ozon hóa*" được thực hiện nhằm nghiên cứu một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của thiết bị sinh học – màng MBR khi xử lý dung dịch chất màu Reactive Red 120 sau tiền xử lý bằng ozon hóa và đánh giá hiệu quả quá trình xử lý ở các điều kiện phù hợp đã tìm được. Kết quả của đề tài luận văn sẽ góp phần xây dựng một phương pháp xử lý hiệu quả, triệt để nước thải ngành dệt nhuộm có chứa các chất màu azo như Reactive Red 120.

2. Mục tiêu nghiên cứu

a. Mục tiêu chung:

Nghiên cứu xử lý thứ cấp chất màu Reactive Red 120 trong nước sau quá trình ozon hóa bằng quá trình MBR và lựa chọn các điều kiện phù hợp của công nghệ MBR cho việc xử lý chất màu Reactive Red 120 sau quá trình ozon hóa.

b. Mục tiêu cụ thể:

- Đánh giá được sự ảnh hưởng của một số yếu tố như chế độ sục khí/ngưng sục khí, thời gian lưu thủy lực, thời gian lưu bùn đến hiệu quả xử lý COD và chất màu Reactive Red 120 của hệ MBR.

- Lựa chọn được các điều kiện phù hợp và đánh giá hiệu quả của quá trình xử lý chất màu Reactive Red 120 và COD ở các điều kiện phù hợp.

- Đánh giá được mức độ bít tắc màng của quá trình xử lý.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- **Đối tượng nghiên cứu:** Dung dịch tổng hợp chứa chất màu Reactive Red 120 (thu được sau quá trình tiền xử lý bằng ozon hóa).

- **Phạm vi nghiên cứu:** Nghiên cứu trên quy mô và điều kiện của phòng thí nghiệm.

4. Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sục khí/ngưng sục khí đến hiệu quả xử lý.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực đến hiệu quả xử lý.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu bùn đến hiệu quả xử lý.

- Nghiên cứu chế độ bít tắc màng và giải pháp phục hồi màng lọc.

5. Phương pháp nghiên cứu

Có 3 phương pháp nghiên cứu được sử dụng trong quá trình nghiên cứu bao gồm:

- Phương pháp thu thập, kế thừa dữ liệu;

- Phương pháp phân tích, xử lý số liệu;

- Phương pháp thực nghiệm.

6. Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của đề tài

Ý nghĩa khoa học: Đề tài nghiên cứu góp phần bổ sung cơ sở khoa học cho việc ứng dụng công nghệ sinh học màng (MBR) để xử lý các chất ô

nhiễm hữu cơ bền như chất màu sau quá trình ozon hóa.

Ý nghĩa thực tiễn: Kết quả nghiên cứu có tiềm năng để ứng dụng trong thực tế xử lý nước thải ngành dệt nhuộm chứa các chất màu azo, trong đó có Reactive Red 120 một cách hiệu quả.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN VỀ NGÀNH DỆT NHUỘM VÀ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

Ngành dệt may nói chung và dệt nhuộm nói riêng có lịch sử lâu đời và là một trong những ngành công nghiệp quan trọng vì nó gắn liền với nhu cầu thiết yếu của con người - may mặc. Sản lượng dệt may thế giới ngày càng tăng cùng với sự gia tăng về chất lượng sản phẩm cũng như sự đa dạng về màu sắc, mẫu mã. Ở Ấn Độ, sản xuất khoảng 4.000 triệu mét vải hàng năm, với lực lượng lao động công nghiệp khoảng 95.000 người trong 670 nhà máy. Ở Việt Nam, ngành dệt may phát triển mạnh từ năm 1996 và đang trở thành một trong những lĩnh vực mũi nhọn.

Dệt nhuộm là ngành có dây chuyền công nghệ phức tạp, áp dụng nhiều loại hình công nghệ khác nhau. Đồng thời trong quá trình sản xuất sử dụng các nguyên liệu, hóa chất khác nhau cũng tạo ra nhiều loại sản phẩm có mẫu mã đẹp gia tăng sức mua và góp phần đảm bảo phúc lợi xã hội. Tuy nhiên, trước tình trạng ô nhiễm nghiêm trọng, đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước, mặc dù trang thiết bị hiện đại đã được cải tiến, hóa chất nhuộm cũng có nhiều thay đổi; nhưng tình hình cũng chỉ có thể cải thiện phần nào do ngành dệt nhuộm sử dụng một lượng lớn chất tạo màu làm nguyên liệu chính trong quá trình nhuộm kèm theo nhiều loại hóa chất bổ sung. Bên cạnh đó, việc xả trực tiếp nước thải chưa qua xử lý cũng khiến tình trạng ô nhiễm nguồn nước ngày càng tồi tệ. Do đó, các hóa chất độc hại tồn dư trong nước thải được thải ra môi trường, gây ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến hệ sinh thái cũng như con người [1].

1.1.1. Nguồn gốc phát sinh

Quá trình sản xuất dệt nhuộm tiêu tốn một lượng lớn các nguồn tài nguyên như nước, điện, nhiên liệu và nhiều loại hóa chất, dẫn đến việc tạo ra một lượng lớn chất thải. Hiệu suất quá trình thấp dẫn đến lãng phí đáng kể tài nguyên và gây thiệt hại nghiêm trọng đến môi trường. Các vấn đề chính liên

quan đến ngành dệt nhuộm thường là những vấn đề liên quan đến ô nhiễm nguồn nước do xả nước thải chưa qua xử lý.

Một lượng lớn nước được sử dụng cho mục đích nhuộm và giặt nói chung. 30 - 40% nước được sử dụng cho hoạt động nhuộm. 60-70% nước còn lại được sử dụng trong công đoạn rửa. Mức tiêu thụ nước cụ thể cho vải cellulose là 100 - 120 L/Kg. Năm 1994, ước tính có 40.000 m³/ngày nước thải được thải ra từ 502 nhà máy công nghiệp dệt, tạo ra 26.000 kg/ngày tải lượng BOD. Theo một báo cáo khác, các thợ nhuộm quy mô nhỏ thải ra 8 m³ nước thải/ngày và giá trị tương ứng đối với các thợ nhuộm quy mô lớn là 70 - 400 m³/ngày [2]. Gần đây người ta đã thống kê được rằng để sản xuất ra 1.430 tấn/ngày các sản phẩm dệt kim phải thải ra 128.700 m³/ngày nước thải [3]. Người ta ước tính rằng nhu cầu nước để xử lý một mét vải dao động từ 12-65 L, với lưu lượng từ 10 - 40 L. Vì vậy, có thể dễ dàng hiểu rằng một lượng lớn nước thải được tạo ra hàng ngày từ các nhà máy dệt khác nhau.

Bảng 1.1. Lượng tiêu thụ nước và tạo ra lượng nước thải tương ứng trong quy trình dệt nhuộm [3]

Sản xuất (m/ngày)	Lượng nước tiêu thụ (KL/ngày)	Khối lượng nước thải đầu ra (KL/ngày)
220.000	13.870	8.000
190.000	2.300	1.900
80.000	3.500	3.400
45.000	1.830	1.750
35.000	1.050	800

Trong mỗi giai đoạn, các loại hợp chất hữu cơ và hóa học khác nhau được sử dụng như axit mạnh, kiềm mạnh, hợp chất clo vô cơ, natri hypoclorit, chất nhuộm, chất tẩy trắng, hóa chất hoàn thiện, tinh bột, chất làm đặc, hóa chất hoạt động bề mặt, làm ướt và muối của kim loại. Nhiều loại thuốc nhuộm khác nhau được sử dụng trong giai đoạn nhuộm cho mục đích tạo màu. Khi nhuộm, thuốc nhuộm không bám hoàn toàn vào vật liệu và luôn tồn tại một lượng cạn nhất định. Do đó, một lượng lớn nước thải tạo ra ô nhiễm nguồn nước nghiêm trọng do xả nước thải chưa qua xử lý vào các vùng trữ nước,

ảnh hưởng xấu đến cảnh quan, cản trở ánh sáng cho quá trình quang hợp của các loài thủy sinh. Các chất độc hại khác trong nước thải như kim loại nặng, sunfua, halogenua hữu cơ dễ hấp phụ (AOX) có khả năng tích tụ trong các sinh vật sống dưới nước với nồng độ ngày càng cao theo lượng thức ăn hàng ngày. Nếu những sinh vật sống dưới nước này được sử dụng làm thức ăn cho người và động vật thì nguy cơ mắc một số bệnh mãn tính hoặc ung thư là khó tránh khỏi [4].

1.1.2. Đặc điểm của nước thải dệt nhuộm

Ngành sản xuất dệt nhuộm là ngành công nghiệp mà nước có vai trò chủ đạo. Rất nhiều hóa chất được thêm vào quá trình để làm sạch và nhuộm. Các chất ô nhiễm chính là các chất hữu cơ sinh ra từ quá trình tiền xử lý bột giấy, cellulose, hemicellulose và kiềm, cũng như các chất phụ gia và thuốc nhuộm sử dụng trong quá trình nhuộm và in. Nước thải tiền xử lý chiếm khoảng 45% tổng lượng nước thải và nước thải quá trình nhuộm/in chiếm khoảng 50 ~ 55%, trong khi quá trình hoàn thiện tạo ra rất ít. Nước thải do các ngành công nghiệp dệt may tạo ra là một trong những nguồn ô nhiễm lớn, các giới hạn về giấy phép xả thải ngày càng nghiêm ngặt. Ngành công nghiệp dệt nhuộm nói chung gặp khó khăn trong việc đáp ứng các giới hạn xả thải, đặc biệt là về chất rắn hòa tan, pH, BOD, COD, kim loại nặng và màu của nước thải [5].

Công đoạn tiền xử lý cotton bao gồm giũ hồ và nấu. Các chất ô nhiễm chính là các tạp chất trong cotton, hemixenluloza và bùn, kiềm trong quá trình dệt. Nồng độ COD trung bình hiện tại trong tiền xử lý là 3.000 mg/L. Các chất ô nhiễm chính trong quá trình nhuộm/in là chất phụ trợ và chất nhuộm còn lại. Nồng độ trung bình của COD là 1.000 mg/L và tổng nồng độ trung bình sau khi trộn là 2.000 mg/L.

Xử lý sơ bộ xơ polyester chủ yếu liên quan đến việc khử bằng kiềm. Vải polyester được xử lý với 8% natri hydroxit ở 90°C trong khoảng 45 phút. Một số loại vải polyester sẽ bong ra và phân hủy thành axit terephthalic và ethylene glycol nên vải polyester mỏng sẽ có cảm giác như lụa. Quá trình này có thể được chia thành loại liên tục và hàng loạt. Lấy sản xuất hàng loạt làm ví dụ, nồng độ COD lên đến 20.000-60.000 mg/L. Nước thải từ quá trình khử

có thể chỉ chiếm 5% khối lượng nước thải, trong khi COD chiếm từ 60% trở lên trong quá trình nhuộm và hoàn tất thông thường.

- **Độ màu:** là một trong những chất ô nhiễm chính của nước thải gây ra rất nhiều mối quan tâm. Trong quá trình nhuộm, tỷ lệ nhuộm trung bình hơn 90%. Có nghĩa là tỷ lệ nhuộm tồn dư trong nước thải thành phẩm khoảng 10%, đây là nguyên nhân chính gây ô nhiễm. Theo các loại thuốc nhuộm và quy trình khác nhau, độ màu cao gấp 200 - 500 lần.

- **pH:** độ pH của nước thải nhuộm vẫn nằm trong khoảng từ 10 đến 11 trong quá trình giữ hồ và nấu bằng kiềm ở nhiệt độ cao. Quá trình khử gốc polyester chủ yếu sử dụng natri hydroxit, và tổng độ pH cũng từ 10 đến 11. Do đó, hầu hết nước nhuộm có tính kiềm và quá trình đầu tiên là điều chỉnh giá trị pH của nước thải dệt nhuộm.

- **Tổng N:** đến từ nguyên liệu thô, song hàm lượng không cao chỉ khoảng 10 mg/L. Nhưng hàm lượng urê cao có trong kỹ thuật nhuộm batik (kỹ thuật nhuộm bao vải). Tổng N của nó là 300mg/L, rất khó để xử lý.

- **Phốt pho:** Phốt pho trong nước thải được sinh ra từ chất tẩy rửa. Một số doanh nghiệp sử dụng Na_3PO_4 nồng độ xấp xỉ 10 mg/L. Kèm theo đó thì hiện nay tình trạng phú dưỡng nước mặt đang diễn ra nghiêm trọng. Vì vậy, phốt pho này phải được xử lý.

- **Chất rắn lơ lửng:** Chủ yếu trong dòng chảy ra từ bể lắng thứ cấp, bùn chưa được tách hết sẽ đạt 10-100 mg/L.

- **Sunfua:** Sinh ra chủ yếu từ lưu huỳnh, là một loại thuốc nhuộm rẻ tiền. Do độc tính của nó, nó đã bị cấm ở các nước phát triển. Tuy nhiên, một số doanh nghiệp vẫn đang sử dụng nên đã được đưa vào quy chuẩn nước thải. Sunfua trong nước thải vào khoảng 10 mg/L.

Bảng 1.2. Thành phần các chất ô nhiễm chính có trong nước thải ngành dệt may [6]

Công đoạn	Chất thải	Đặc trưng nước thải
Hồ sợi	Tinh bột, glucose, cacboxy metyl, xenlulo, polyvinyl alcol, nhựa chất béo và sáp	90% các chất hồ đi vào nước thải Tải lượng BOD, COD cao Các chất hồ tổng hợp không có khả năng phân hủy sinh học gây độc hại cho nguồn nước tiếp nhận nếu không qua xử lý Dầu khoáng
Giũ hồ	Chất ổn định, chất điều chỉnh pH, chất hoạt động bề mặt/chất giặt/ chất nhũ hóa/chất phân tán	Tăng tải lượng photpho (do polyphosphate), tăng hàm lượng kim loại nặng Tăng tải lượng BOD, gây ra độc tính sinh học trong nước thải (đặc biệt là các hợp chất alkalis benzene sulphonate mạch thẳng – LAS, Alkyl phenol ethoxylate – APEO)
Nấu	NaOH, chất sáp và dầu mỡ, tro, silicat natri và sợi vụn	Độ kiềm cao, màu tối, BOD cao (30% tổng BOD)
Tẩy trắng	Hypoclorit, hợp chất chứa Clo, NaOD, AOX, axit,...	Tạo ra các chất hữu cơ có chứa halogen nếu dùng hóa chất tẩy trắng là hypochlorite. Độ kiềm cao, chiếm 5% BOD
Làm bóng	NaOH, tạp chất	Độ kiềm cao, BOD thấp
Nhuộm	Các loại thuốc	Lượng nước thải lớn có độ màu, BOD,

Công đoạn	Chất thải	Đặc trưng nước thải
	nhuộm, axit axetic và các muối kim loại,...	COD, TS, nhiệt độ cao AOX, Hydrocacbon chứa halogen Sunphua, muối trung tính, kim loại nặng
In	Chất màu, tinh bột, dầu, đất sét, muối, kim loại, axit,...	Dòng thải ra chứa BOD cao, độ màu cao và dầu mỡ, đồng, nhiệt độ, pH, thể tích nước
Hoàn thiện	Vết tinh bột, mỡ động vật, muối,...	Kiểm nhẹ, BOD thấp, lượng nhỏ

Nồng độ một số chất ô nhiễm chính được thống kê trong Bảng 1.3

Bảng 1.3. Nồng độ của một số chất ô nhiễm [7]

Thông số	Nồng độ
pH	7,0-9,0
BOD (mg/L)	80-6.000
COD (mg/L)	150-12.000
TSS (mg/L)	15-8.000
TDS (mg/L)	2.900-3.100
Clorua (mg/L)	1.000-1.600
Tổng N (mg/L)	70-80
Độ màu (Pt-Co)	50-2.500

Thành phần nước thải ngành dệt nhuộm ở Việt Nam như sau:

Bảng 1.4. Thành phần và đặc điểm nước thải công ty dệt may Thành Công

Quy trình	COD (mg/L)	SS (mg/L)	pH	Độ màu (Pt-Co)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
Tẩy trắng	2.925	200	10	1.072	-	-
Giặt	3.147	1.680	11.8	217	307	-
Nhuộm	2.342	65	10.4	5.320	-	-

Quy trình	COD (mg/L)	SS (mg/L)	pH	Độ màu (Pt-Co)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
polyester						
Nhuộm cotton	1.520	98	6.7	3.623	104	0.54
Nấu	654	-	7.3	378	298	0.25

(Nguồn: Kết quả khảo sát của công ty cổ phần ENCO tại Công ty Dệt may Thành Công)

Bảng 1.5. Đặc điểm nước thải tại các nhà máy dệt nhuộm trên địa bàn TP. Hồ Chí Minh

Tên nhà máy	Q	pH	Độ màu	BOD	COD	SS	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
	m ³ /ngày y	-	Pt-Co	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Thành Công	6.500	9,2	1.160	280	651	98	298	0.25
Thắng Lợi	5.000	5,6	1.250	350	630	95	76	1.31
Phong Phú	3.600	7,5	510	180	480	45	45	1.68
Việt Thắng	4.800	10,1	969	250	506	30	145	0.4
Châu Á	420	7,2	560	-	563	98	105	0.25
Gia Định	1.300	7,2	260	130	230	85	32	0.25

(Nguồn: Phòng Quản lý Môi trường – Sở Khoa học và Công nghệ TP. Hồ Chí Minh)

1.1.3. Các loại thuốc nhuộm thường dùng

Để tạo được màu sắc bắt mắt, giữ màu lâu và in hoa văn trong công nghiệp dệt và dệt kim người ta đã sử dụng các 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 thì có khả năng bắt màu và giữ màu trên vật liệu bằng các lực liên kết vật lý và hóa học.

Trong thuốc nhuộm được chia làm hai loại: thuốc nhuộm hòa tan trong nước và không hòa tan trong nước.

1.1.3.1. Thuốc nhuộm hòa tan trong nước

a. Thuốc nhuộm trực tiếp

Thuốc nhuộm trực tiếp hòa tan trong nước, nhưng ở nhiệt độ dưới 25°C khó hòa tan hơn. Những thuốc nhuộm dễ hòa tan trong nước có thể hòa tan tối đa đến 40 g/L (thông thường 20 - 25 g/L).

Về màu sắc thuốc nhuộm trực tiếp có đủ các gam màu từ vàng đến đen. Màu của chúng tươi, được sử dụng để nhuộm hoặc in hoa chủ yếu các loại vật liệu từ xenlulozo như: vải sợi bông, lụa visco, đay, gai,... và có một số màu được sử dụng để nhuộm tơ tằm [8].

Khi nhuộm hoặc in hoa các vật liệu kể trên, thuốc nhuộm trực tiếp bắt màu thẳng vào vật liệu kể trên. Thuốc nhuộm trực tiếp bắt màu thẳng vào vật liệu không phải qua khâu xử lý trung gian. Thành phần dung dịch nhuộm hay hồ in rất đơn giản, chỉ bao gồm thuốc nhuộm, tác nhân có tính kiềm yếu và chất ngấm. Thuốc nhuộm trực tiếp dễ sử dụng, không quá đắt có thể tổ chức nhuộm và in hoa ở quy mô nhỏ bằng thiết bị và dụng cụ không phức tạp.

b. Thuốc nhuộm bazo-cation

Thuốc nhuộm bazo khi hòa tan trong nước chúng phân ly thành các phần mang màu tích điện dương. Tuy được tổng hợp từ các gốc màu khác nhau nhưng tất cả thuốc nhuộm bazo đều hòa tan tốt trong nước, có cường độ màu và độ tươi rất cao, dường như màu của chúng tươi hơn tất cả các lớp nhuộm khác. Thuốc nhuộm bazo cũng có đủ các gam màu.

Nhược điểm chính của thuốc nhuộm bazo là kém bền với giặt và ánh sáng. Muốn có màu bền phải cầm màu.

Thuốc nhuộm cation là một loại thuốc nhuộm bazo đặc biệt vì chúng có đặc điểm như thuốc nhuộm bazo chỉ khác là chúng bắt màu mạnh vào xơ poly acrylnitril và chỉ dùng cho thuốc nhuộm in hoa các loại vải, hàng dệt kim loại từ loại xơ này. Chúng bắt màu tốt ở nhiệt độ 90 - 100°C [8].

1.1.3.2. Thuốc nhuộm không hòa tan trong nước

a. Thuốc nhuộm hoàn nguyên

Là những hợp chất màu hữu cơ không tan trong nước tuy có cấu tạo và màu sắc khác nhau nhưng tất cả đều chứa nhóm xeton ($C=O$) trong phân tử. Thuốc nhuộm hoàn nguyên có đủ gam màu và độ bền màu cao. Thuốc nhuộm hoàn nguyên được sử dụng chủ yếu để nhuộm các chế phẩm từ xenlulo. Trong các loại vải pha không dùng thuốc nhuộm này để nhuộm len, tơ tằm vì quá trình nhuộm phải tiến hành trong môi trường kiềm và những sợi này sẽ dễ bị phân hủy [8].

Thuốc nhuộm hoàn nguyên gồm 2 loại hợp chất hữu cơ:

- + Hợp chất kiểu Indigo (xanh chàm)
- + Các hợp chất thơm đa vòng gồm nhiều phân nhóm

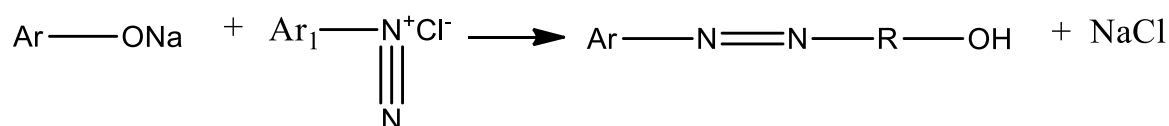
b. Thuốc nhuộm Pigment

Là những chất màu không hòa tan trong nước, dung môi hữu cơ, không có ái lực với xơ sợi và các vật liệu khác.

Để cho pigment bám dính vào vải khi in người ta dùng các chất tạo màng, đó là nhựa cao phân tử bán đa tụ được chắt sẵn dưới dạng nhũ tương. Pigment được phối trộn với nhựa bán đa tụ và chế thành hồ in. Sau khi in, sấy và xử lý ở nhiệt độ thích hợp ($130-150^{\circ}C$), nhựa bán đa tụ sẽ tạo màng cao phân tử hoàn chỉnh, không tan trong nước, bám chặt vào vật liệu và đồng thời cũng gắn các hạt Pigment vào vật liệu.

c. Thuốc nhuộm azo không tan

Còn có tên gọi là thuốc nhuộm lạnh, do trong phân tử của chúng có nhóm mang màu azo ($-N=N-$) nhưng không chứa các nhóm có tính tan ($-SO_3Na$, $-COONa$), nên chúng không tan trong nước. Để nhuộm và in hoa, người ta phải tổng hợp trực tiếp chúng trên vải từ hai loại hợp chất là azo thành phần và diazo thành phần theo phản ứng kết hợp tổng quát sau:



Trong đó: Ar và Ar₁ là gốc hữu cơ chưa có màu

Phản ứng trên gọi là phản ứng kết hợp azo hay phản ứng hiện màu.

*Ưu điểm: Màu tươi, độ bền màu cao với giặt, giá thành thấp, quá trình nhuộm và in hoa đơn giản. Ngoài ra, do chứa nhóm azo nên thuốc nhuộm dễ bị mất màu dưới tác dụng của chất khử. Lợi dụng tính chất này, thuốc nhuộm azo được dùng nhiều để nhuộm nền và in hoa theo kiểu in phá gắn màu.

*Nhược điểm: Không bền dưới tác dụng của ánh sáng.

Nhìn chung, khi tiến hành nhuộm các chất màu không bám dính hết vào các vật liệu và bao giờ cũng còn một lượng dư nhất định. Thường tỷ lệ phần trăm trong dung dịch thải sau nhuộm được thống kê dưới bảng 1.6. Đó chính là nguyên nhân dẫn đến màu sắc của nước thải đổ ra ngoài môi trường ảnh hưởng xấu đến cảnh quan, cản trở ánh sáng cho quá trình quang hợp của các loài thủy sinh. Các chất độc khác trong phẩm nhuộm như kim loại nặng, sunfit, halogen hữu cơ có khả năng tích tụ trong cơ thể sinh vật thủy sinh với hàm lượng cứ tăng dần theo lượng thức ăn hàng ngày đưa vào. Nếu các sinh vật thủy sinh này được dùng làm thức ăn cho người và động vật thì nguy cơ gây ra một số bệnh mãn tính hay ung thư là khó tránh khỏi [8].

Bảng 1.6. Phần màu không bám vào sợi

Thuốc nhuộm	Phần màu không gắn vào sợi (%)
Trực tiếp	5 - 30
Hoàn nguyên	5 - 20
Lưu huỳnh	30 - 40
Hoạt tính	5 - 20
Phân tán	8 - 20
Pigment	1

Thuốc nhuộm	Phần màu không gắn vào sợi (%)
Axit	7 - 20
Cation (kiềm)	2 - 3
Crom	1 - 2
Phức kim loại	2 - 5

1.1.4. Chất màu Reactive Red 120

1.1.4.1. Tổng quan về chất màu Reactive Red 120

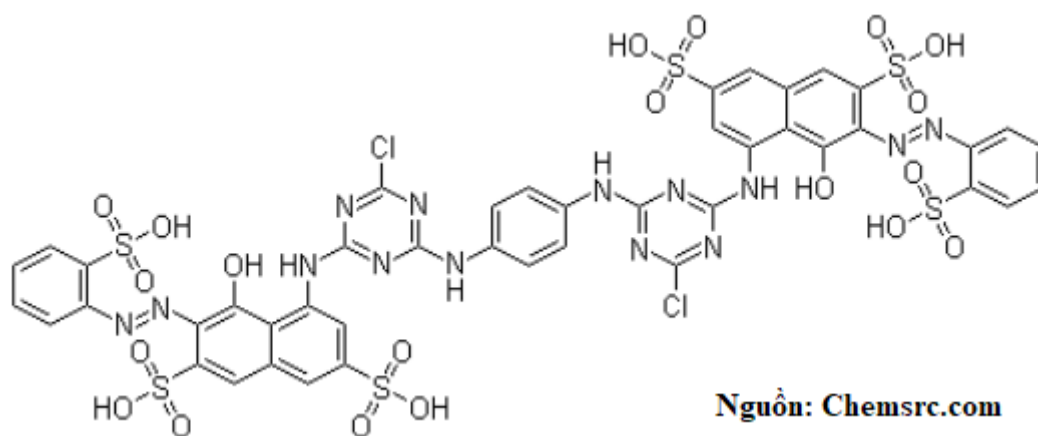
Thuốc nhuộm Reactive Red 120 (RR120) là một loại thuốc nhuộm azo:

Danh pháp IUPAC: 5-[[4-chloro-6-[4-[[4-chloro-6-[[8-hydroxy-3,6-disulfo-7-[(2-sulphophenyl)diazenyl]naphthalen-1-yl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]anilino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]-4-hydroxy-3-[(2-sulphophenyl)diazenyl]naphthalene-2,7-disulfonic acid.

Công thức hóa học: $C_{44}H_{30}Cl_2N_{14}O_{20}S_6$.

Khối lượng phân tử: 1.469,98 g/mol.

Độ hòa tan ở nhiệt độ phòng là 70 g/L. Đặc điểm cấu trúc như sau:



Hình 1.1. Cấu trúc hóa học của Reactive Red 120

Thuốc nhuộm RR120 hòa tan trong nước có màu đỏ vàng và có màu cam khi hòa tan trong rượu. Chủ yếu được sử dụng rộng rãi trong nhuộm lụa và len, có thể được sử dụng trong công nghiệp da, giấy màu hay sử dụng là

chỉ thị và màu sinh học. Chất màu này cho thấy bước sóng hấp thụ cực đại λ_{\max} ở 535 nm.

1.1.4.2. Các nghiên cứu xử lý chất màu Reactive Red 120

Nhóm nghiên cứu Venkata đã tiến hành nghiên cứu sử dụng để hấp phụ sinh học chất màu Reactive Red 120 [9].

Aliasghar và cộng sự đã nghiên cứu cơ chế loại bỏ Reactive Red 120 của nấm men *Saccharomyces cerevisiae* và chứng minh rằng loại nấm men này có thể sử dụng như một vật liệu hấp phụ để loại bỏ RR120 từ dung dịch nước của nó [10].

Một số tác giả khác cũng tiến hành nghiên cứu khả năng hấp phụ RR120 trên các vật liệu hấp phụ khác nhau như: sợi thủy tinh, đá bọt, bề mặt thép không gỉ, đá trân châu, vỏ tỏi,... Kết quả thu được cho thấy khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ đối với Reactive Red 120 cho hiệu suất khá cao.

1.1.5. Ảnh hưởng của nước thải dệt nhuộm đến môi trường

Thuốc nhuộm xuất hiện từ lâu và ngày càng được sử dụng nhiều trong công nghiệp dệt, giấy, cao su, nhựa, da và thực phẩm vì tính tổng hợp dễ dàng, hiệu quả kinh tế, tính ổn định và màu sắc đa dạng so với thuốc nhuộm tự nhiên [8]. Tuy nhiên, việc sử dụng tràn lan thuốc nhuộm và các sản phẩm của chúng đã gây ô nhiễm nguồn nước ảnh hưởng đến con người và môi trường.

Khi xâm nhập vào vùng nước như sông, hồ,... với nồng độ thuốc nhuộm rất nhỏ, nó đã có thể nhận thấy do màu sắc nổi bật. Màu sắc đậm đặc của nước thải ngăn cản sự hấp thụ oxy và ánh sáng mặt trời, gây bất lợi cho sự phát triển của các sinh vật dưới nước. Nó ảnh hưởng xấu đến khả năng phân giải chất hữu cơ của vi sinh vật trong nước thải. Đối với cá và các loài thủy sinh: cá thử nghiệm hơn 3.000 thuốc nhuộm ở tất cả các nhóm từ không độc, độc vừa, rất độc đến cực độc. Đặc biệt, khoảng 37% thuốc nhuộm là chất độc đối với cá và động vật thủy sinh, chỉ có 2% thuốc nhuộm rất độc và cực kỳ độc đối với cá và động vật thủy sinh [8].

Bên cạnh đó, tác hại của nước thải nhuộm đối với nguồn tiếp nhận được thể hiện qua:

+ Độ chua cao làm giảm độ pH của nước. Nếu pH quá thấp sẽ gây độc cho các loài thủy sinh, gây ăn mòn các công trình thoát nước và hệ thống xử lý nước thải.

+ Muối trung hòa làm tăng nồng độ TS. Lượng lớn chất thải gây hại cho các loài thủy sinh do làm tăng áp suất thẩm thấu, ảnh hưởng đến quá trình trao đổi chất của tế bào.

+ Bột biến tính làm tăng BOD, COD của nguồn nước, gây hại cho thủy sinh vật do làm giảm lượng oxy hòa tan trong nguồn nước.

+ Độ màu cao do thuốc nhuộm dư thừa đi vào nước thải làm mất màu nước tiếp nhận, ảnh hưởng đến quá trình quang hợp của các loài thủy sinh, làm giảm tính thẩm mỹ.

+ Các chất độc như sunfua, kim loại nặng, AOX có khả năng tích tụ trong cơ thể sinh vật với nồng độ ngày càng cao dọc theo chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái thủy sinh, gây ra một số bệnh mãn tính hoặc chất gây ung thư cho người và động vật.

+ Hàm lượng chất hữu cơ ô nhiễm cao sẽ làm giảm lượng oxy hòa tan trong nước, ảnh hưởng đến đời sống của các loài thủy sinh vật [8].

Ở người, riêng về RR120 có độc tính trung bình, và việc ăn phải nó có thể gây kích ứng mắt, niêm mạc và đường hô hấp trên; nhức đầu; chóng mặt; buồn nôn. Việc tiêu thụ nó cũng có thể gây tử vong, vì bản chất nó là chất gây ung thư và có thể dẫn đến tạo thành khối u. RR120 có xu hướng rút electron khỏi nhóm azo, dẫn đến sự thiếu hụt electron, do đó khử nó thành các hợp chất amin gây ung thư. Sự giảm RR120 tạo ra 1-amino-2-naphthol, được báo cáo là gây ra khối u bàng quang. Bên trong cơ thể con người, RR120 cũng có thể dễ dàng trải qua quá trình phân hủy enzym, cùng với quá trình khử và tạo thành các amin thơm, khi tiếp xúc, có thể gây ra rối loạn máu. Do đó, các amin trung gian được hình thành cũng có xu hướng oxy hóa heme sắt của

hemoglobin từ Fe (II) thành Fe (III) và ngăn chặn liên kết oxy, dẫn đến một số triệu chứng đặc trưng như tím tái môi, yếu ớt và chóng mặt [11].

Do đó, nước thải nhuộm cần được xử lý trước khi xả vào nguồn nước mặt; nếu không, chúng có thể đe dọa tới chất lượng nguồn nước và động vật hoang dã và con người. Cũng không thể phủ nhận một lượng lớn năng lượng tiêu thụ phải bỏ ra để xử lý nước thải có chứa thuốc nhuộm. Sau quá trình xử lý nước thải, bùn thải vẫn tồn đọng. Điều này bao gồm tỷ lệ hóa chất cao và cần được xử lý bằng các phương pháp được sử dụng cho chất thải nguy hại.

Dưới đây là bảng Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt nhuộm.

Bảng 1.7. QCVN 13-MT:2015/BTNMT [12]

TT	Thông số		Đơn vị	Giá trị C	
				A	B
1	Nhiệt độ		°C	40	40
2	pH		-	6 - 9	5,5 - 9
3	Độ màu (pH=7)	Cơ sở mới	Pt-Co	50	150
		Cơ sở đang hoạt động	Pt-Co	75	200
4	BOD5 ở nhiệt độ 20°C		mg/l	30	50
5	COD	Cơ sở mới	mg/l	75	150
		Cơ sở đang hoạt động	mg/l	100	200
6	TSS		mg/l	50	100
7	Xyanua		mg/l	0,07	0,1
8	Clo dư		mg/l	1	2
9	Crom VI (Cr ⁶⁺)		mg/l	0,05	0,10
10	Tổng các chất hoạt động bề mặt		mg/l	5	10

1.2. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

1.2.1. Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ được ứng dụng khá rộng rãi để làm sạch nước cấp, xử lý nước thải khỏi các chất hữu cơ hòa tan. Trong phương pháp này, các chất ô nhiễm bị loại bỏ ra khỏi nước và bị giữ lại trên bề mặt một chất rắn xốp nhờ lực liên kết hóa học hoặc Lực Van de Waals giữa chất ô nhiễm và

các phân tử chất rắn xốp. Chất ô nhiễm hòa tan được gọi là chất bị hấp phụ, chất xốp trên bề mặt gọi là chất hấp phụ.

Ngược với quá trình hấp phụ là quá trình nhả hấp phụ. Đây là quá trình tách, giải phóng các chất ô nhiễm ra khỏi chất hấp phụ, thông thường xảy ra ở nhiệt độ cao.

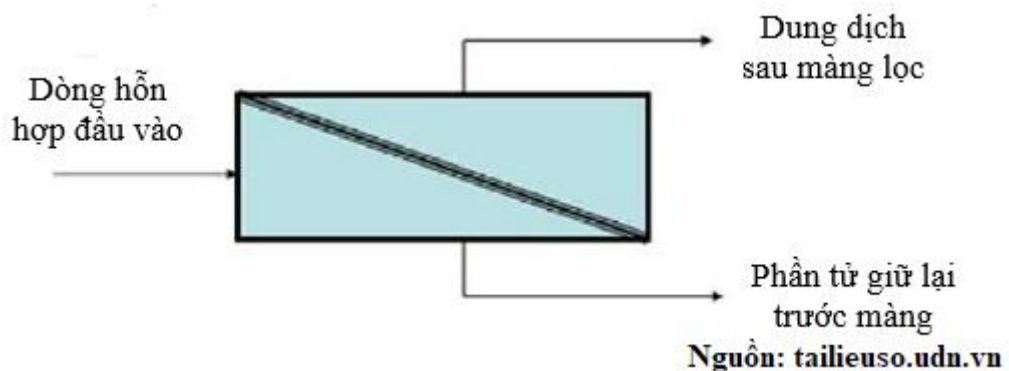
Các chất hấp phụ tốt là các chất có độ xốp lớn, có diện tích bề mặt lớn, từ vài trăm đến hàng nghìn m^2/g , phổ biến là than hoạt tính, than hoạt tính biến tính, silica gel, zeolit.

Tuy nhiên, có thể thấy rằng quá trình hấp phụ không phân hủy triệt để được các chất màu trong nước thải mà chỉ tách tạm thời nó ra khỏi nước và vẫn tồn tại bên trong các lỗ xốp của chất hấp phụ, sẽ gây ô nhiễm môi trường nếu chất hấp phụ bị bão hòa và không được xử lý.

1.2.2. Phương pháp màng lọc

Hiện nay công nghệ lọc màng đang được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước cấp và cả xử lý nước thải do công nghệ lọc có hiệu quả xử lý nước rất cao. Nước thải sau xử lý có thể được tái sử dụng.

Phương pháp màng lọc là phương pháp phân tách các phân tử trong nước qua một lớp vách ngăn (màng lọc) nhờ lực tác dụng. Lực tác dụng có thể là chênh lệch áp suất (ΔP), điện thế (ΔE), nồng độ dung dịch (ΔC), nhiệt độ (ΔT),... giữa 2 phía của lớp màng lọc. Phổ biến là quá trình lọc màng nhờ áp suất (ΔP). Vật liệu chế tạo màng lọc có thể là polymer hoặc ceramic.



Hình 1.2. Mô tả màng lọc

Do phần lớn các hoá chất dệt nhuộm thường là dạng ít tan trong nước và có kích thước rất nhỏ, do vậy để loại bỏ được lượng hoá chất dệt nhuộm trong môi trường bằng phương pháp màng lọc, người ta thường sử dụng các loại màng có kích thước lỗ rất nhỏ như màng vi lọc (Micro Filtration - MF) hoặc siêu lọc (Ultra Filtration – UF) hoặc màn thẩm thấu ngược (Reverse Osmosis – RO)

Hệ thống màng thường yêu cầu tiền xử lý nguồn nước đầu vào nhằm:

- Đảm bảo chất lượng nước đầu vào để tối đa hóa hiệu quả xử lý của màng.
- Giảm thiểu hiện tượng bít tắc màng và kéo dài tuổi thọ của màng lọc.

Bên cạnh đó hệ thống lọc màng cũng yêu cầu quá trình rửa lọc được tiến hành thường xuyên để loại bỏ các chất bẩn ở màng lọc, ngăn chặn sự bít tắc màng.

Cũng giống như phương pháp hấp phụ, quá trình màng lọc cũng chỉ phân tách và cô lập các hoá chất dệt nhuộm chứ chưa xử lý triệt để, sau đó vẫn phải áp dụng các công nghệ khác để phân hủy thành các sản phẩm không gây hại.

1.2.3. Phương pháp oxy hóa tiên tiến

Nước thải nhuộm thường chứa nhiều chất màu là các hóa chất bền vững, khó phân hủy sinh học (persistent organic pollutants – POPs) do đó các quá trình xử lý thông thường, thậm chí cả các quá trình oxy hóa cũng không thể phân hủy được các chất màu.

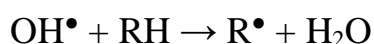
Gần đây, các quá trình oxy hóa tiên tiến (Advanced Oxidation Processes – AOPs) thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học bởi khả năng phân hủy cực mạnh, có thể bẻ gãy mạch các chất hữu cơ dạng POPs như chất màu, tạo thành các phân tử hữu cơ mạch ngắn dễ bị phân hủy sinh học hoặc thậm chí khoáng hóa hoàn toàn thành CO_2 , H_2O và các axit vô cơ.

Thật vậy, Các quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) là quá trình sử dụng gốc hydroxyl OH^\bullet có tính oxy hóa cực mạnh (Thế oxy hóa khử $E = 2,7\text{V/}$

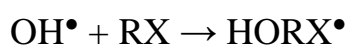
ESH) để oxy hóa các chất ô nhiễm ở nhiệt độ và áp suất môi trường. Tuy nhiên thời gian tồn tại của các gốc OH^\bullet có thể oxy hóa các chất hữu cơ với hằng số tốc độ phản ứng rất lớn, từ 10^6 đến $10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [13].

Quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ (RH hay RX), cơ kim loại và chất vô cơ có thể được thực hiện bởi 3 cơ chế sau [14]:

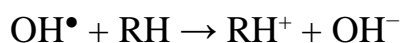
i) Tách 1 nguyên tử hydro (đề hydro hóa):



ii) Phản ứng cộng ở liên kết chưa no (hydroxylation):



iii) Trao đổi electron (oxy hóa - khử):



Trong số các phản ứng này, phản ứng cộng vào ở vòng thơm (cấu trúc phổ biến của các chất ô nhiễm hữu cơ bền) có hằng số tốc độ từ 10^8 đến $10^{10} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [15]. Do đó, hiện nay các quá trình AOP được xem như là nhóm các phương pháp xử lý rất hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ bền (POPs - Persistent Organic Pollutants) khó hoặc không bị phân hủy sinh học trong nước thành CO_2 , H_2O và các chất hữu cơ ngắn mạch hơn, ít độc hơn và có thể bị phân hủy sinh học.

Trong số các phương pháp oxy hóa tiên tiến, ozon hóa là quá trình sử dụng phân tử ozon (O_3) trực tiếp để tạo ra gốc hydroxyl do sự phân hủy của phân tử O_3 tạo ra oxy nguyên tử, oxy nguyên tử sau đó phản ứng với các phân tử nước sinh ra gốc hydroxyl. Ozon là một chất oxy hóa thân thiện với môi trường vì nó phân hủy thành oxy mà không tạo ra các sản phẩm phụ tự sinh ra trong phản ứng oxy hóa, Ozon được sử dụng rộng rãi trong việc lọc nước uống, xử lý nước thải và xử lý nước, khử trùng nước trong các hồ bơi nhân tạo,... Ozon có thể phản ứng với các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác nhau trong dung dịch nước thông qua cơ chế gốc tự do hydroxyl và bằng phản ứng trực tiếp của ozon phân tử với các chất ô nhiễm. Đối với chất màu azo, ozon

phản ứng trực tiếp với hằng số động học phản ứng rất cao từ 10^5 - 10^7 $M^{-1}s^{-1}$ và sản phẩm tạo ra là các chất hữu cơ mạch ngắn, dễ phân hủy sinh học.

Một trong những hạn chế của phương pháp ozon hóa là hiệu suất phân hủy các chất ô nhiễm phụ thuộc vào độ tan của ozon trong nước, mà độ tan của ozon trong nước khá thấp. Điểm yếu này đã được khắc phục bằng cách sử dụng ozon lỏng. Tuy nhiên, để phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm POP như chất màu trong nước sẽ tiêu tốn nhiều năng lượng và do đó làm tăng chi phí xử lý.

1.2.4. Phương pháp sinh học

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học (hay còn gọi là xử lý nước thải bằng vi sinh) là phương pháp xử lý dựa trên hoạt động sống của vi sinh vật, chủ yếu là sinh vật hoại sinh có trong nước thải.

Cơ chế xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học (xử lý nước bằng vi sinh) là vi sinh vật có trong nước thải sử dụng các hợp chất hữu cơ và một số chất khoáng làm nguồn dinh dưỡng và tạo ra năng lượng. Sản phẩm của quá trình phân hủy này là khí CO_2 , H_2O , ion và sulfite.

Xử lý sinh học có thể là xử lý vi sinh hiếu khí hoặc kỵ khí tùy thuộc vào sự có mặt hay không có oxy. Quá trình kỵ khí có thể được thực hiện với tải trọng hữu cơ lớn, loại bỏ một lượng lớn chất hữu cơ đồng thời tạo ra khí sinh học, tiêu thụ ít năng lượng hơn. Lượng bùn thải ra từ quá trình kỵ khí rất thấp. Tuy nhiên, hiệu suất khử màu của quá trình này không cao (đối với thuốc nhuộm axit là 80-90%, thuốc nhuộm trực tiếp là 81%). Ngược lại, quá trình hiếu khí đạt hiệu quả hơn 85%, nhưng lại tiêu tốn năng lượng cho quá trình sục khí và tạo ra một lượng lớn bùn.

Công trình xử lý sinh học thường được bố trí sau khi nước thải đã được xử lý sơ bộ qua các công trình xử lý cơ học, hóa học, vật lý.

Nguyên tắc chung của quá trình oxy hóa sinh học [16]:

Để thực hiện quá trình oxy hóa sinh học, các chất hữu cơ hòa tan, cả dạng keo và chất phân tán nhỏ trong nước thải cần được di chuyển vào tế bào của vi sinh vật. Theo quan điểm hiện đại nhất, quá trình xử lý nước thải hay

nói đúng hơn là thu hồi các chất bẩn từ nước thải và hấp thụ các chất bẩn này bởi vi sinh vật là một quá trình gồm ba giai đoạn:

- Sự di chuyển của các chất ô nhiễm từ pha lỏng lên bề mặt tế bào vi sinh vật do đối lưu và khuếch tán phân tử.

- Di chuyển các chất từ bề mặt ngoại bào qua màng bán thấm bằng sự khuếch tán do sự chênh lệch nồng độ các chất trong và ngoài tế bào.

- Quá trình chuyển hoá các chất trong tế bào vi sinh vật sinh năng lượng và tổng hợp chất mới của tế bào có hấp thụ năng lượng.

Nhược điểm của phương pháp này là phải tìm ra được chủng vi sinh vật thích hợp để phân hủy các hóa chất dột nhuộm vì hầu hết các hóa chất dột nhuộm là “độc tố” đối với các vi sinh vật, do đó đây vẫn đang và sẽ là một hướng nghiên cứu mới.

1.3. XỬ LÝ THỨ CẤP BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC MÀNG (MBR)

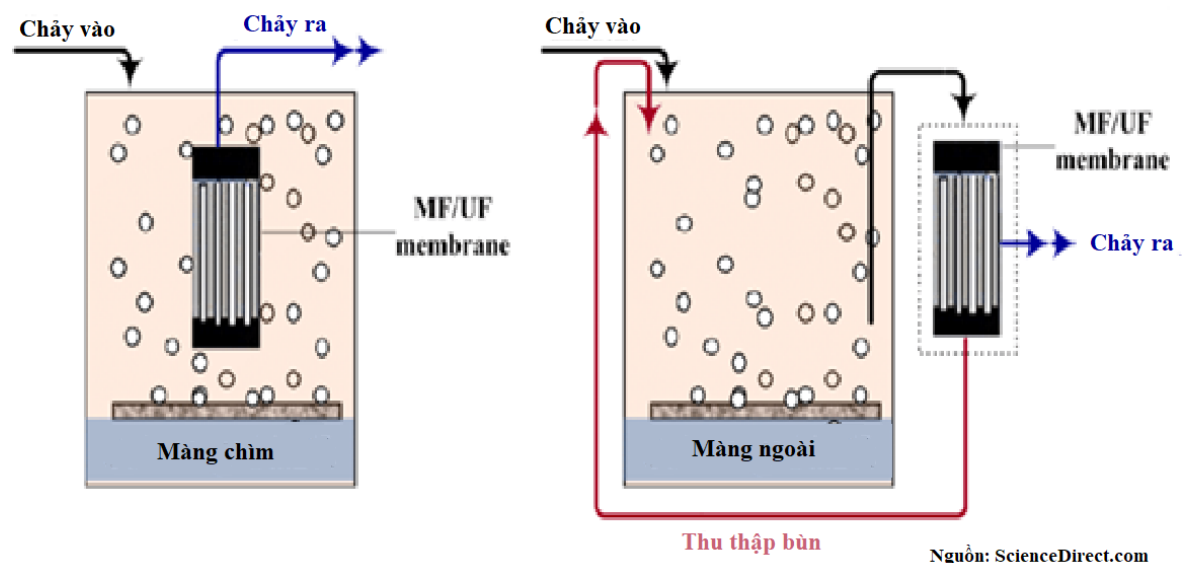
1.3.1. Nguyên tắc của phương pháp

Ozon được sử dụng rộng rãi trong việc lọc nước uống, xử lý nước thải và xử lý nước, khử trùng nước,... Ozon có thể phản ứng với các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác nhau trong dung dịch nước thông qua cơ chế gốc tự do hydroxyl và bằng phản ứng trực tiếp của ozon phân tử với các chất ô nhiễm đem lại hiệu quả xử lý cao. Tuy nhiên, để phân hủy hoàn toàn các chất ô nhiễm POP như chất màu trong nước thải dột nhuộm sẽ tiêu tốn rất nhiều năng lượng trong việc vận hành hệ thống ozon và do đó làm tăng chi phí xử lý. Do đó, để nâng cao hiệu quả xử lý và giảm chi phí vận hành, quá trình ozon hóa cần sử dụng kết hợp với một quá trình sinh học, trong đó ozon hóa được dùng để bẻ mạch các phân tử hữu cơ chất màu thành các chất hữu cơ mạch ngắn, dễ phân hủy sinh học, sau đó quá trình sinh học sẽ phân hủy trực tiếp các chất hữu cơ này thành sinh khối, CO₂ và nước. Cụ thể ở đây là phương pháp sinh học màng (MBR).

Công nghệ MBR dựa trên ứng dụng kết hợp giữa quá trình phân hủy bằng bùn hoạt tính lơ lửng và màng được phát triển từ những năm 70 của thế kỷ trước, nhưng trong những thập kỷ gần đây, nó mới được phát triển mạnh

mẽ và được ứng dụng rộng rãi. Trong công nghệ MBR, bùn sinh trưởng lơ lửng, các phản ứng sinh hóa như oxy hóa sinh học, nitrat hóa, khử nitơ, lên men,... diễn ra như các quá trình sinh học thông thường khác. Kích thước lỗ lọc thường dao động từ 0,1 đến 0,4 μm . Trong điều kiện bể bùn hoạt tính lơ lửng SBR, không khí được cấp liên tục vào giúp vi sinh vật sinh sống, phát triển, xử lý chất hữu cơ trong nước thải, bùn và vi sinh vật sinh ra từ quá trình hiếu khí sẽ được giữ lại qua cơ chế vi lọc. Màng vi lọc với kích thước lỗ siêu nhỏ sẽ giữ lại bùn, các hạt lớn và vi sinh vật sau quá trình SBR trong màng. Chỉ có nước thải đi qua nên giảm chi phí do không cần xây dựng bể lắng và bể khử trùng. Ngoài ra, màng ngăn (siêu lọc hoặc vi lọc) trong công nghệ MBR có thể khắc phục được những điểm yếu nói trên của phương pháp bùn hoạt tính thông thường. Đồng thời, nước sau xử lý có chất lượng ổn định hơn, đáp ứng các tiêu chuẩn khắt khe hơn [17].

Công nghệ MBR có sử dụng 2 cấu hình: màng đặt ngoài và màng nhúng chìm.



Hình 1.3. Sơ đồ hệ thống MBR dòng chìm và dòng ngoài

+ MBR chìm: hệ thống màng được nhúng bên trong bể phản ứng để tránh sử dụng bơm hồi lưu bùn nên chỉ cần một máy bơm duy nhất là có thể bơm nước đã xử lý ra khỏi hệ thống.

+ MBR ngoài: màng được bố trí bên ngoài, cách ly với bể sinh học. Hỗn hợp bùn trong bể phản ứng sinh học được bơm qua hệ thống màng với tốc độ cao, tạo ra dòng nước sản phẩm (pha đi qua) và bùn được giữ lại (pha giữ lại) sau đó quay trở lại bể phản ứng sinh học.

Trên thị trường, các loại module này thường được trang bị các thiết bị sục khí trong pha giữ lại, đồng thời giảm tốc độ dòng chảy để giảm sự lấp đầy chất rắn trong các kênh màng và lớp phủ bề mặt màng [18].

1.3.2. Ưu nhược điểm của phương pháp

a. Ưu điểm:

Bảng 1.8. Ưu điểm của phương pháp sinh học màng (MBR)

STT	Công nghệ màng MBR	Ưu đi
1.	Kích thước lỗ màng là 0,4 μm , màng MBR có thể tách các chất rắn lơ lửng, hạt keo, vi khuẩn, một số virus và các phân tử hữu cơ kích thước lớn.	- Tiết kiệm diện tích. - Không cần xây dựng bể lắng. - Không cần xây dựng bể khử trùng.
2.	Nước sau xử lý màng MBR có chất lượng tốt (SS <5 mg/L), BOD ₅ và COD thấp.	Có thể tái sử dụng nước thải: giải nhiệt, tưới cây, rửa đường, rửa toilet,...
3.	Thời gian lưu nước trong bể ngắn (2,5-5 giờ) so với công nghệ bùn hoạt tính thông thường (>6 giờ).	- Thể tích bể xây dựng nhỏ. - Tiết kiệm diện tích.
4.	- Nồng độ vi sinh trong bể sinh học cao (5-8 g/L so với thông thường chỉ khoảng 2-3 g/L). - Thời gian lưu bùn dài (50 ngày	- Bùn sinh ra ít. - Chi phí xử lý bùn giảm.

STT	Công nghệ màng MBR	Ưu đi
	so với thông thường chỉ khoảng 10-15 ngày).	
5.	Quá trình vận hành mang tính tự động hóa cao.	- Hệ thống hoạt động an toàn và chất lượng nước sau xử lý ổn định. - Ít nhân công vận hành.
6.	Sử dụng các cụm module màng MBR để hút nước sau xử lý.	Khi nâng công suất thì chỉ cần lắp đặt thêm module màng MBR mà không cần phải xây thêm bể xử lý.

b. Nhược điểm:

Bên cạnh các ưu điểm tuyệt đối ở trên, phương pháp này cũng có một số nhược điểm:

- Chi phí đầu tư cao do các modulun màng vẫn phải nhập khẩu, trong nước chưa sản xuất được.

- Hiện tượng bít tắc màng.

Tuy nhiên, cùng với sự phát triển của công nghệ, ngày nay có rất nhiều giải pháp được đưa ra nhằm khắc phục tình trạng tắc màng, nâng cao hiệu suất và tuổi thọ của màng như sục khí liên tục để cung cấp oxy cho quá trình xử lý. Điều này giúp sục rửa màng hoặc có chế độ vận hành phù hợp bơm nước định kỳ để không khí được sục rửa thổi bay các chất rắn tích tụ trong màng, định kỳ rửa ngược hoặc rửa màng bằng hóa chất thích hợp. Ngoài ra, một số vật liệu màng, có thể làm giảm sự tắc nghẽn, gần đây đã được tổng hợp thành công. Và với sự phát triển nhanh chóng của công nghệ tổng hợp và chế tạo vật liệu màng, giá thành vật liệu màng đã giảm nhanh chóng, tạo điều kiện thuận lợi cho công nghệ MBR cạnh tranh với các công nghệ truyền thống, trở thành công nghệ chính thức trong xử lý nước thải.

1.3.3. Tình hình nghiên cứu ứng dụng công nghệ MBR trong xử lý chất màu và nước thải dệt nhuộm

a. Trên thế giới:

Trên thế giới, công nghệ MBR đã được nghiên cứu và phát triển từ rất lâu, đến nay đã có khoảng 500 tổ chức trên thế giới, chủ yếu ở Châu Âu và Mỹ nghiên cứu và ứng dụng công nghệ này trong việc xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy. và ô nhiễm nước. Vì vậy, ở đây tôi chỉ giới thiệu một số nghiên cứu tiêu biểu có thể tham khảo để thực hiện đề tài.

Năm 2006, J. Radjenovic và các cộng sự đã thực hiện một nghiên cứu về việc xử lý dược phẩm trong nước thải bằng hệ thống MBR quy mô phòng thí nghiệm. Các thành phần trong dược phẩm như gemfibrozil, bezafibrate, ofloxacin, ... sau khi qua mô hình MBR đã được xử lý hiệu quả với hiệu suất cao (>80%) và nồng độ đầu ra của diclofenac, ketoprofen, ranitidine, gemfibrozil, bezafibrate, pravastatin và ofloxacin ổn định hơn so với hệ thống điều trị thông thường [20].

S. Gonzalez và các đồng nghiệp đã nghiên cứu việc loại bỏ thuốc trừ sâu có tính axit (MCP, MCPA, 2,4-D, 2,4-DP và bentazone) và dược phẩm có tính axit (diclofenac) bằng MBR. Kết quả cho thấy MBR có khả năng xử lý 44-85% tất cả các loại thuốc trừ sâu và diclofenec trừ bentazone [21].

Friha và cộng sự (2015) đã nghiên cứu hiệu suất của hệ thống MBR ngâm hiếu khí để xử lý nước thải dệt nhuộm và đã loại bỏ gần như hoàn toàn màu, COD, BOD5 và SS. Hơn nữa, độc tính tế bào do nước thải dệt nhuộm thô (RTWW) cũng giảm đáng kể (53%) với thời gian lưu thủy lực (HRT) là 2 ngày. Đồng thời, áp lực do RTWW gây ra đã giảm đáng kể [22].

Konsowa và cộng sự (2012) đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của MBR ngập hiếu khí trong xử lý Direct Red 81 trong nước thải dệt nhuộm. Kết quả cho thấy sự gia tăng tỷ lệ loại bỏ COD đi đôi với sự gia tăng của HRT và giảm nồng độ thuốc nhuộm ban đầu và áp suất xuyên màng (TMP). Nghiên cứu cũng xem xét tới hiện tượng bám bẩn màng [23].

Yun và cộng sự (2005) đã nghiên cứu ảnh hưởng của oxy hòa tan đến sự bám bẩn của màng bằng cách sử dụng MBR hiếu khí và thiếu khí để xử lý nước thải nhuộm tổng hợp. Kết quả cho thấy rằng sự tắc nghẽn trong điều kiện thiếu khí xảy ra nhanh hơn 5 lần so với trong điều kiện hiếu khí. Bên cạnh đó, màng sinh học thiếu khí cũng đồng đều và dày đặc hơn trên bề mặt màng, dẫn đến độ bám bẩn cao hơn so với màng sinh học hiếu khí [24].

Brik và cộng sự (2006) đã nghiên cứu hiệu suất của MBR để xử lý nước thải dệt nhuộm thu được từ nhà máy hoàn thiện polyester. Nó đã được chứng minh rằng hệ thống phần lớn có khả năng chống lại việc thay đổi tốc độ tải. Ngoài ra, sản lượng bùn biểu kiến rất thấp. Bổ sung chất dinh dưỡng không đóng góp nhiều vào việc nâng cao chất lượng nước thải. Nước sau xử lý bằng MBR không đạt tiêu chuẩn cấp nước tái sử dụng. Vì vậy, phương pháp này nên được kết hợp với một quy trình khác để xử lý nước thải dệt nhuộm [25].

Schoeberl và cộng sự (2004) đã nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian hút, thời gian chảy ngược và cường độ sục khí đến sự bám bẩn của MBR ngập hiếu khí trong xử lý nước thải nhà máy nhuộm. Yếu tố ảnh hưởng nhiều nhất được tìm thấy là thời gian hút, sau đó là cường độ sục khí và thời gian xả ngược. Cường độ sục khí và thời gian xả ngược ảnh hưởng mạnh đến sự bám bẩn ở thời gian hút cao. Tỷ lệ dòng chảy quan trọng là 0,85 được tìm thấy, dưới đó cường độ sục khí cao không góp phần cải thiện thêm tình trạng tắc nghẽn, trên đó, hiện tượng tắc nghẽn nặng xảy ra. Hiệu ứng này có thể bị mất cân bằng khi tăng cường độ sục khí ở một mức độ nhất định. Do khả năng bám bẩn liên quan đến hoạt động thời gian hút ở giá trị tối thiểu là 8 phút được đề xuất [26].

Yurtsever và các đồng nghiệp (2015) đã so sánh hiệu quả khi xử lý thuốc nhuộm azo trong nước thải tổng hợp giữa MBR kỵ khí và hiếu khí, cũng như hiệu suất lọc giữa hai loại này. Người ta thấy rằng anMBR có thể loại bỏ gần như hoàn toàn màu sắc, trong khi aeMBR chỉ có thể khử màu tối đa 50%. Tuy nhiên, khi nói đến thông lượng thẩm thấu, aeMBR hoạt động ổn định ngay cả ở 20 L/m².h, trong khi đối với anMBR, nó là 9 L/m².h [27].

b. Tại Việt Nam:

Công nghệ MBR đã được phát triển từ lâu nhưng ở Việt Nam mới bước đầu được nghiên cứu, ứng dụng trong những năm gần đây và số lượng công bố còn ít.

Bùi Xuân Thành và cộng sự (2019) vừa thành công trong việc sử dụng MBR xấp kết hợp với quá trình ozon hóa thành kháng sinh trong nước thải bệnh viện. Được biết, sự tích hợp rất hiệu quả, với hiệu quả cao nhất là 100% thu được trong điều trị bằng tetracyclin. Nó chứng minh rằng sự kết hợp này là một công nghệ đầy hứa hẹn để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ [28].

Nguyễn Minh Kỳ và cộng sự (2017) đã nghiên cứu hiệu quả của MBR xử lý nước thải khu dân cư trong thời gian 121 ngày với tốc độ tải hữu cơ (OLR) dao động từ 1,7 - 6,8 kg COD/m³ ngày. Người ta thấy rằng hệ thống MBR có thể giảm 89,4% TSS; 94,6% BOD₅; 92,6% COD; 64,6% TN và 79,2% TP và có thể áp dụng cho nước thải có tải lượng hữu cơ cao [29].

Nguyễn Sáng và cộng sự (2015) đã xem xét các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nước thải chăn nuôi lợn thực bằng MBR ngâm hiếu khí, cụ thể là HRT và nồng độ bùn hoạt tính. Kết quả chỉ ra rằng khi HRT = 24 giờ, MLSS = 6000 mg/L, việc loại bỏ 94% các chất hữu cơ dễ phân hủy đã đạt được. Tuy nhiên, để đạt được 99% amoni và 85% tổng lượng photpho (T-P) được loại bỏ, HRT cần phải tăng gấp đôi con số trước đó. Nếu giảm HRT xuống 8 giờ và đạt được hiệu quả tương tự, chúng ta cần tăng MLSS lên 12000 mg/L [30].

Về ứng dụng, chỉ có một số công trình xử lý nước thải tại các khu du lịch, khách sạn, bệnh viện phía Nam áp dụng công nghệ MBR. Tuy nhiên, công nghệ này do một số công ty chuyên cung cấp thiết bị hoàn thiện của nước ngoài lắp đặt nên giá thành còn rất cao, chưa phù hợp với điều kiện phát triển kinh tế của Việt Nam. Ở quy mô lớn hơn, mới chỉ có dự án xử lý nước thải Bệnh viện Điều dưỡng - Phục hồi chức năng thuộc Bộ Công Thương. Sử dụng công nghệ AAO & MBR do Công ty Môi trường Ngọc Lan sản xuất, các thông số như BOD₅, COD, NH₃, Coliform đều đạt QCVN 08 : 2008/

BTNMT cột A. Đồng thời, công nghệ này giúp tiết kiệm năng lượng, diện tích xây dựng lên đến 50% so với truyền thống. Công nghệ. Đối với việc ứng dụng công nghệ MBR trong xử lý nước ô nhiễm tại hồ Biển Bạch, thành phố Ninh Bình, tháng 10/2011, Trung tâm Tư vấn và Công nghệ Môi trường đã lắp đặt thử nghiệm mô đun xử lý nước ô nhiễm. Qua quá trình vận hành, lấy mẫu và phân tích chất lượng nước đầu ra cho thấy các thông số như BOD₅, COD, NH₃, Coliform đều đạt QCVN 08 : 2008/BTNMT cột A.

Qua tổng quan tài liệu, chúng ta có thể thấy MBR là một công nghệ rất có triển vọng trong xử lý nước thải nhà máy nhuộm, và cho đến nay, vẫn chưa có nghiên cứu nào ứng dụng công nghệ này trong xử lý chất màu và nước thải dệt nhuộm. Tuy nhiên, do cấu trúc phức tạp và khó phân hủy sinh học của thuốc nhuộm azo, nước thải sẽ được xử lý trước bằng phương pháp ozon hóa để làm cho chất khó phân hủy trở nên phân hủy sinh học. Công việc này tập trung vào việc đánh giá tính khả thi của việc sử dụng MBR ngâm hiếu khí để loại bỏ thuốc nhuộm azo - loại thuốc nhuộm thương mại phổ biến nhất trên thị trường.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

- Dung dịch tổng hợp RR120 sau khi ozon hóa với nồng độ RR120 đầu vào ổn định khoảng 20 - 22 mg/L và COD 300 - 400 mg/L, NO_3^- là 0,9 - 1,1 mg/L, pH 7,2 - 8,0. Do nồng độ nitrat không đáng kể nên đề tài này chỉ tập trung vào xử lý COD và RR120.

- Hệ thống thí nghiệm MBR hiếu khí kiểu nhúng chìm ở quy mô phòng thí nghiệm (công suất 2 L/h).

2.2. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ

❖ Hóa chất

Để duy trì hoạt động của vi sinh vật và phát triển MLSS, một số hóa chất được sử dụng làm chất dinh dưỡng cung cấp cho bể MBR hàng ngày.

Tất cả các hóa chất trong nghiên cứu đều thuộc loại tinh khiết phân tích

Bảng 2.1. Hóa chất sử dụng trong thực nghiệm

+ Glucose (Merck, 99.7%)	+ CaCl_2 (Merck, 98%)
+ NaHCO_3 (Merck, 99.7%)	+ $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99%)
+ NH_4Cl (Merck, 99.8%)	+ Acid Acetic (Merck, 99.8%)
+ K_2HPO_4 (Merck, 99%)	+ Alcohol 96% (Sigma Aldrich, 96%)
+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.5%)	+ Reactive Red 120 (Sigma Aldrich, 96%)

❖ Thiết bị

Bảng 2.2. Danh mục thiết bị sử dụng

STT	Tên thiết bị	Xuất xứ
1	Máy tạo Ozon (công suất 10 g/L)	Đức

STT	Tên thiết bị	Xuất xứ
2	Máy khuấy từ gia nhiệt 85-2	Trung Quốc
3	Máy quang phổ UVS-2700	Labomed (Mỹ)
4	Cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,0001\text{g}$	Sartorius (Đức)
5	Máy đo pH HI 9812-5	Hanna (Rumani)
6	Tủ sấy	Trung Quốc

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1. Phương pháp thực nghiệm

Các thí nghiệm được thực hiện tại Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

a. Hệ thí nghiệm tạo ozon:



Hình 2.1. Hệ thí nghiệm ozon sử dụng trong nghiên cứu

Theo sơ đồ trên, hệ ozon bao gồm các bộ phận chính sau:

❖ Bình oxy:

Bình oxy y tế: oxy được nạp vào bình theo tiêu chuẩn y tế độ tinh khiết đến 99%. Vỏ bình bằng thép dày cao cấp, sơn màu xanh; van và vỏ bình đồng bộ tiêu chuẩn. Chiều cao thân bình 1,5 m, áp suất làm việc 150 bar, thể tích bình là 40 L. Bình cung cấp oxy cho quá trình tạo khí ozon (Hình 2.2).



Hình 2.2. Bình oxy sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài

❖ Máy tạo ozon:

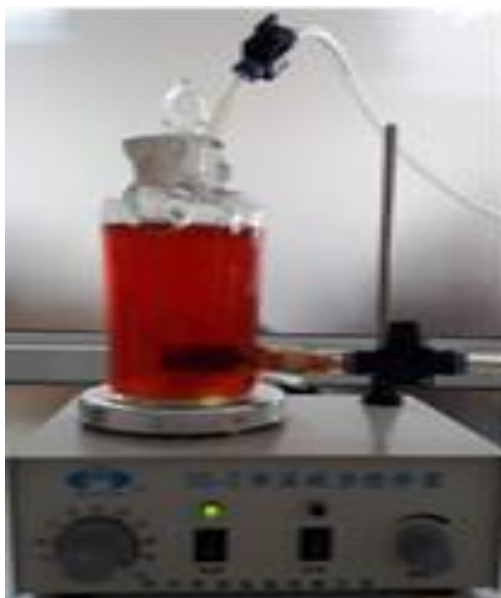
Máy tạo ozon D-10S sở hữu công nghệ ozon Canada, buồng phóng được cấu tạo có khả năng chống oxy hóa, làm mát trực tiếp bằng khí và tản nhiệt cánh nhôm. Bộ lọc làm sạch và khô không khí đầu vào giúp ngăn chặn được bụi di chuyển vào buồng phóng, lọc bớt tạp chất trong không khí để tăng chất lượng đầu ra Ozon. Ngoài ra, thiết bị sử dụng công nghệ Auto – Cooling tiên tiến, cho phép điều khiển hoạt động máy, tự động tắt khi nhiệt độ quá cao, đảm bảo an toàn khi vận hành. Bên cạnh đó một trong những tính năng quan trọng khác của máy là sự hiện diện của chiết áp điều chỉnh, cho phép người dùng tùy chỉnh mức sản lượng ozon theo nhu cầu (Hình 2.3).



Hình 2.3. Máy tạo ozon D-10S sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài

❖ Máy khuấy từ:

Máy khuấy từ gia nhiệt có kích thước: Dài x Rộng x Cao = 23cm x 16cm x 10cm. Được sử dụng để trộn đều dung dịch mẫu khi sục phản ứng với khí ozon nhằm kiểm soát nhiệt độ mẫu theo yêu cầu của thí nghiệm, đảm bảo an toàn khi làm thí nghiệm với chất độc hại dễ bay hơi.



Hình 2.4. Máy khuấy từ gia nhiệt sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài

Máy khuấy từ gia nhiệt (Hình 2.4) hoạt động tạo ra từ trường và sử dụng từ trường đó để trộn mẫu. Máy kết hợp cùng một thanh nam châm được gọi là cá từ; thanh cá từ này sẽ được thả vào trong lòng dung dịch cần khuấy

và với từ trường cực mạnh quanh bề mặt mà máy khuấy từ tạo ra, chúng sẽ tương tác với các thanh cá từ trong mẫu và tác động làm chúng quay với cường độ có thể điều chỉnh được để phù hợp với hệ thí nghiệm. Và khi các thanh cá từ này quay, nó sẽ sinh ra lực khuấy đảo dung dịch.

❖ Các thành phần khác bao gồm: Máy điều chỉnh lưu lượng dòng khí, sensor được kết nối và điều khiển bởi PLC. Máy khử khí có chứa KI để xử lý khí ozon dư.

Cách thức vận hành:

Oxy tinh khiết (99%) được cung cấp từ bình chứa oxi 40 L với lưu lượng khí điều chỉnh 0,5 L/phút đi vào máy tạo ozon D-10S (công suất 10 g O₃/h) qua van điều chỉnh lưu lượng dòng khí trên. Ozon ở dạng khí được hình thành qua hệ và tiếp tục bơm vào bình phản ứng kín dạng cột có thể tích 1 L. Bình phản ứng có thể tích 1 L dung dịch mẫu và lượng chất xúc tác được bố trí với các nồng độ khác nhau để tiến hành thí nghiệm. Khí ozon được cung cấp, phân phối đều bằng quả sủi bọt mịn để tăng khả năng chuyển hóa ozone từ pha khí sang pha lỏng trong suốt quá trình thí nghiệm. Trong bình có chứa con từ giúp tăng khả năng khuấy trộn đều dung dịch. Khí ozon dư sẽ qua bộ khử khí có chứa KI trước khi xả ra ngoài môi trường. Đường ống cung cấp khí O₃ vào và O₃ ra khỏi bình có lắp đặt van một chiều. Hệ thiết kế là một hệ kín, các thí nghiệm được tính toán hiệu quả xử lý trong bình phản ứng 1 L.

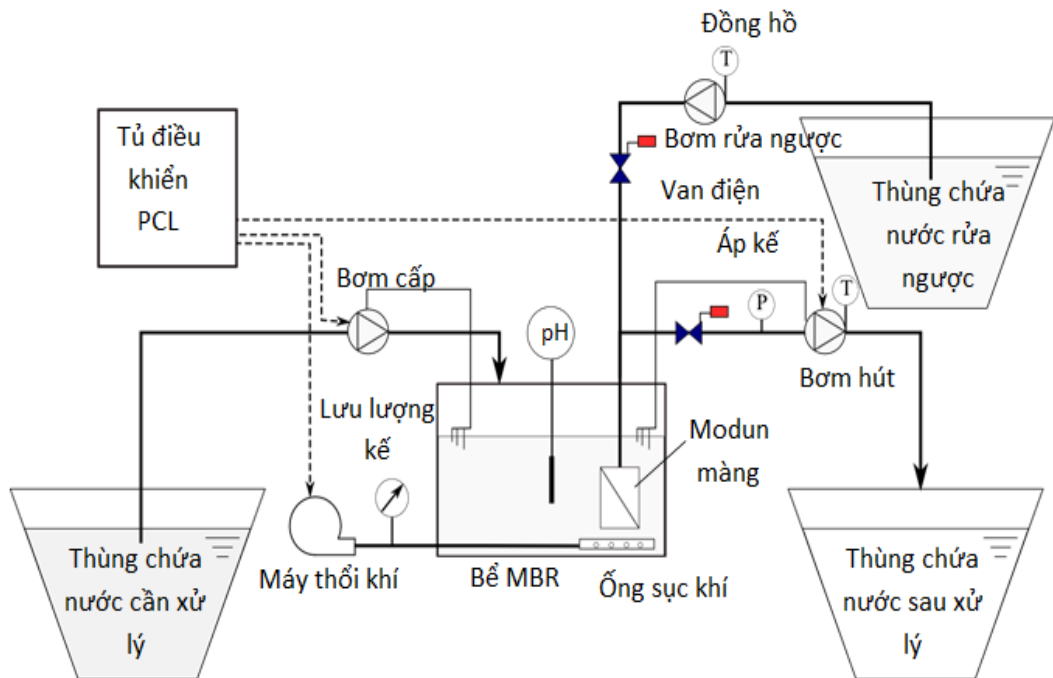
Mẫu phân tích được lấy ra từ bình phản ứng. Nồng độ RR120 sau quá trình xử lý bằng ozon giao động trong khoảng 20 - 22 mg/L. Thông số cụ thể có trong Bảng 2.3:

Bảng 2.3. Thông số chất mẫu sau quá trình ozon hoá

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	pH	-	7,2 - 8,0
2	COD	mg/L	300 - 400
3	RR120	mg/L	20 - 22

b. Hệ thí nghiệm MBR:

Hệ MBR hiệu khí kiểu nhúng được thiết kế và lắp đặt theo Hình 2.5:



Hình 2.5. Sơ đồ hệ thí nghiệm MBR sử dụng trong nghiên cứu

Theo sơ đồ trên, hệ MBR bao gồm các bộ phận chính sau:

❖ **Bể MBR:**

Làm bằng vật liệu thủy tinh hữu cơ trong suốt, hình hộp chữ nhật, có kích thước: Dài x Rộng x Cao = 30cm x 30cm x 50cm. Thể tích hiệu dụng của bể là 45L. Tuy nhiên, để ngăn những sự cố có thể phát sinh, dung tích sử dụng trong thí nghiệm là 36L. Bể chứa bùn hoạt tính, nước cần xử lý và tại đây xảy ra chủ yếu các quá trình phân hủy hiếu khí bằng bùn hoạt tính lơ lửng (Hình 2.6).



Hình 2.6. Hình ảnh bể sinh học – màng MBR sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài

❖ Modun màng:

Màng vi lọc (Microfiltration - MF) làm bằng vật liệu Polyvinylidene fluoride (PVDF), loại sợi rỗng có đường kính lỗ $0,4 \mu\text{m}$, chịu được áp lực 10-30 kpa, lực kéo dẫn: 120,000 kpa. Tổng diện tích bề mặt của modun màng là $0,1 \text{ m}^2$.



Hình 2.7. Hình ảnh modun màng MBR sử dụng trong các thí nghiệm của đề tài

❖ Bùn hoạt tính:

Bùn hoạt tính thu được từ bể aerotank của hệ thống xử lý nước thải Nhà máy sữa Hà Nội. Bùn được nuôi trong phòng thí nghiệm khoảng 4 tháng trước khi vào chạy thí nghiệm (bổ sung dinh dưỡng hàng ngày cho vi sinh như Bảng 2.4) cho nồng độ hỗn hợp chất rắn lơ lửng (MLSS) đạt 8.900-9.000 mg/L.

Bảng 2.4. Bảng pha chất dinh dưỡng nuôi vi sinh (tính cho 15 L dung dịch)

TT	Tên hóa chất	Khối lượng
1.	Glucozo	21,0 (g)
2.	NaHCO ₃	27,0 (g)
3.	NH ₄ Cl	4,69 (g)
4.	K ₂ HPO ₄	1,24 (g)
5.	FeSO ₄ .7H ₂ O	0,03 (g)
6.	CaCl ₂	0,30 (g)
7.	MgCl ₂ .6H ₂ O	0,03 (g)
8.	Cồn 96 %	5,25 (ml)

Nước bổ sung dinh dưỡng đầu vào có pH hơi kiềm (thường từ 7-7,5) thích hợp cho sự sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật trong bùn hoạt tính nên không cần phải điều chỉnh pH.

❖ Hệ thống rửa ngược làm sạch màng:

Đều đặn sau 24 giờ chạy hệ thí nghiệm, tiến hành rửa ngược màng bằng cách bơm nước sạch ngược từ màng ra nhằm mục đích loại bỏ cặn bám bám trên bề mặt màng. Cụ thể, dùng bơm ly tâm trực ngang tạo dòng chảy ngược qua từng sợi màng và sau đó được đẩy ra ngoài thông qua ống thoát nước của màng. Quá trình rửa ngược kéo dài trong khoảng từ 8 - 10 phút tùy vào tình

trạng bít tắc của bó màng.

❖ Các thành phần khác bao gồm: Bơm cấp và bơm hút, máy nén khí và các cảm biến như cảm biến mức nước, cảm biến lưu lượng, cảm biến pH, cảm biến nhiệt độ, cảm biến oxy hòa tan (DO) và đồng hồ đo lưu lượng khí, áp kế đo và hiển thị áp suất qua màng (TMP). Các bơm, máy thổi khí, sensor được kết nối và điều khiển bởi PLC.

Cách thức vận hành:

Dung dịch đầu vào chứa các chất ô nhiễm hữu cơ và chất màu RR120 được bơm nhu động bơm dẫn vào bể MBR. Tại đây, dưới tác dụng của các vi sinh vật hiếu khí có trong bùn hoạt tính và oxy không khí được sục liên tục bởi máy thổi khí, theo thời gian, các chất ô nhiễm hữu cơ và một phần các phân tử RR120 bị phân hủy thành CO₂, H₂O và sinh khối mới. Nước sạch sau đó được bơm hút qua modul màng, phần sinh khối, vi sinh vật và bùn hoạt tính bị giữ lại trong bể MBR bởi quá trình lọc màng nhờ các màng vi lọc có kích cỡ lỗ màng 0,4 μm. Tốc độ sục khí nằm trong khoảng 1,5 - 10 L/phút (DO được duy trì ở mức 4 - 5 mg/L). Máy sục khí ngoài việc cung cấp không khí cho vi sinh vật còn có nhiệm vụ thổi bay cặn bùn trong các kênh màng và hạn chế hiện tượng tắc màng. Khi áp suất TMP vượt quá 35 kPa (do màng bị tắc nghẽn nghiêm trọng), hai máy bơm sẽ tự động ngắt và bơm dung dịch rửa để rửa ngược màng.

2.3.2. Phương pháp phân tích

Việc phân tích các thông số được thực hiện theo các tiêu chuẩn và phương pháp sau:

a. Nhu cầu oxy hóa học (COD):

Nhu cầu oxy hóa học (COD) là phép đo lượng oxy cần thiết để oxy hóa các chất hữu cơ hòa tan và dạng hạt trong nước. Giá trị COD được phân tích bằng phương pháp chuẩn độ ngược theo SMEWW 5220C:2012. Khoảng xác định của phương pháp từ 4 - 400 mg/L.

b. Phân tích hàm lượng NO_3^- :

Giá trị Nitrat (NO_3^-) được xác định theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6180:1996 (ISO 7890/3 : 1988 (E)). Khoảng xác định của phương pháp từ 0,01 - 1 mg/L.

c. Hàm lượng chất rắn lơ lửng trong bùn (MLSS):

Mục đích của quá trình tách MLSS là xác định nồng độ bùn hoạt tính trong bể phản ứng sinh học và tính toán chính xác thể tích lắng của bùn. Giá trị MLSS được xác định theo Standard Methods SMEWW 2540D:2012. Cụ thể, nguyên tắc xác định MLSS trong xử lý nước thải bao gồm các bước sau:

Bước 1: Làm khô giấy lọc ở nhiệt độ khoảng 105°C (duy trì trong thời gian từ 1-2 giờ).

Bước 2: Xác định khối lượng giấy lọc A(g).

Bước 3: Dùng chân không để thu cạn bằng cách cho 50 ml thể tích mẫu đã lọc qua mẫu giấy đã được làm khô.

Bước 4: Cần làm khô giấy lọc có chứa bùn trong nước thải dưới nhiệt độ 105°C (1 giờ).

Bước 5: Lấy mẫu giấy này đi cân để xác định khối lượng B (g).

Công thức tính MLSS:

$$\text{MLSS} = (B-A) \times 100 / V_{\text{mẫu}} \text{ (mg / L)} \quad (2.1)$$

Trong đó:

MLSS: Nồng độ bùn hoạt tính (mg/L)

B: Trọng lượng của mẫu giấy có sinh khối (g)

A: Trọng lượng của mẫu giấy ban đầu

$V_{\text{mẫu}}$: Thể tích mẫu (mL)

d. Nồng độ của RR120:

Nồng độ thuốc nhuộm còn lại sau khi xử lý theo thời gian được xác định bằng phương pháp phân tích quang phổ (UV-Vis) bằng cách đo độ hấp

thụ của dung dịch thuốc nhuộm đã qua xử lý ở bước sóng 512 nm, sau đó thay độ hấp thụ trên đường chuẩn để xác định nồng độ thuốc nhuộm.

Nguyên tắc: Khi một tia sáng đi qua dung dịch, nó sẽ bị hấp thụ bởi các phân tử có trong dung dịch. Sự hấp thụ phụ thuộc vào đặc tính của các phân tử và dung dịch. Theo nguyên tắc Burger-Lamber-Beer, chúng ta có:

$$\text{Abs} = \lg(I_0/I) = kb \quad (2.2)$$

Trong đó:

Abs: độ hấp thụ

k: hệ số hấp thụ

b: chiều dài cuvet

Hệ số hấp thụ k phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch:

$$k = \epsilon C \text{ với } \epsilon \text{ là hằng số}$$

Như vậy:

$$\text{Abs} = \lg(I_0/I) = \epsilon b C \quad (2.3)$$

Độ hấp thụ Abs phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ C nên chúng ta có thể tính được nồng độ thuốc nhuộm trong dung dịch từ độ hấp thụ tương ứng.

e. Kính hiển vi điện tử quét (SEM):

Mẫu cho SEM bao gồm tất cả các loại, hình dạng và kích cỡ khác nhau. Kỹ thuật chuẩn bị do đó phải được đặt ra để thực hiện được với tất cả các sự khác nhau từ các mẫu hoàn hảo đến các mẫu phức tạp. Khi sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) cần phải tuyệt đối tuân thủ đúng yêu cầu về mẫu và chân không dựa theo các nguyên lý sau:

- Mẫu phải đảm bảo sạch đến mức tối đa có thể. Mọi nhiễm bẩn từ mẫu đều có thể làm hư hại hệ thống chân không của kính dẫn đến giảm hiệu quả sử dụng sau này.

- Các mẫu không dẫn điện phải được quan sát ở chế độ chân không thấp hoặc ESEM. Chỉ được quan sát ở chân không cao khi đã phủ mẫu. Việc dùng sai có thể làm bẩn buồng chân không.

- Các mẫu ướt, mẫu bản, mẫu hữu cơ, các mẫu có khả năng sinh khí, bay hơi chỉ được sử dụng ở chế độ ESEM và phải tuân thủ yêu cầu chuẩn bị mẫu nghiêm ngặt.

- Các mẫu bột phải đảm bảo gắn chắc chắn với keo dính, loại bỏ hoàn toàn các hạt tự do trước khi đưa vào buồng mẫu.

- Không chạm tay trần, thổi mẫu bằng miệng hoặc thổi/thở vào trong buồng mẫu vì các chất hữu cơ sẽ làm bẩn mẫu và buồng mẫu.

- Không đưa giá mẫu trong buồng kính hiển vi ra ngoài để chuẩn bị mẫu. Cần chuẩn bị trên một giá mẫu riêng bên ngoài.

- Các dụng cụ tiếp xúc nên thường xuyên được rửa sạch bằng siêu âm rồi làm khô khi bảo quản.

- Mẫu khi gắn phải đảm bảo chặt, không để chân không buồng mẫu hút bay gây nguy hại cho kính.

- Lựa chọn chất nền, keo gắn mẫu, chuẩn bị mẫu phù hợp.

2.3.3. Phân tích và xử lý số liệu

Kết quả thử nghiệm được xử lý bằng Microsoft Excel 2007.

a. COD:

$$\text{COD} = \frac{VT - VM}{V} * C_{\text{NMohr}} * 8000 \quad (2.4)$$

Trong đó:

VT: thể tích muối Mohr tiêu thụ cần thiết để chuẩn độ mẫu trắng

VM: thể tích muối Mohr tiêu thụ cần thiết để chuẩn độ mẫu phân tích

V: thể tích mẫu phân tích (V = 2mL)

C_{NMohr} : nồng độ của dung dịch muối Mohr (N)

8000: đương lượng gram của Oxy

Việc tính toán hiệu quả xử lý COD được chỉ ra như công thức dưới đây:

$$\text{Hiệu suất loại bỏ COD (\%)} = \frac{\text{COD}_i - \text{COD}_t}{\text{COD}_i} * 100 \quad (2.5)$$

Trong đó:

COD_i: Giá trị COD của nước thải đầu vào (mg/L)

COD_t: Giá trị COD của nước thải đầu ra sau các mốc thời gian khác nhau (mg/L)

b. Nồng độ Nitrat (NO₃⁻):

Nitrat được xác định bằng phương pháp đo quang ở bước sóng 415 nm.

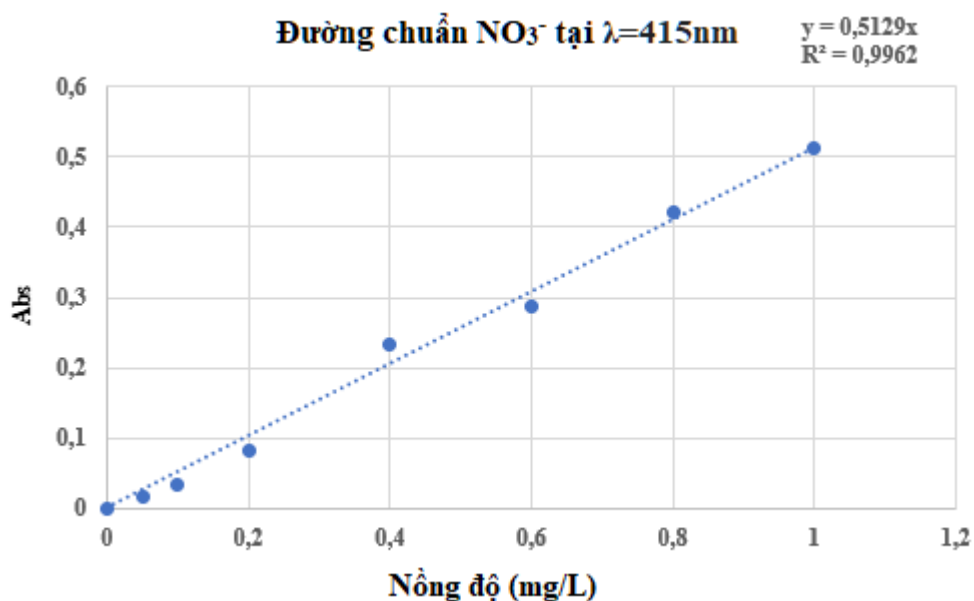
Phân tích dữ liệu và tính toán nồng độ Nitrat dựa trên đường chuẩn:

$$\text{Abs} = 0,5129 \times C \quad (2.6)$$

Trong đó:

Abs: Độ hấp thụ của dung dịch đã thử nghiệm

C: Nồng độ NO₃⁻ trong dung dịch thử nghiệm



Hình 2.8. Đường chuẩn của NO₃⁻ ở bước sóng 415 nm

c. Nồng độ RR120:

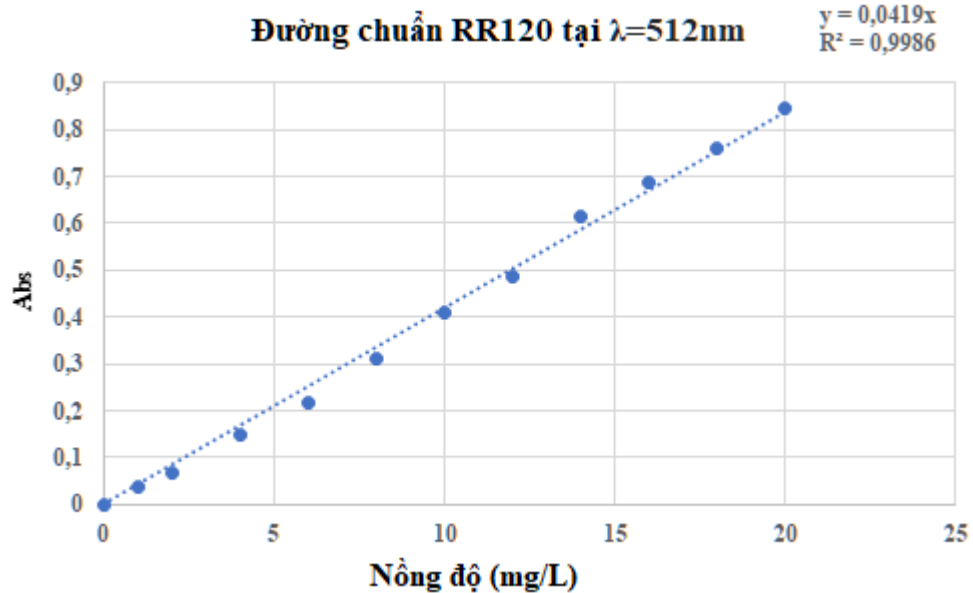
Phân tích dữ liệu và tính toán nồng độ RR120 dựa trên đường chuẩn:

$$\text{Abs} = 0,0419 \times C \quad (2.7)$$

Trong đó:

Abs: Độ hấp thụ của dung dịch đã thử nghiệm

C: Nồng độ RR120 trong dung dịch thử nghiệm



Hình 2.9. Đường chuẩn của RR120 ở bước sóng 512 nm

Hiệu suất của hệ xử lý được tính theo phương trình sau:

$$\%H = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (2.8)$$

Trong đó:

C_0 : Nồng độ ban đầu của RR120 (mg/L)

C: Nồng độ còn lại của RR120 sau các mốc thời gian khác nhau

2.4. CÁC NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.4.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của hệ MBR

a. Ảnh hưởng của chế độ sục khí đến hiệu suất xử lý chất ô nhiễm:

Các vi sinh vật trong hệ MBR là vi sinh vật hiếu khí, do đó hàm lượng Oxy cung cấp cho hệ có ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý của hệ, hay nói cách khác chế độ sục khí có ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả hoạt động của hệ MBR.

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của chế độ sục lên khả năng xử lý chất ô nhiễm của hệ MBR, các thí nghiệm được tiến hành như sau:

- Dung dịch tổng hợp RR120 trong nước sau quá trình ozon hóa được sử dụng làm dung dịch đầu vào cho hệ thống MBR có nồng độ COD trong khoảng 300 - 400 mg/L và nồng độ RR120 trong khoảng 20 - 22 mg/L, pH trong khoảng từ 7,2 - 8,0; được bơm liên tục vào bể MBR với lưu lượng duy trì ở mức 2 L/giờ và thời gian lưu nước là 18 giờ. Lưu lượng dòng lọc qua Modul màng cũng duy trì ở mức 2 L/giờ. Các điều kiện khác: bùn hoạt tính có MLSS = 7.500 - 9.000 mg/L. Các chế độ sục khí/ngung sục khí được điều chỉnh ở các chế độ: 50 phút/70 phút; 60 phút/60 phút; 70 phút/50 phút.

- Mẫu được lấy tại bể chứa nước sau xử lý với chu kỳ là 24 giờ và tiến hành phân tích COD, RR120 của các mẫu theo các phương pháp phân tích trình bày trong mục 2.3.

- Trên cơ sở hiệu quả xử lý COD, RR120 lựa chọn chế độ sục khí phù hợp và áp dụng cho các thí nghiệm kế tiếp.

b. Ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực:

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực (HRT) đến hiệu quả loại bỏ, các thí nghiệm được thực hiện như sau:

- Dung dịch đầu vào có nồng độ COD trong khoảng 300 - 400 mg/L và nồng độ RR120 trong khoảng 20 - 22 mg/L, pH trong khoảng 7,2 - 8,0; bùn hoạt tính có MLSS = 7.500 - 9.000 mg/L. Chế độ sục/ngung sục khí đã được chọn từ thí nghiệm trước. Lưu lượng dòng cấp và dòng lọc bằng nhau và điều chỉnh ở các chế độ 3 L/giờ, 2 L/giờ và 1.5 L/giờ, tương ứng với các thời gian lưu nước là 12, 18 và 24 giờ.

- Lấy mẫu nước bên trong bể chứa nước sau xử lý tại thời điểm 24 giờ và phân tích nồng độ COD, RR120 của các mẫu.

- Dựa trên kết quả, lựa chọn HRT phù hợp cho các thí nghiệm khác.

c. Ảnh hưởng của thời gian lưu bùn:

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu bùn (SRT) đến khả năng xử lý, các thí nghiệm được tiến hành như sau:

- Để nghiên cứu ảnh hưởng của SRT đến hiệu quả xử lý, nồng độ bùn được duy trì ở ba khoảng khác nhau: 5.000 - 7.500 mg/L (tương ứng với thời gian lưu bùn của 1 - 14 ngày), 7.500 - 9.000 mg/L (thời gian lưu bùn 15 - 28 ngày) và 9.000 - 10.900 mg/L (thời gian lưu bùn 29 - 42 ngày). Chế độ sục khí/không sục khí và HRT là các giá trị được chọn trong các thí nghiệm trên và được giữ không đổi trong tất cả các thí nghiệm.

- Lấy mẫu nước bên trong bể chứa nước sau xử lý tại thời điểm 24 giờ và phân tích nồng độ COD, RR120 của các mẫu.

- Dựa trên kết quả, lựa chọn SRT phù hợp cho các thí nghiệm khác.

2.4.2. Nghiên cứu chế độ tắc nghẽn màng

Để nghiên cứu hiện tượng tắc màng của hệ MBR khi xử lý chất màu RR120 trong nước, tiến hành thí nghiệm trong các điều kiện phù hợp đã tìm thấy trên.

Điều chỉnh lưu lượng bơm hút qua màng ở mức 60 L/giờ, hút nước ra trong khoảng thời gian 5 phút, đo thể tích nước thực tế thu được trong 5 phút để tính lưu lượng nước thấm qua màng. Công việc này được tiến hành mỗi ngày 1 lần trong suốt quá trình khoảng 40 ngày. Thống kê lưu lượng nước thấm qua màng mỗi ngày để đánh giá mức độ bít tắc màng theo thời gian.

Cắt 1 sợi màng trong bó màng, quan sát bề mặt màng dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) để đánh giá hình thái của lớp cặn bám trên bề mặt màng.

Phân tích thời gian gây bít tắc màng và đề xuất giải pháp phục hồi màng hiệu quả.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN HIỆU QUẢ XỬ LÝ COD VÀ RR120

3.1.1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí

Trong các hệ thống xử lý sinh học (phân hủy các chất hữu cơ bằng hệ vi sinh vật hiếu khí hoặc kỵ khí hoặc thiếu khí), chế độ sục khí đóng vai trò quan trọng trong việc xử lý các chất ô nhiễm. Thật vậy, việc sục khí nhằm cung cấp oxy hòa tan (DO) cho hệ vi sinh vật, do đó nếu tăng cường quá trình sục khí sẽ tạo điều kiện cho hệ vi sinh vật hiếu khí phát triển, ngược lại ngừng sục khí sẽ tạo điều kiện cho hệ vi sinh vật kỵ khí phát triển, trong khi quá trình sục khí yếu sẽ tạo điều kiện cho hệ vi sinh vật thiếu khí phát triển. Nhiều nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng DO tăng làm tăng khả năng xử lý COD và amoni nhưng lại ảnh hưởng đến khả năng xử lý nitrate, gián tiếp ảnh hưởng đến khả năng xử lý N-tổng.

Ngoài ra, khả năng phân hủy các chất màu cũng phụ thuộc nhiều vào điều kiện sục khí [27]. Theo nghiên cứu của Van der Zee và Villaverde [31], Carliell và cộng sự [32], trong hầu hết các trường hợp, thuốc nhuộm dễ bị khử trong điều kiện yếm khí. Tuy nhiên, nhược điểm chính của việc khử thuốc nhuộm azo trong điều kiện yếm khí là tạo ra các amin thơm, là các chất thường không bị phân hủy tiếp trong cùng điều kiện yếm khí [33, 34] và có xu hướng tích tụ độc tố [35, 36]. Ngược lại, các amin này lại dễ dàng bị chuyển hóa sinh học trong điều kiện hiếu khí [37, 38]. Do đó để tăng cường khả năng xử lý chất màu azo, người ta thường kết hợp đan xen các quá trình phân hủy hiếu khí và yếm khí.

Mặt khác, trên thực tế, việc sục khí có thể tiêu tốn đến 60 - 70% tổng năng lượng sử dụng của toàn bộ hệ thống xử lý nước hay nước thải [39]. Do đó, cần tiến hành sục khí luân phiên (chu trình S/D lặp đi lặp lại) để tiết kiệm năng lượng và tăng cường quá trình xử lý chất màu và quá trình nitrat hóa.

Vì vậy thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sục khí tới hiệu quả xử lý của hệ thống được tiến hành. Trong nghiên cứu này, các thí nghiệm

trên hệ thống MBR được thực hiện ở ba chế độ thời gian sục khí/nghỉ: 50 phút/70 phút; 60 phút/60 phút; 70 phút/50 phút. Tốc độ sục khí nằm trong khoảng 1,5 - 10 L/phút để duy trì DO khi sục khí ở mức 4 - 5 mg/L. Các điều kiện thí nghiệm khác được liệt kê chi tiết trong Bảng 3.1 dưới đây.

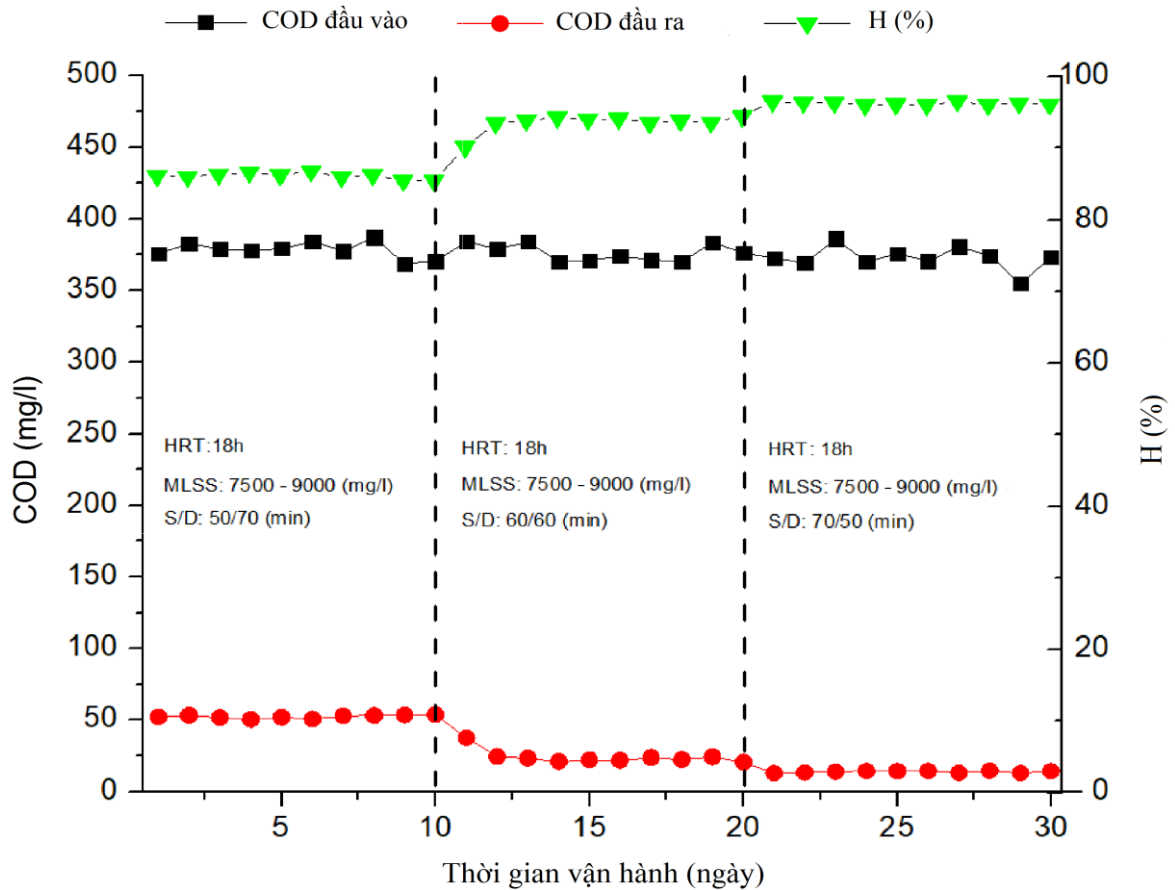
Bảng 3.1. Các điều kiện thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của chế độ sục khí đến hiệu quả xử lý COD và RR120

Thông số	Đơn vị	Chế độ 1	Chế độ 2	Chế độ 3
Lưu lượng	(L/giờ)	2,0	2,0	2,0
pH	–	7,6 ± 0,4	7,6 ± 0,4	7,6 ± 0,4
DO	mg/L	4 – 5	4 – 5	4 – 5
HRT	Giờ	18	18	18
Tải trọng hữu cơ	Kg COD/m ³ .ngày	0,501 ± 0,013	0,501 ± 0,013	0,501 ± 0,013
	Kg RR120 / m ³ .ngày	0,028 ± 0,0013	0,028 ± 0,0013	0,028 ± 0,0013
MLSS	mg/L	7.500 – 9.000	7.500 – 9.000	7.500 – 9.000
Sục khí/nghỉ	Phút/phút	50/70	60/60	70/50
Nhiệt độ	°C	25 - 32	25 – 32	25 - 32

Mỗi chế độ sục khí/nghỉ được thực hiện liên tục trong 10 ngày và lấy mẫu nước hàng ngày (vào cùng một giờ) để phân tích nồng độ COD và RR120.

3.1.1.1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí đến việc loại bỏ COD

Từ Hình 3.1 ta có thể thấy rằng khi tăng thời gian sục khí từ 50 phút lên 70 phút (đồng thời giảm thời gian không sục khí), hiệu quả xử lý COD tăng từ 86% lên 96% sau 10 ngày.



Hình 3.1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí/nghi đến việc loại bỏ COD trong quá trình xử lý MBR

Cụ thể, ở chế độ sục khí/ngưng sục 50 phút/70 phút (tương ứng với nồng độ DO nhỏ hơn, thời gian hoạt động của vi sinh vật kỵ khí cao hơn) trong 10 ngày đầu nghiên cứu, hoạt động của vi sinh vật hiếu khí sẽ bị ức chế dẫn đến hiệu quả xử lý COD thấp hơn. Tại ngày thứ 9 của nghiên cứu đo được nồng độ COD đầu vào thấp nhất đạt 368,61 mg/L kèm theo COD đầu ra có nồng độ đạt 53,62 mg/L; hiệu suất xử lý 85,45%. Trong ngày thứ 8 của nghiên cứu đo được nồng độ COD đầu vào cao nhất đạt 387,11 mg/L và nồng độ COD đầu ra đạt 53,32 mg/L tương ứng với hiệu suất xử lý 86,23%.

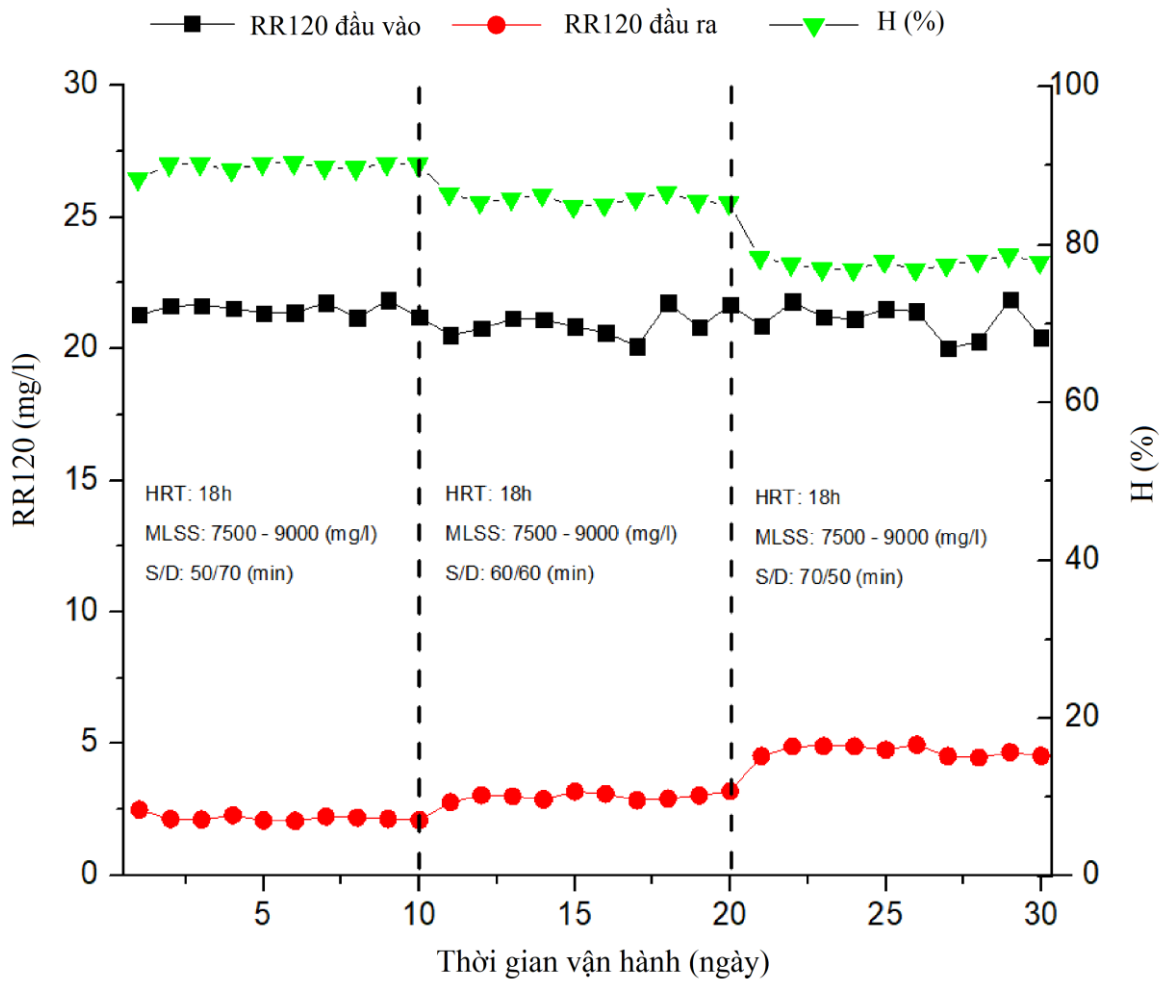
Ngược lại, khi chế độ sục khí/ngưng sục là 60 phút/60 phút hoặc 70 phút/50 phút, thời gian sục khí tăng lên, lượng DO cung cấp vào hệ thống xử lý cao, tạo môi trường thuận lợi cho vi sinh vật hiếu khí phát triển và ức chế sự phát triển của vi sinh vật kỵ khí. Kết quả là, hiệu quả xử lý COD của hệ thống MBR đã tăng từ 93,56% lên 96,25% đối với chế độ sục khí/ngưng sục là 60 phút/60 phút hoặc 70 phút/50 phút. Diễn hình như trong ngày thí nghiệm thứ 3 của chế độ sục khí/nghi là 60 phút/60 phút nồng độ COD đầu vào lớn đạt 384,00 mg/L và nồng độ COD đạt 23,54 mg/L, hiệu suất xử lý 93,87%.

Xu thế tăng hiệu suất phân hủy COD trong hệ MBR ở điều kiện hiếu khí so với điều kiện yếm khí cũng được quan sát thấy trước đó bởi Yursever và cộng sự [27]. Như vậy, để xử lý COD hiệu quả cao cần tiến hành ở chế độ có thời gian sục khí lớn.

3.1.1.2. Ảnh hưởng của chế độ sục khí đến việc loại bỏ RR120

Kết quả trên Hình 3.2 cho thấy khi tăng thời gian sục khí (đồng nghĩa với giảm thời gian ngưng sục khí) thì hiệu quả khử RR120 giảm. Cụ thể, với chế độ 50 phút/70 phút, nồng độ RR120 giảm từ $21,5 \pm 0,6$ mg/L xuống $2,1 \pm 0,4$ mg/L, hiệu suất loại bỏ trung bình đạt 89,9%. Diễn hình như vào ngày thí nghiệm thứ 9 chế độ sục khí/ngưng sục 50 phút/70 phút, khi nồng độ RR120 đầu vào cao đạt 21,85 mg/L và nồng độ RR120 đầu ra đạt 2,13 mg/L tương ứng với hiệu suất xử lý đạt 90,27%.

Ngược lại, khi thời gian sục khí tăng lên 70 phút và thời gian không sục khí là 50 phút, hiệu suất loại bỏ RR120 trung bình giảm xuống còn 77,6%. Ví dụ như ngày thí nghiệm thứ 9 của chế độ sục khí/ngưng sục 70 phút/50 phút, nồng độ RR120 đầu vào cao đạt 21,87 mg/L trong khi nồng độ RR120 tới 4,67 mg/L ứng với hiệu suất xử lý chỉ đạt 78,63%.



Hình 3.2. Ảnh hưởng của chế độ sục/ngừng sục lên hiệu quả khử chất màu RR120 có thể được giải thích như sau: quá trình khử thuốc nhuộm azo dựa trên phản ứng oxy hóa-khử, trong đó thuốc nhuộm đóng vai trò là chất nhận electron cuối cùng. Khi tăng thời gian sục khí, giảm thời gian dừng sục khí, lượng oxy hòa tan trong hệ thống sẽ tăng lên và lúc này oxy được sử dụng làm chất nhận electron thay cho các phân tử RR120. Trong khi các phân tử RR120 có thể được sử dụng làm chất nhận điện tử cuối cùng, dẫn đến sự phân cắt phân tử RR120 trong điều kiện yếm khí [40].

Sự ảnh hưởng của chế độ sục khí/ngừng sục lên hiệu quả khử chất màu RR120 có thể được giải thích như sau: quá trình khử thuốc nhuộm azo dựa trên phản ứng oxy hóa-khử, trong đó thuốc nhuộm đóng vai trò là chất nhận electron cuối cùng. Khi tăng thời gian sục khí, giảm thời gian dừng sục khí, lượng oxy hòa tan trong hệ thống sẽ tăng lên và lúc này oxy được sử dụng làm chất nhận electron thay cho các phân tử RR120. Trong khi các phân tử RR120 có thể được sử dụng làm chất nhận điện tử cuối cùng, dẫn đến sự phân cắt phân tử RR120 trong điều kiện yếm khí [40].

Xu thế giảm hiệu suất phân hủy chất màu diazo trong hệ MBR ở điều kiện hiếu khí so với điều kiện yếm khí cũng được quan sát thấy trước đó bởi Yurtsever và cộng sự [27]. Nhóm tác giả này đã sử dụng màng MF làm bằng

polyethersulfone có đường kính lỗ xốp 0,45 μm , diện tích modun màng 0,01 m^2 để phân hủy Remazol Brilliant Violet 5R (RBV-5R) trong nước thải tổng hợp.

Như vậy, muốn hiệu suất phân huỷ thuốc nhuộm azo nói chung, RR120 nói riêng càng cao thì cần giảm thời gian sục khí, tăng thời gian dừng sục khí. Xu thế ảnh hưởng này hoàn toàn trái ngược với trường hợp xử lý COD ở trên. Do đó, để hiệu suất xử lý COD và chất màu đều ở mức cao, chế độ sục khí/ngừng sục 60/60 phút là phù hợp nhất. kết quả này cũng phù hợp với lập luận ở trên bởi theo Van der Zee và Villaverde [31], Carliell và cộng sự [32], thuốc nhuộm azo dễ bị khử trong pha yếm khí (ngừng sục khí) tạo ra các amin thơm, sau đó các amin thơm này sẽ bị phân huỷ trong pha hiếu khí (sục khí) [37, 38].

Vì vậy chế độ sục khí/ ngừng sục 60/60 phút được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực

Sau khi điều tra chế độ sục khí/ngỉ, không thể không nói đến một yếu tố quan trọng khác dẫn tới việc tăng-giảm hiệu suất xử lý của hệ MBR – thời gian lưu thủy lực. Dựa trên nghiên cứu tổng quan trước đó cho rằng: việc thay đổi thời gian lưu thủy lực (HRT) kèm theo đây là việc thay đổi tải trọng hữu cơ đầu vào (OLR) đóng một vai trò quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý của hệ MBR.

Dựa vào nghiên cứu về điều kiện tối ưu của chế độ sục khí/ngỉ ở trên, tôi chọn chế độ sục khí/ngỉ 60 phút/60 phút cho nghiên cứu. Để nghiên cứu ảnh hưởng của HRT đến hiệu quả xử lý của hệ thống MBR, điều chỉnh lưu lượng đầu vào của MBR thành 3 L/giờ, 2 L/giờ, 1,5 L/giờ, tương ứng với HRT là 12, 18, và 24 giờ. Các điều kiện thí nghiệm khác có chi tiết trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Các điều kiện thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của HRT đến hiệu quả xử lý COD và RR120

Thông số	Đơn vị	HRT ₁	HRT ₂	HRT ₃
Lưu lượng	(L/giờ)	3,0	2,0	1,5
pH	–	7,6 ± 0,4	7,6 ± 0,4	7,6 ± 0,4
DO	mg/L	4 – 5	4 – 5	4 – 5
HRT	Giờ	12	18	24
Tải trọng hữu cơ	Kg COD/m ³ .ngày	0,752 ± 0,02	0,501 ± 0,013	0,376 ± 0,01
	Kg RR120/m ³ .ngày	0,042 ± 0,002	0,028 ± 0,0013	0,021 ± 0,001
MLSS	mg/L	7.500 – 9.000	7.500 – 9.000	7.500 – 9.000
Sục khí/nghi	Phút phút	60/60	60/60	60/60
Nhiệt độ	°C	28 – 32	28 – 32	28 – 32

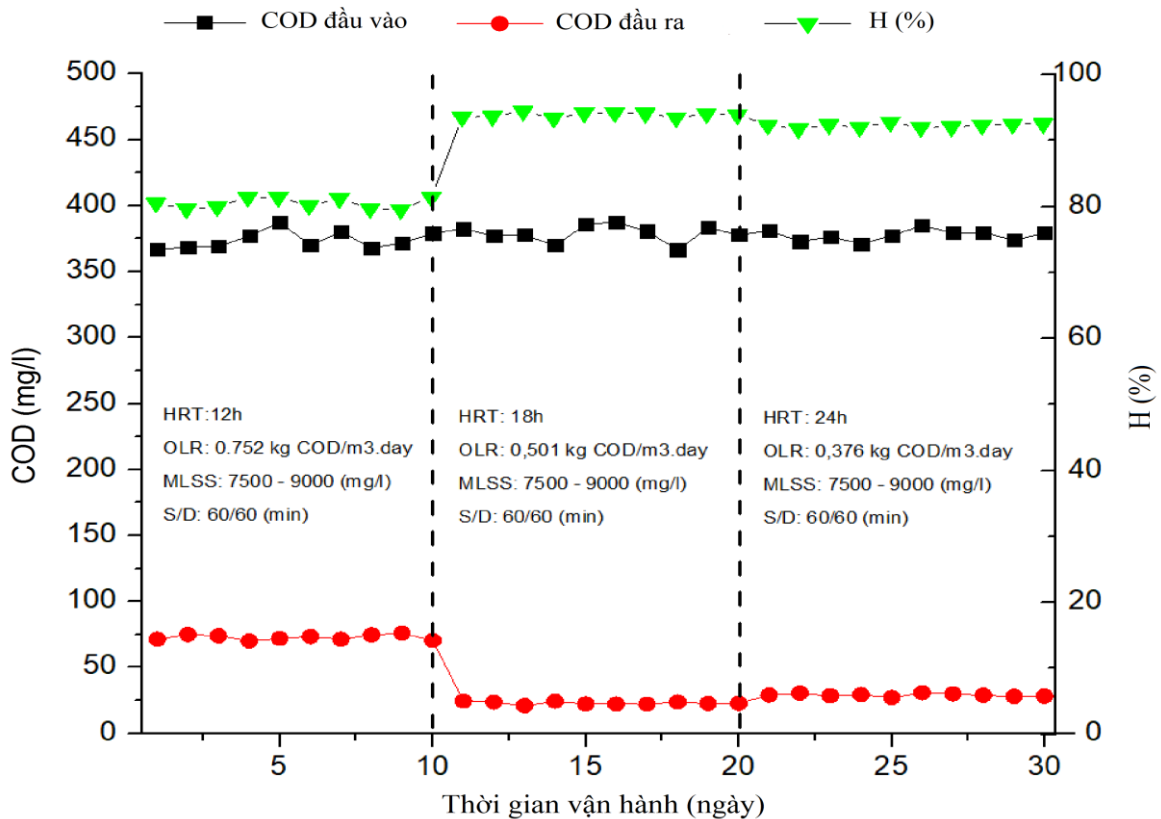
Mỗi chế độ được thực hiện liên tục trong 10 ngày và lấy mẫu nước hàng ngày để phân tích nồng độ COD và RR120.

3.1.2.1. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ COD

Kết quả trong Hình 3.3 cho thấy hệ thống MBR đạt được tỷ lệ loại bỏ COD trung bình là 93,9% và 92,3% tương ứng với trường hợp HRT là 18 và 24 giờ. Lấy ví dụ ngày thí nghiệm thứ 6 trong chế độ HRT 18 giờ, nồng độ COD đầu vào cao đạt 387,57 mg/L, nồng độ COD đầu ra thấp đạt 22,46 mg/L tương ứng với hiệu suất xử lý đạt tới 94,2%. Tuy nhiên, khi giảm HRT xuống 12 giờ, hiệu suất loại bỏ COD chỉ còn 80,5%. Thậm chí, tại ngày thí nghiệm thứ 8 trong chế độ HRT 12 giờ, khi nồng độ COD đầu vào thấp 367,90 mg/L

hiệu suất xử lý cũng chỉ đạt 79,69% tương ứng với giá trị COD đầu ra đạt 74,73 mg/L. Điều đó có nghĩa là thời gian lưu thủy lực 12 giờ là không đủ để vi sinh vật trong hệ MBR sử dụng đầy đủ cơ chất.

Ngược lại, so với kết quả trong trường hợp HRT 18 giờ, khi HRT được kéo dài đến 24 giờ, hiệu quả loại bỏ COD hầu như không thay đổi. Từ đó có thể suy ra rằng các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học trong đầu vào đã được vi sinh vật tiêu thụ gần như hoàn toàn trong vòng 18 giờ. Ngoài ra, khi HRT quá lâu, có thể trong bể phản ứng sinh học không đủ chất dinh dưỡng, vi sinh vật có thể chuyển sang trạng thái hô hấp nội sinh, thậm chí tự phân hủy [41]. Các vi sinh vật chết có thể hòa tan trong dung dịch hỗn hợp và ảnh hưởng đến chất lượng nước thải đầu ra.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ COD trong quá trình xử lý MBR

Theo nghiên cứu của Wang và cộng sự [42], việc loại bỏ toàn bộ COD của hệ thống MBR là do hai yếu tố, một là loại bỏ sinh học bởi vi sinh vật và hai là sự ngăn chặn vật lý bằng màng lọc và lọc cặn bám trên bề mặt màng

lọc. Cả hai yếu tố đều đảm bảo hiệu suất ngăn chặn các hạt và các chất cao phân tử trong quá trình lọc và sự ngăn chặn vật lý đóng góp khoảng 4-5,5% tổng lượng COD bị loại bỏ [43].

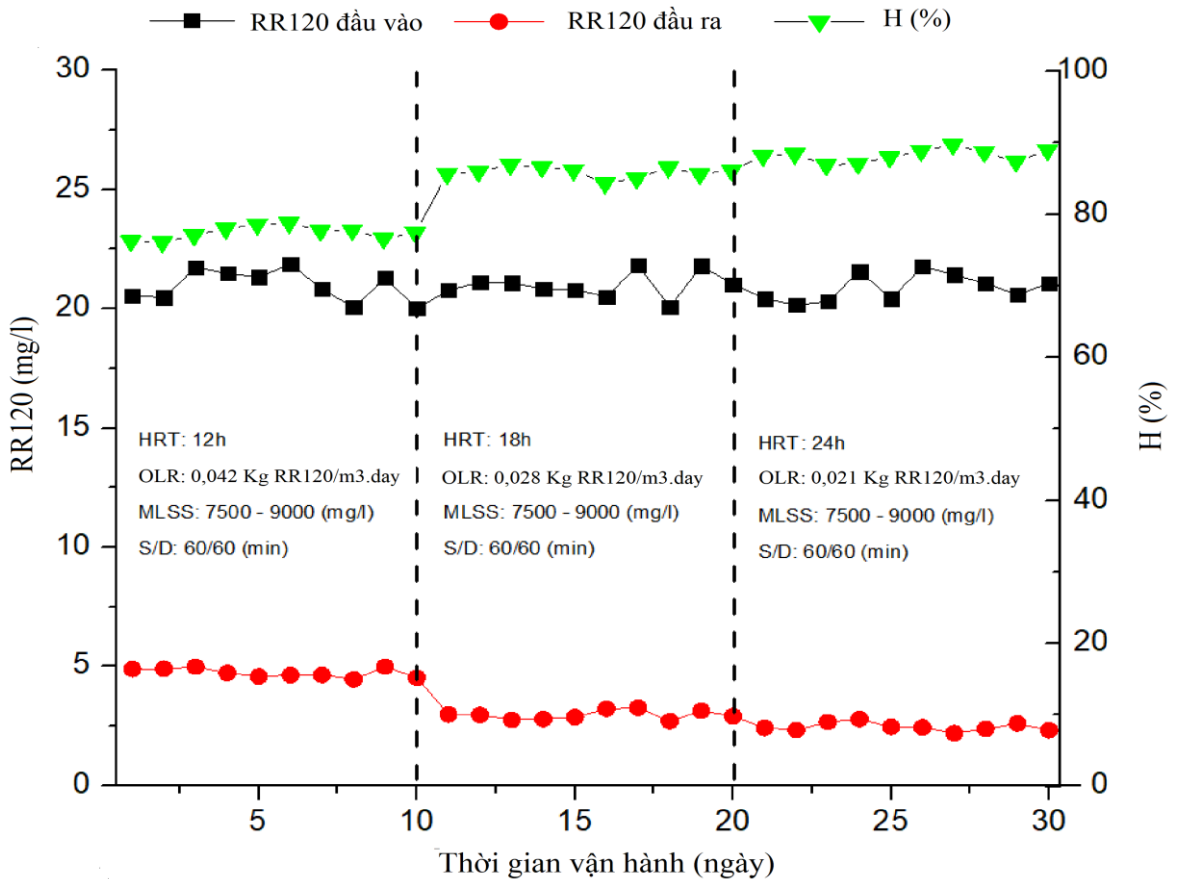
Ngoài ra, cũng cần xem xét vai trò khi sự có mặt của RR120 đã ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý COD của hệ thống MBR. Theo kết quả nghiên cứu của Konsowa và cộng sự [44], sự có mặt của chất màu azo trong dòng cấp có ảnh hưởng nhất định đến hiệu quả xử lý COD, cụ thể là khi lượng chất màu có mặt càng nhiều thì hiệu quả xử lý COD càng giảm do các phân tử chất màu có thể gây độc cho các vi sinh vật có mặt trong bùn hoạt tính. Do đó, khi kéo dài thời gian lưu thủy lực lên 24 giờ, có thể sự gia tăng tải lượng RR120 trong hệ MBR đã làm giảm nhẹ hiệu quả xử lý COD đi một chút như quan sát thấy ở trên.

Do đó, thời gian lưu thủy lực 18 giờ là lựa chọn phù hợp cho hệ MBR trong nghiên cứu này để loại bỏ COD.

3.1.2.2. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ RR120

Kết quả trong Hình 3.4 cho thấy hệ thống MBR đạt tỷ lệ loại bỏ RR120 trung bình tương tự là 85,9% và 88,2% trong trường hợp HRT lần lượt là 18 và 24 giờ. Nhưng với HRT trong 12 giờ, tỷ lệ loại bỏ RR120 giảm xuống còn 77,4%. Nguyên nhân có thể được giải thích như sau: trong hệ thống MBR, màng MF có thể loại bỏ phần lớn các chất lơ lửng, chẳng hạn như các hạt, chất keo và vi sinh vật, tuy nhiên, có thể không hiệu quả để loại bỏ các chất màu và cacbon hữu cơ hòa tan [45, 46]. Do đó, nhiều tác giả cho rằng cơ chế chính gây ra sự loại bỏ màu là sự hấp phụ trên sinh khối [47]. Phân hủy sinh học đường như đóng một vai trò nhỏ trong việc loại bỏ màu sắc vì tính chất khó phân hủy của thuốc nhuộm azo trong hệ thống bùn hoạt tính. Điều này đã được báo cáo nhiều trong các tài liệu [44]. Do đó, có thể khi tăng thời gian lưu thủy lực, lượng chất RR120 bị hấp phụ trên sinh khối sẽ tăng lên, dẫn đến tăng hiệu quả loại bỏ RR120 như đã quan sát ở trên. Kết quả này cũng phù hợp với một số kết quả nghiên cứu khác [48, 49].

Tuy nhiên, sự khác biệt về hiệu quả loại bỏ RR120 trong trường hợp HRT 18 giờ và 24 giờ là không đáng kể. Ví dụ, tại ngày thí nghiệm thứ 5 của chế độ HRT 18 giờ, nồng độ RR120 đầu vào đạt 20,80 mg/L và nồng độ RR120 đầu ra đạt 2,87 mg/L tương ứng với hiệu suất xử lý đạt 86,18%. Còn tại ngày thí nghiệm thứ 9 của chế độ HRT 24 giờ, nồng độ RR120 đầu vào đạt 20,59 mg/L và nồng độ RR120 đầu ra đạt 2,60 mg/L tương ứng với hiệu suất xử lý đạt 87,39%. Nguyên nhân có thể là do nồng độ RR120 ban đầu trong các thí nghiệm này khá thấp nên khi HRT tăng từ 18 giờ đến 24 giờ, sự khác biệt về lượng RR120 bị hấp phụ không được quan sát rõ ràng. Ngoài ra, khi thời gian lưu thủy lực quá lâu (24 giờ), sự có mặt của RR120 có thể đã gây nhiễm độc các vi sinh vật, làm giảm khả năng phân hủy sinh học RR120 của các vi sinh vật này. Theo kết quả nghiên cứu của Konsowa và cộng sự [44], càng có nhiều chất màu azo trong MBR thì hiệu quả loại bỏ càng kém.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của HRT đến việc loại bỏ RR120 trong quá trình xử lý MBR

Do đó, khi xem xét cả sự phân huỷ COD và RR120, thời gian lưu thủy lực của hệ MBR là 18 giờ sẽ phù hợp và giá trị HRT này được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của thời gian lưu bùn

Hệ thống MBR thường được vận hành với SRT dài để giảm lượng bùn thải phát sinh kèm theo đó là hiệu quả về mặt kinh tế giảm chi phí xử lý. Ngoài ra, do nồng độ bùn trong bể cao sẽ làm giảm khả năng nổi của bùn, tăng hiệu quả xử lý bùn hoạt tính.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của việc giữ bùn đến hiệu quả xử lý bằng MBR, thí nghiệm được thực hiện bằng cách duy trì nồng độ MLSS trong hệ thống ở ba khoảng giá trị khác nhau: SRT₁: 5.000 - 7.500 mg/L, SRT₂: 7.500 - 9.000 mg/L và SRT₃: 9.000 - 10.900 mg/L. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Các thông số đầu vào của nguồn nước được thiết lập như Bảng 3.3.

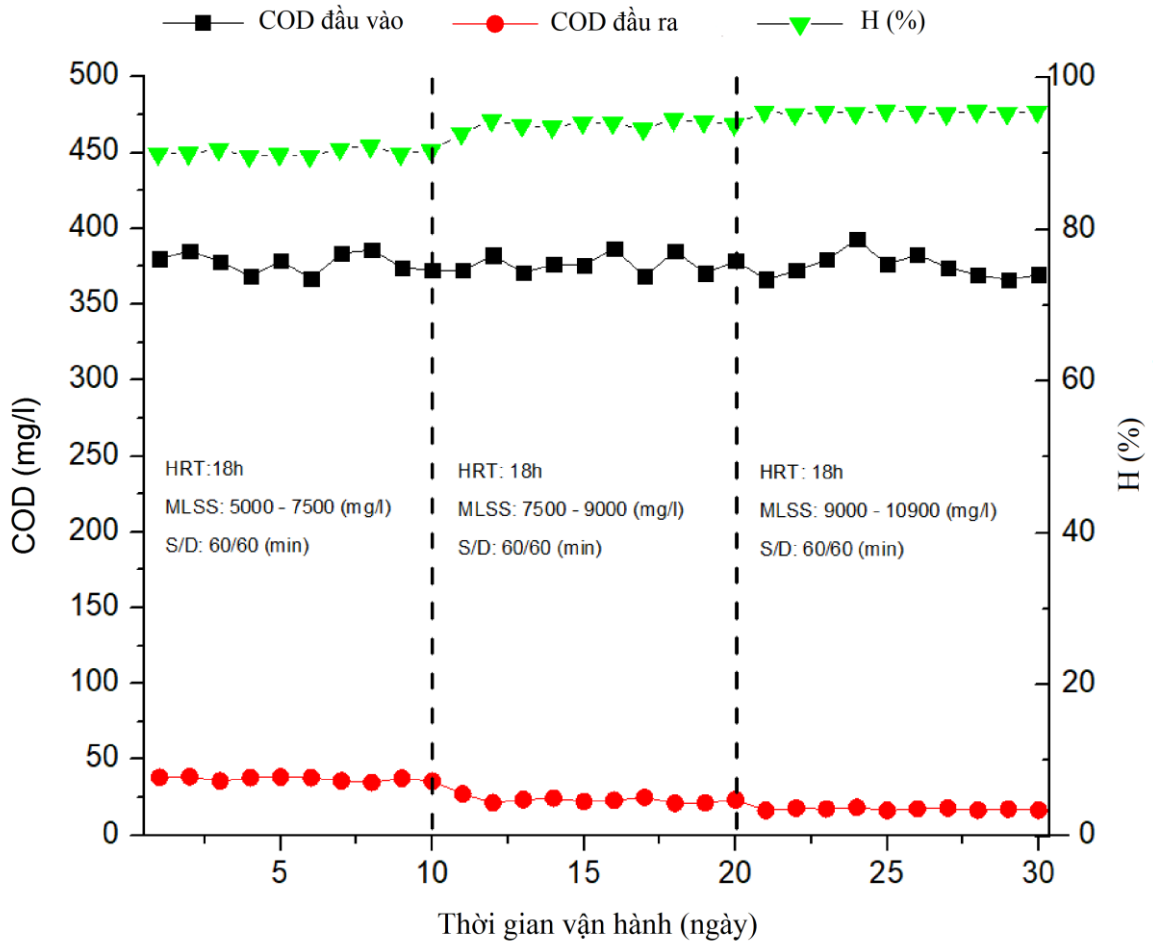
Bảng 3.3. Các điều kiện thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của SRT đến hiệu quả xử lý COD và RR120

Thông số	Đơn vị	SRT ₁	SRT ₂	SRT ₃
Lưu lượng	(L/giờ)	2,0	2,0	2,0
pH	-	7,6 ± 0,4	7,6 ± 0,4	7,6 ± 0,4
DO	mg/L	4 – 5	4 – 5	4 – 5
HRT	Giờ	18	18	18
Tải trọng hữu cơ	Kg COD/ m ³ .ngày	0,501 ± 0,013	0,501 ± 0,013	0,501 ± 0,013
	Kg RR120/ m ³ .ngày	0,028 ± 0,0013	0,028 ± 0,0013	0,028 ± 0,0013

Thông số	Đơn vị	SRT ₁	SRT ₂	SRT ₃
MLSS	mg/L	5.000 – 7.500	7.500 – 9.000	9.000 – 10.900
Sục khí/nghỉ	Phút/phút	60/60	60/60	60/60
Nhiệt độ	°C	27°C – 35°C	27°C – 35°C	27°C – 35°C

3.1.3.1. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ COD

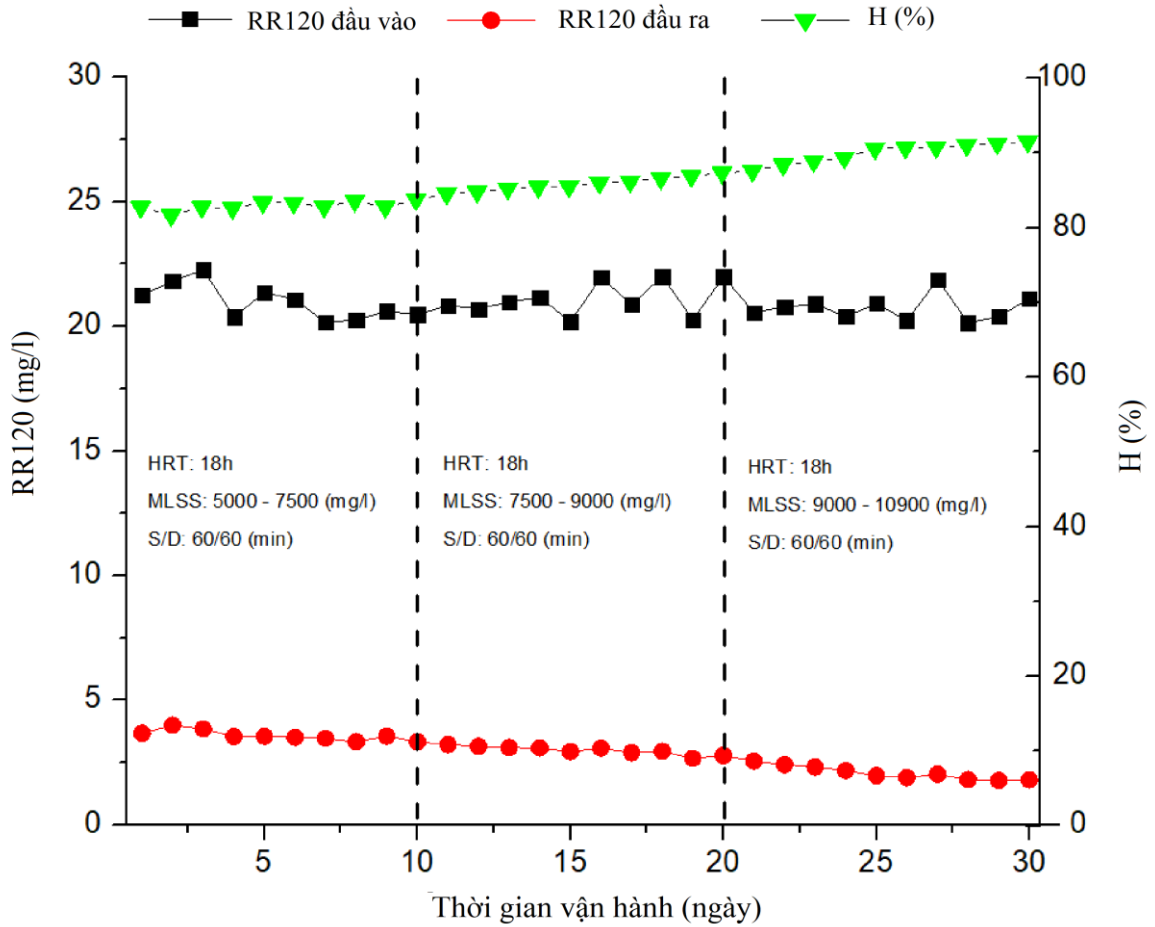
Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của SRT đến hiệu quả xử lý COD được thể hiện trên Hình 3.5. Có thể thấy rằng hiệu quả xử lý COD tăng lên khi thời gian lưu bùn tăng lên. Cụ thể, hiệu quả xử lý COD trung bình trong 10 ngày đạt 90,2%, 93,8% và 95,4% tương ứng với lần lượt MLSS1 là 5.000 - 7.500 (mg/L) (thời gian lưu bùn 1 - 14 ngày); MLSS2 là 7.500 - 9.000 mg/L (thời gian lưu bùn 15 - 28 ngày) và MLSS3 9.000 - 10.900 mg/L (thời gian lưu bùn 29 - 42 ngày). Hiệu quả xử lý COD của hệ thống MBR như vậy là tương đối cao và hiệu quả càng tăng khi SRT càng dài. Điều này là hợp lý vì theo Eddy và cộng sự, bể phản ứng sinh học duy trì nồng độ bùn ở mức cao và hiệu quả sau xử lý thường tốt hơn so với quy trình bùn hoạt tính truyền thống [50]. Hơn nữa, hầu hết các chất hữu cơ trong nước thải đầu vào (là sản phẩm phân hủy của RR120 bằng cách xử lý trước quá trình ozon hóa) là các chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học tạo thành sinh khối và trong quá trình lọc màng của hệ MBR, các chất lơ lửng và sinh khối đã bị chặn lại gần như hoàn toàn. Do đó, SRT càng cao, mật độ vi sinh vật và sinh khối càng lớn thì khả năng phân hủy chất hữu cơ vì thế cũng tăng lên.



Hình 3.5. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ COD trong quá trình xử lý MBR

3.1.3.2. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ RR120

Kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của SRT đến hiệu quả xử lý RR120 được thể hiện trên đồ thị Hình 3.6. Có thể thấy rằng tương tự như trường hợp COD, hiệu quả xử lý RR120 tăng khi SRT tăng. Cụ thể: hiệu quả xử lý RR120 trung bình trong 10 ngày là 82,92%; 85,85% và 90,00% tương ứng lần lượt ở MLSS1 là 5.000 - 7.500 (mg/L) (thời gian lưu bùn 1 - 14 ngày); MLSS2 là 7.500 - 9.000 mg/L (thời gian lưu bùn 15 - 28 ngày) và MLSS3 là 9.000 - 10.900 mg/L (thời gian lưu bùn 28 - 42 ngày). Nguyên nhân của hiệu ứng này tương tự như trong trường hợp COD được giải thích ở trên, cơ chế loại bỏ RR120 trong hệ thống MBR chủ yếu là do sự hấp phụ RR120 trên bề mặt sinh khối. Do đó, khi SRT tăng, mật độ sinh khối tăng, dẫn đến lượng RR120 bị hấp phụ trên sinh khối tăng, dẫn đến hiệu quả loại bỏ RR120 tăng.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của SRT đến việc loại bỏ RR120 trong quá trình xử lý MBR

Tuy nhiên, trong công nghệ MBR, SRT là một yếu tố ảnh hưởng đến sự tắc nghẽn màng lọc [51]. Nghiên cứu của Ahmed và cộng sự năm 2007 chỉ ra rằng việc tăng thời gian lưu chất rắn dẫn đến giảm nồng độ các chất cao phân tử ngoại bào (EPS) do sinh khối ở lâu hơn trong hệ thống. Có nghĩa là SRT giảm góp phần làm tăng EPS [52].

Năm 2008, Jiang et al. khảo sát sự phân hủy các sản phẩm vi sinh hòa tan (SMP) bằng quy trình MBR cũng đưa ra kết luận tương tự về ảnh hưởng của SRT đối với sự tắc nghẽn màng lọc [53]. SRT quá cao làm gia tăng hiện tượng tắc nghẽn màng do tăng tích tụ MLSS và độ nhớt của bùn [54] [55]. SRT quá cao cũng có thể dẫn đến nồng độ sinh khối cao, dẫn đến giảm hiệu quả sục khí. Trong một thí nghiệm để khảo sát ảnh hưởng của SRT đối với hiện tượng bám bẩn của màng trong MBR, Van den Broeck và cộng sự đã báo

cáo tỷ lệ tắc nghẽn màng ở SRT 30 ngày và 50 ngày so với SRT 10 ngày. Kết quả cho thấy rằng trên 50 ngày hoạt động có xu hướng gia tăng tắc nghẽn [56]. Việc SRT tăng có thể làm giảm lượng bùn thải, nhưng nếu SRT quá lớn có thể dẫn đến giảm lượng chất rắn lơ lửng dễ bay hơi, tăng lượng chất rắn không bay hơi, do đó làm giảm lượng sinh khối và kết quả là làm giảm hoạt tính sinh học của bùn hoạt tính [57].

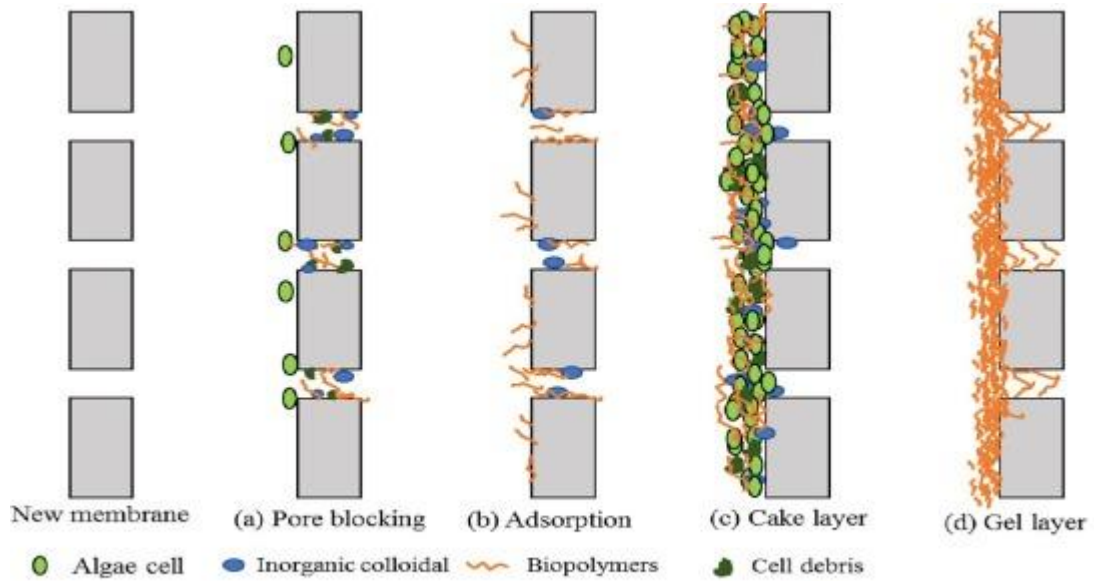
Do đó, để đảm bảo vẫn đạt được hiệu quả xử lý COD và RR120 cao kèm theo đó là việc giảm hiện tượng tắc nghẽn màng lọc, thời gian lưu bùn khoảng 15 - 30 ngày là phù hợp trong nghiên cứu này.

3.2. KHẢO SÁT SỰ BÁM BẮN CỦA MÀNG

3.2.1. Hiện tượng tắc nghẽn màng

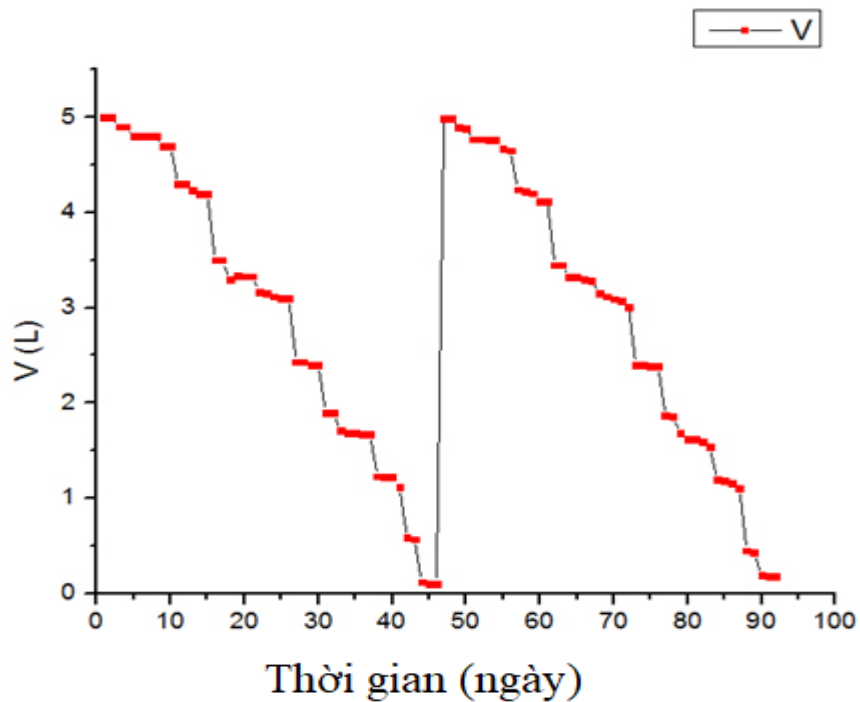
Tắc nghẽn màng là một hiện tượng phức tạp do nhiều nguyên nhân khác nhau gây ra. Có thể nói tất cả các yếu tố từ thiết kế hệ thống MBR, thiết kế cấu trúc màng lọc, lựa chọn vị trí sục khí hay cường độ sục khí, tính chất của nước thải đầu vào, thông số vận hành (SRT, HRT, công suất lọc,...) đều ảnh hưởng đến khả năng lọc của màng [58].

Để nghiên cứu sự bám bẩn của màng trong quá trình lọc màng MBR, tiến hành các thí nghiệm trong các điều kiện thích hợp đã tìm được ở trên. Vào thời điểm cuối mỗi ngày, thay đổi lưu lượng bơm hút qua màng thành 1 L/phút và đo thể tích nước đã lọc qua màng trong 5 phút. Quá trình này lặp lại trong 45 ngày và kết quả được thể hiện trong Hình 3.8 (đường biểu đồ đầu tiên). Kết quả thu được cho thấy nước lọc qua màng trong 10 ngày đầu ít dao động hơn, xấp xỉ tốc độ dòng chảy của màng nguyên sinh. Sau 10 ngày, lưu lượng nước qua màng giảm dần do bắt đầu xuất hiện hiện tượng màng bị tắc và sau khoảng 45 ngày thì nước không thấm được qua màng. Cắt một phần sợi màng và quan sát hình thái bề mặt của sợi màng bằng SEM, kết quả (Hình 3.9) cho thấy so với bề mặt màng nguyên sinh, bề mặt màng sau 45 ngày làm việc có nhiều chất bẩn bám trên bề mặt của màng sợi. Những chất bẩn này có thể là chất lơ lửng, chất hữu cơ, sinh khối và có thể một phần nhỏ của thuốc nhuộm RR120 bám vào bề mặt của màng.



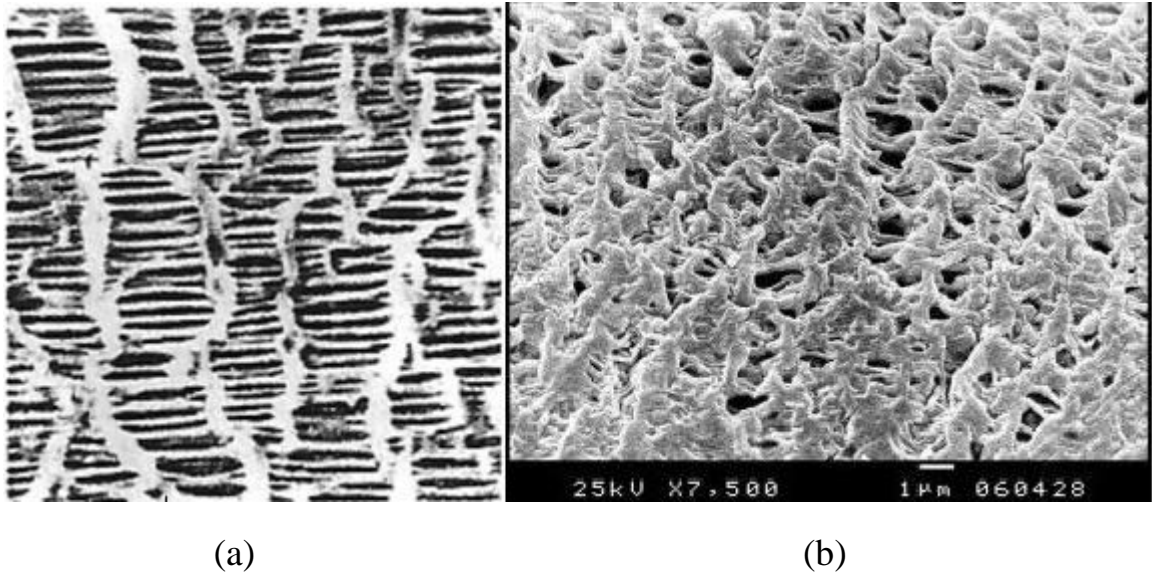
Nguồn: msrjournal.com

Hình 3.7. Hiện tượng tắc nghẽn màng



V: Lượng nước hút qua màng trong 5 phút

Hình 3.8. Lượng nước được hút ra 5 phút/ngày trong khoảng 45 ngày



Hình 3.9. Ảnh SEM bề mặt màng MF lúc đầu (a) và sau 45 ngày vận hành (b)

Kết quả cho thấy, để màng MBR hoạt động hiệu quả, trong thời gian 45 ngày cần tiến hành vệ sinh làm sạch màng lọc để tránh hiện tượng bít tắc màng hoàn toàn (hiện tượng xảy ra sau 45 ngày, khi nước hoàn toàn không thể thấm qua màng như quan sát thấy ở trên). Thời điểm cần làm sạch màng lọc sẽ phụ thuộc vào lưu lượng dòng thấm tối thiểu cần duy trì của hệ MBR. Ở đây, các cặn bám chủ yếu là các chất hữu cơ, có tương tác mạnh với màng lọc (màng lọc trong nghiên cứu này là polyme PVDF), do đó phương pháp loại bỏ cặn bằng rửa ngược là không đủ, cần kết hợp với phương pháp hóa học. Lựa chọn dung dịch NaOCl để rửa màng.

3.2.2. Phương pháp vệ sinh màng lọc bằng dung dịch NaOCl

Theo lý thuyết, quy trình vệ sinh màng lọc bằng dung dịch NaOCl gồm các bước sau:

- Bước 1: Làm sạch bằng phương pháp vật lý

Màng lọc được đưa ra khỏi hệ thống, sử dụng nước sạch để xịt rửa bùn và các chất bẩn bám dính trên bề mặt màng.

- Bước 2: Làm sạch bằng hóa chất

Pha dung dịch NaOCl 1.000 mg/L: pha 0,4 L NaOCl 10% vào 40 L nước sạch;

Đặt màng vào bể hóa chất và ngâm trong 2 giờ;

Chạy lại màng trong bể nước sạch trong 30 phút với công suất lọc 12 L/m².h, không cần sục khí.

Áp dụng phương pháp trên để tái sinh màng lọc đã bị tắc nghẽn sau 45 ngày hoạt động. Sau khi tiến hành rửa màng theo 2 bước ở trên, đo lại lưu lượng thấm qua màng trong 45 ngày liên tục để đánh giá hiệu quả rửa màng. Kết quả đo lại lưu lượng thấm qua màng được thể hiện bằng đường biểu đồ thứ hai trong đồ thị Hình 3.8. Kết quả thu được cho thấy lưu lượng dòng thấm qua màng sau khi rửa màng gần như hồi phục so với thời điểm màng còn mới. Do đó quy trình rửa màng này có thể được áp dụng cho các thao tác rửa màng sau này. Nếu vận hành đúng kỹ thuật và thường xuyên rửa màng, tuổi thọ của màng có thể kéo dài từ 5 - 10 năm.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. KẾT LUẬN

Nước thải có chứa chất hữu cơ nói chung và nước thải có chứa chất màu Reactive Red 120 nói riêng có thể xử lý hiệu quả bằng hệ thống MBR sau quá trình ozon hoá.

Hiệu quả xử lý chất màu Reactive Red 120 và các chất hữu cơ khác (là sản phẩm phụ khi ozon hóa chất màu RR120) của hệ MBR phụ thuộc vào chế độ sục khí, thời gian lưu thủy lực – tải trọng hữu cơ đầu vào và thời gian lưu bùn. Điều kiện phù hợp cho quá trình này là chế độ sục khí/ ngưng sục khí 60/60 phút, thời gian lưu thủy lực 18 giờ hay tải trọng hữu cơ lần lượt là 0,501 kg COD /m³.ngày và 0,028 kg RR120/m³.ngày, thời gian lưu bùn 15-30 ngày, khi đó hiệu suất xử lý COD đạt khoảng 90-95%, RR120 đạt khoảng 85-88%. Việc sử dụng liên tục hệ MBR trong 45 ngày có thể dẫn tới bít tắc màng hoàn toàn. Để tái sinh màng lọc cần kết hợp phương pháp vật lý và hóa học (dung dịch NaOCl 1.000 mg/L).

2. KIẾN NGHỊ

Do hạn chế về thời gian tiến hành thí nghiệm nên nghiên cứu này mới chỉ dừng lại ở việc nghiên cứu, đánh giá khả năng kết hợp quá trình ozon hóa và MBR để xử lý chất màu Reactive Red 120 trong nước. Một số nội dung nghiên cứu đề xuất thực hiện trong thời gian tới như:

- Phân tích, đánh giá hàm lượng chất màu Reactive Red 120 còn lại trong bùn hoạt tính của hệ MBR.

- Phương án xử lý bùn thải của hệ MBR nếu chất màu Reactive Red 120 còn tồn tại trong bùn thải với hàm lượng vượt Quy chuẩn cho phép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Senthil Kumar P., Suganya S., 2017, Introduction to sustainable fibres and textiles, *Sustainable Fibres and Textiles*, pp. 1-18.
2. Guha A.K., Islam M.S., 2009, Environmental Management in Textiles, *Bangladesh Textile Today*.
3. Dey Shuchismita, Islam Ashraful, 2015, A Review on Textile Wastewater Characterization in Bangladesh, *Resources and Environment*, 5, pp. 15-44.
4. Vítor Vasconcelos, Joana Azevedo, Mariasa Silva, Vítor Ramos, 2010, Effects of Marine Toxins on the Reproduction and Early Stages Development of Aquatic Organisms, *Mar Drugs*, 8(1), pp. 59-79.
5. Islam A., Guha A.K., 2013, Removal of pH, TDS and Color from Textile Effluent by Using Coagulants and Aquatic/Nonaquatic Plants as Adsorbents, *Resources and Environment*, 3(5), pp. 101-114.
6. Serkan Arslan, Murat Eyvaz, Ercan Gürbulak and Ebubekir Yüksel, 2016, A Review of State-of-the-Art Technologies in Dye-Containing Wastewater Treatment, *The Textile Industry Case, Textile Wastewater Treatment, E. Perrin Akçakoca Kumbasar and Ayşegül Ekmekci Körlü, IntechOpen*.
7. Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C.T., 2004, Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes– A review, *Global NEST Journal*, 6, pp. 222-230.
8. Trịnh Lê Hùng, 2009, *Kỹ thuật xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
9. Aliasghar N., Mohsen Y., Hossein A., Mahmoud D., Ziaeddin B., Aliakbar D., Anis H., 2019, Biosorption of Reactive Red 120 dye from aqueous solution using *Saccharomyces cerevisiae*: RSM analysis, isotherms and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 171, pp.418-427.
10. Aliasghar N., Mohsen Y., Hossein A., Mahmoud D., Ziaeddin B., Aliakbar D., Anis H., 2019, Biosorption of Reactive Red 120 dye from aqueous

- solution using *Saccharomyces cerevisiae*: RSM analysis, isotherms and kinetic studies, *Desalination and Water Treatment*, 171, pp.418-427.
11. Brown M.A., De Vito S.C., 1993, Predicting Azo Dye Toxicity, *Crit Review Environ Sci Technol*, 23, pp. 249-324.
 12. QCVN 13-MT:2015/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt nhuộm.
 13. J. Hoign (1997) "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters", *Water Science and Technology* 35, 1-8.
 14. G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, 1988, Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry. Part 3: Propane, *The Journal of Physical Chemistry*, 17, pp. 513-886.
 15. Võ Thành Vinh, Nguyễn Đức Hùng, Nguyễn Văn Minh, 2011, Cơ chế quá trình oxy hóa điện hóa Dimethioat, *Hội nghị Khoa học và Công nghệ Hóa Hữu cơ toàn quốc lần thứ 2*.
 16. Hoàng Văn Huệ, 2010, *Giáo trình xử lý nước thải*, NXB Xây dựng, Hà Nội.
 17. Teychené B, 2008, Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membrane. Application au traitement d'eaux usées urbaines par bioréacteur à membranes, *PhD Thesis, Université de Toulouse*.
 18. Buzatu P., Qiblawey H., Odai A., Jamaledin J., Nasser M., Judd S.J., 2018, Clogging vs. fouling in immersed membrane bioreactors, *Water Research*, 144, pp. 46-54.
 19. Gupta N., Jana N., Majumder C.B., 2008, Submerged membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment process: an overview, *Indian J. Chem. Technol*, 15, pp. 604.
 20. Jelena Radjenovic, Mira Petrovic, Damía Barceló, 2006, Analysis of pharmaceuticals in wastewater and removal using a membrane bioreactor, *Anal Bioanal Chem*, 387(4), pp. 1356-1377.

21. González S., Müller J., Petrovic M., Barceló D., Knepper T.P., 2006, Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors, *Environmental Pollution*, 144(3), pp. 926–932.
22. Friha I., Bradai M., Johnson D., Hilal N., Loukil S., Ben Amor F., Sayadi S., 2015, Treatment of textile wastewater by submerged membrane bioreactor: In vitro bioassays for the assessment of stress response elicited by raw and reclaimed wastewater, *Journal of Environmental Management*, 160, pp. 184–192.
23. Konsowa A.H., Eloffy M.G., El-Taweel Y.A., 2013, Treatment of dyeing wastewater using submerged membrane bioreactor, *Desalination and Water Treatment*, 51(4-6), pp. 1079–1090.
24. Yun M.A., Yeon K.M., Park J.S., Lee C.H., Chun J., Lim D.J., 2006, Characterization of biofilm structure and its effect on membrane permeability in MBR for dye wastewater treatment, *Water Research*, 40(1), pp. 45–52.
25. Brik M., Schoeberl P., Chamam B., Braun R., Fuchs, 2006, Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 41(8), pp. 1751-1757.
26. Schoeberl P., Brik M., Bertoni M., Braun R., Fuchs W., 2005, Optimization of operational parameters for a submerged membrane bioreactor treating dyehouse wastewater, *Separation and Purification Technology*, 44(1), pp. 61-68.
27. Yurtsever A., Sahinkaya E., Aktaş Ö., Uçar D., Çınar Ö., Wan, 2015, Performances of anaerobic and aerobic membrane bioreactors for the treatment of synthetic textile wastewater, *Bioresource Technology*, 192, pp. 564-573.
28. Bùi Xuân Thành, 2019, *Nghiên cứu ứng dụng công nghệ màng MBR kết hợp công nghệ oxy hóa bậc cao loại bỏ kháng sinh trong nước thải y tế*, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM, Hồ Chí Minh.
29. Nguyễn Minh Kỳ, Trần Thị Tuyết Nhi, Nguyễn Hoàng Lâm, 2017, *Nghiên cứu xử lý nước thải dân cư bằng công nghệ màng lọc sinh học MBR*

- (Membrane bioreactor), *Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ*, 52(A), tr. 72-79.
30. Nguyễn Sáng, 2016, *Nghiên cứu xử lý nước thải chăn nuôi bằng phương pháp sinh học kết hợp lọc màng*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.
 31. Van der Zee F. P., Villaverde, S., 2005, Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes–A short review of bioreactor studies, *Water Research*, 39, pp.1425-1440.
 32. Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Mulholland D.A., Senior E, 1995, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA*, 21(1), pp. 61-69.
 33. Mendez–Paz D., Omil F., Lema J.M., 2005, Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fedbatch and continuous conditions, *Water Research*, 39(7), pp. 771-778.
 34. Razo–Flores E., Donlon B.A., Field J.A., Lettinga G., 1996, Biodegradability of N–substituted aromatics and alkylphenols under methanogenic conditions using granular sludge, *Water Science Technology*, 33, pp. 47-57.
 35. Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo N., Buckley C.A., Mulholland D.A., Senior E., 1995, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA*, 21(1), pp. 61-69.
 36. Gottlieb A., Shaw C., Smith A., Wheatley A., Forsythe S., 2003, The toxicity of textile reactive azo dyes after hydrolysis and decolorization, *Journal of Biotechnology*, 101(1), pp. 49-56.
 37. Tan N.C.G., Borger A., Slender P., Svitelskaya A.V., Lettinga G., Field J.A., 2000, Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic reactor, *Water Science Technology*, 42(3), pp. 337-344.
 38. Isýk M., Sponza D.T., 2004, Simüle Tekstil Atýksuyunun Anaerobik/Aerobik Arýtýmý, *Ekoloji*, 14(1), pp. 1-8.

39. Rieger L., Takács I., Siegrist H., 2012, Improving Nutrient Removal While Reducing Energy Use at Three Swiss WWTPs Using Advanced Control, *Water Environment Research*, 84(2), pp. 170-188.
40. Isik M., 2004, Efficiency of simulated textile wastewater decolorization process based on the methanogenic activity of upflow anaerobic sludge blanket reactor in salt inhibition condition, *Enzyme Microbial Technology*, 35, pp. 399-404.
41. Feng F., Xu Z., Li X., You W., Zhen Y., 2010, Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process, *Journal of Environmental Sciences*, 22(11), pp. 1657-1665.
42. Wang Y., Huang X., Yuan Q.P., 2005, Nitrogen and carbon removals from food processing wastewater by an anoxic/aerobic membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 40(5), pp. 1733-1739.
43. Drioli E., Profio G., Curcio E., 2004, Hybrid membrane operations in water desalination and industrial processes rationalization, *Proceedings of IWA Specialized Conference on Water Environment-Membrane Technology*, Seoul, Korea.
44. Konsowa A.H., Abd El-Rahman H.B., Moustaf M.A., 2011, Removal of azo dye acid orange 7 using aerobic membrane bioreactor, *Alexandria Engineering Journal*, 50, pp. 117-125.
45. Zhang M., Li C., Benjamin M.M., Chang Y., 2003, Fouling and Natural Organic Matter Removal in Adsorbent/Membrane Systems for Drinking Water Treatment, *Environmental Science & Technology*, 37(8), pp. 1663-1669.
46. Brik M., Schoeberl P., Chamam B., Braun R., Fuchs, 2006, Advanced treatment of textile wastewater towards reuse using a membrane bioreactor, *Process Biochemistry*, 41(8), pp. 1751-1757.
47. Krull R., Doepkens E., 2004, Recycling of dyehouse effluents by biological and chemical treatment, *Water Science Technology*, 49(4), pp. 311-7.

48. Visvanathan C., Aim R.B., Parameshwaran K., 2000, Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment. Critical Reviews, *Environmental Science and Technology*, 30(1), pp. 1-48.
49. Zheng X., Liu J., 2006, Dyeing and printing wastewater treatment using a membrane bioreactor with a gravity drain, *Desalination*, 190(1-3), pp. 277-286.
50. Metcalf & Eddy, 2002, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, MC Graw-Hill, New York.
51. Water Environment Federation, 2011, *Membrane Bioreactors: Water Environment Federation (WEF) Manual of Practice No. 36*, McGraw-Hill: New York, NY, USA.
52. Ahmed Z., Cho J., Lim B.R., Song K.G., Ahn K.H., 2007, Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science*, 287, pp. 211-218.
53. Jiang T., Myngheer S., De Pauw D.J.W., Spanjers H., Nopens I., Kennedy M.D., Amy G., Vanrolleghem P.A., 2008, Modelling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR), *Water Research*, 42, pp. 4955-4964.
54. Liang S., Liu C., Song L., 2007, Soluble microbial products in membrane bioreactor operation: Behaviors, characteristics; fouling potential, *Water Research*, 41, pp. 95-101.
55. Pan J.R., Su Y., Huang C., 2010, Characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactor and its effect on membrane fouling, *Desalination*, 250, pp. 778-780.
56. Van den Broeck R., Van Dierdonck J., Nijskens P., Dotremont C., Krzeminski P., Van der Graaf J.H.J.M., Van Lier, J.B.; Van Impe J.F.M., Smets I.Y., 2012, The influence of solids retention time on activated sludge bioflocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR), *Journal of Membrane Science*, 401, pp. 48–55.

57. Do Khac Uan, Chu Xuan Quang, 2014, An assessment of the influences of sludge retention time on biomass properties in wastewater treatment by membrane bioreactor, *Journal of Analytical Sciences*, 19(3), pp. 92-98.
58. Meng F., Chae S.R., Drews A., Kraume M., Shin H.S., Yang F., 2009, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, 43(6), pp. 1489-1512.

PHỤ LỤC

1. Kết quả chi tiết của nghiên cứu về ảnh hưởng của chế độ sục khí/nghi

Bảng 1. Ảnh hưởng của chế độ sục khí/nghi đến việc loại bỏ COD và RR120

Ngày	COD (mg/L)			RR120 (mg/L)		
	COD vào	COD ra	H%	RR120 vào	RR120 ra	H%
1	375,89	52,24	86,10	21,29	2,48	88,36
2	382,86	53,42	86,05	21,63	2,12	90,2
3	379,09	51,82	86,33	21,65	2,11	90,25
4	378,09	50,50	86,64	21,55	2,27	89,48
5	379,20	52,05	86,27	21,36	2,07	90,29
6	384,45	50,82	86,78	21,37	2,06	90,36
7	377,58	53,02	85,96	21,76	2,22	89,8
8	387,11	53,32	86,23	21,19	2,18	89,69
9	368,61	53,62	85,45	21,85	2,13	90,27
10	370,44	53,94	85,44	21,21	2,08	90,19
11	384,37	37,75	90,18	20,52	2,77	86,48
12	379,12	24,53	93,53	20,77	3,03	85,41
13	384,00	23,54	93,87	21,15	2,99	85,86
14	370,28	21,11	94,3	21,12	2,88	86,34
15	370,83	22,21	94,01	20,85	3,17	84,81

Ngày	COD (mg/L)			RR120 (mg/L)		
	COD vào	COD ra	H%	RR120 vào	RR120 ra	H%
16	374,28	21,93	94,14	20,62	3,08	85,05
17	371,32	23,95	93,55	20,09	2,84	85,87
18	369,92	22,60	93,89	21,75	2,91	86,62
19	383,81	24,41	93,64	20,81	3,02	85,49
20	376,29	20,81	94,47	21,67	3,19	85,3
21	372,73	13,04	96,50	20,88	4,52	78,36
22	369,19	13,34	96,39	21,80	4,89	77,56
23	386,28	14,05	96,36	21,21	4,90	76,9
24	369,85	14,66	96,04	21,13	4,90	76,83
25	375,82	14,41	96,17	21,52	4,76	77,88
26	370,43	14,64	96,05	21,42	4,96	76,84
27	380,72	13,21	96,53	20,02	4,52	77,43
28	374,23	14,73	96,06	20,29	4,47	77,95
29	354,91	13,17	96,28	21,87	4,67	78,63
30	373,26	14,52	96,11	20,42	4,53	77,82

2. Kết quả chi tiết của nghiên cứu về ảnh hưởng của HRT

Bảng 2. Ảnh hưởng của chế độ sục khí/nghỉ đến việc loại bỏ COD và RR120

Ngày	COD (mg/L)			RR120 (mg/L)		
	COD vào	COD ra	H%	RR120 vào	RR120 ra	H%
1	367,09	71,47	80,53	20,56	4,88	76,25
2	368,40	74,94	79,66	20,47	4,89	76,09
3	369,21	74,05	79,95	21,74	4,98	77,09
4	376,90	70,11	81,40	21,48	4,72	78,02
5	387,20	71,99	81,41	21,33	4,57	78,58
6	370,12	73,54	80,13	21,87	4,63	78,81
7	380,22	71,43	81,21	20,82	4,64	77,72
8	367,90	74,73	79,69	20,06	4,45	77,8
9	371,57	76,00	79,55	21,30	4,98	76,63
10	379,10	70,53	81,40	20,01	4,52	77,43
11	382,36	24,63	93,56	20,77	2,98	85,67
12	377,06	23,77	93,70	21,11	2,96	85,99
13	377,74	21,07	94,42	21,09	2,75	86,95
14	369,91	24,42	93,40	20,82	2,79	86,58
15	385,74	22,45	94,18	20,80	2,87	86,18

Ngày	COD (mg/L)			RR120 (mg/L)		
	COD vào	COD ra	H%	RR120 vào	RR120 ra	H%
16	387,57	22,46	94,20	20,51	3,21	84,36
17	380,58	22,29	94,14	21,81	3,26	85,04
18	366,52	23,90	93,48	20,08	2,70	86,57
19	383,28	22,73	94,07	21,80	3,13	85,64
20	377,77	22,87	93,94	21,03	2,91	86,15
21	381,02	29,12	92,36	20,42	2,42	88,17
22	372,80	30,59	91,79	20,16	2,33	88,45
23	376,57	28,54	92,42	20,31	2,66	86,89
24	371,04	29,49	92,05	21,57	2,79	87,08
25	377,30	27,18	92,80	20,43	2,46	87,97
26	384,80	30,82	91,99	21,77	2,43	88,85
27	379,43	30,01	92,09	21,42	2,20	89,74
28	379,61	29,01	92,36	21,06	2,38	88,7
29	373,85	28,07	92,49	20,59	2,60	87,39
30	379,24	28,29	92,54	21,08	2,32	88,99

3. Kết quả chi tiết của nghiên cứu về ảnh hưởng của SRT

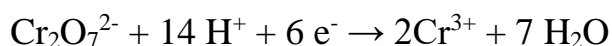
Bảng 3. Ảnh hưởng của chế độ sục khí/nghi đến việc loại bỏ COD và RR120

Ngày	COD (mg/L)			RR120 (mg/L)		
	COD vào	COD ra	H%	RR120 vào	RR120 ra	H%
1	379,94	38,16	89,96	21,25	3,67	82,73
2	385,24	38,49	90,01	21,81	4,00	81,65
3	377,94	35,75	90,54	22,28	3,84	82,75
4	368,62	38,03	89,68	20,37	3,54	82,61
5	378,63	38,40	89,86	21,36	3,55	83,37
6	366,79	38,00	89,64	21,08	3,51	83,34
7	383,54	35,93	90,63	20,16	3,47	82,79
8	385,93	34,86	90,97	20,26	3,33	83,58
9	374,18	37,60	89,95	20,61	3,56	82,74
10	372,27	35,79	90,39	20,47	3,33	83,75
11	372,14	27,35	92,65	20,84	3,22	84,55
12	382,32	21,51	94,38	20,70	3,15	84,79
13	370,72	23,55	93,65	20,99	3,10	85,21
14	376,50	24,49	93,49	21,17	3,08	85,43
15	375,78	22,30	94,06	20,19	2,93	85,5

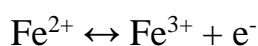
Ngày	COD (mg/L)			RR120 (mg/L)		
	COD vào	COD ra	H%	RR120 vào	RR120 ra	H%
16	386,92	23,11	94,03	21,96	3,07	86
17	368,21	25,03	93,20	20,89	2,89	86,15
18	385,14	21,22	94,49	21,99	2,95	86,58
19	370,38	21,45	94,21	20,27	2,66	86,88
20	378,65	23,31	93,84	21,99	2,78	87,36
21	366,37	16,37	95,53	20,56	2,56	87,56
22	372,23	17,93	95,18	20,78	2,41	88,41
23	379,21	17,32	95,43	20,90	2,32	88,88
24	392,75	18,48	95,29	20,39	2,17	89,36
25	376,21	16,36	95,65	20,91	1,97	90,58
26	382,73	17,43	95,45	20,23	1,89	90,68
27	374,17	17,84	95,23	21,88	2,02	90,78
28	369,50	16,47	95,54	20,14	1,81	91,03
29	366,10	17,16	95,31	20,39	1,78	91,27
30	369,58	16,57	95,52	21,12	1,80	91,48

4. Xác định nồng độ COD

Nhu cầu oxy hóa học (COD) là phép đo lượng oxy cần thiết để oxy hóa các chất hữu cơ hòa tan và dạng hạt trong nước. Các chất vô cơ hữu cơ và dễ oxy hóa trong mẫu được xác định bằng cách oxy hóa với kali dicromat trong dung dịch axit sunfuric 50% ở nhiệt độ hồi lưu. Lượng O₂ tương đương về mặt hóa học với dicromat tiêu thụ được định nghĩa là nhu cầu oxy hóa học (COD). Ngoài ra, bạc sunfat được sử dụng làm chất xúc tác và sunfat thủy ngân được thêm vào để loại bỏ nhiều clorua dưới dạng phức clorua thủy ngân. Trong quá trình oxy hóa, trong đó mẫu được đun nóng với một lượng dư dicromat đã biết, chất hữu cơ được chuyển thành cacbon đioxit và nước trong khi dicromat bị khử thành Cr³⁺.



Dicromat dư được xác định bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa-khử với amoni sunfat sát tiêu chuẩn, sử dụng phức chất sắt orthophenanthroline làm chất chỉ thị. Phương pháp này được gọi là chuẩn độ ngược trong hóa học phân tích. Nửa phản ứng khử sắt là:



Trừ đi số mol dicromat dư thừa trong mẫu từ số mol dicromat ban đầu được thêm vào mẫu, bạn có thể tính được số mol dicromat được tiêu thụ bởi vật liệu hữu cơ trong mẫu.

❖ Hóa chất:

Trong quá trình phân tích, chỉ dùng thuốc thử thuộc loại phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

- Dung dịch chuẩn K₂Cr₂O₇ nồng độ 0,01667M hay 0,1N (dung dịch phân hủy mẫu):

Thêm 4,903g K₂Cr₂O₇ đã được sấy khô ở 150°C trong 2h vào 500ml nước cất. Thêm 167 ml H₂SO₄ đặc và 33,3 g HgSO₄, hoà tan, để nguội, định mức đến 1 lít được dung dịch K₂Cr₂O₇ nồng độ 0,01667M. Bảo quản trong chai thủy tinh ở nhiệt độ phòng.

- Thuốc thử axit sunfuric/ Ag^+ :

Thêm Ag_2SO_4 tinh thể vào H_2SO_4 đặc với tỉ lệ 5,5g Ag_2SO_4 / kg H_2SO_4 . Để 1 ngày cho Ag_2SO_4 tan hết. Để 1-2 ngày để tan hết. Lắc đều. Bảo quản trong chai thủy tinh ở nhiệt độ phòng.

- Chỉ thị Feroin:

Hoà tan 1,485 g 1,10-phenanthrolin. H_2O và 0,695 g $\text{FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ rồi định mức 100ml. Bảo quản dung dịch trong chai thủy tinh tối màu ở nhiệt độ phòng

- Dung dịch chuẩn muối Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (FAS) 0,1N:

Hoà tan 39,2g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ trong nước, thêm 20ml axit H_2SO_4 đặc, để nguội, định mức thành 1000ml.

- Dung dịch chuẩn muối Mohr $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ (FAS) 0,01N:

Hoà tan 1,96g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2.6\text{H}_2\text{O}$ trong nước, thêm 2ml axit H_2SO_4 đặc, để nguội, định mức thành 500ml.

❖ Quy trình phân tích:

- Pha loãng mẫu thành 50 lần trước khi phân tích

- Lấy 2,5 ml mẫu vào ống phá mẫu đã có dung dịch phân hủy.

- Sử dụng pipet loại 5ml, thêm 1,5ml dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1N, tiếp tục thêm cẩn thận 3,5ml axit sunfuric/ Ag^+ vào ống phá mẫu.

- Đậy nắp ống nghiệm thật chặt và lắc để trộn đều mẫu. Đặt ống trong máy phá mẫu COD ở 150°C trong 2 giờ.

- Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng thì chuyển dung dịch vào bình nón 50ml.

- Tráng rửa sạch ống nghiệm 3 đến 4 lần bằng nước cất để tổng thể tích thu được là khoảng 50 ml, thêm 1-2 giọt chỉ thị Feroin, dung dịch có màu xanh.

- Dùng buret chuẩn độ bằng dung dịch FAS 0,1N đã chuẩn hóa lại nồng độ. Dung dịch chuyển từ xanh sang đỏ cam.

5. Xây dựng đường chuẩn của RR120 trong phòng thí nghiệm

Phương pháp sử dụng: Sử dụng máy đo quang phổ khả kiến đo ở bước sóng 512 nm.

Các bước tiến hành: Xây dựng đường chuẩn nồng độ RR120: Chuẩn bị các dung dịch RR120 có nồng độ lần lượt 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 mg/L và 1 mẫu trắng. Sau đó mang đo quang ở 512 nm. Từ giá trị thu được sẽ tính được nồng độ RR120 còn lại trong dung dịch.

Bảng 4. Kết quả đo mật độ quang các dung dịch chuẩn RR120

Nồng độ RR120 (mg/L)	Giá trị mật độ quang (Abs)
0	0
1	0,036
2	0,070
4	0,149
6	0,218
8	0,311
10	0,409
12	0,486
14	0,613
16	0,688
18	0,759
20	0,845

Từ kết quả trên đường chuẩn được xây dựng với hệ số tương quan $R^2 = 0,9986$.

Do đó có thể sử dụng phương pháp đo quang để phân tích RR120 trong các mẫu ở dải nồng độ 0-20 mg/L.