

**BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM  
TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU VÀ TRIỂN KHAI CNBX**

---

**BÁO CÁO TỔNG KẾT  
ĐỀ TÀI KHOA HỌC CÔNG NGHỆ CẤP CƠ SỞ  
NĂM 2018**

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT MÀU TRONG NƯỚC THẢI  
NHÀ MÁY DỆT NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU  
XẠ CHÙM TIA ĐIỆN TỬ**

**(Mã số: CS/18/07-02)**

**Cơ quan chủ trì: Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ  
Chủ nhiệm đề tài: TS. NGUYỄN NGỌC DUY**

**TP. HỒ CHÍ MINH, THÁNG 12/2018**

# MỤC LỤC

	Trang
Mục lục .....	i
Các chữ viết tắt.....	iv
Danh mục bảng.....	v
Danh mục hình.....	vi
Danh sách người tham gia thực hiện đề tài .....	viii
Tóm tắt.....	ix
<b>LỜI MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI.....</b>	<b>3</b>
<b>Phần I: TỔNG QUAN.....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Nguồn gốc, thành phần và tính chất nước thải dệt nhuộm .....</b>	<b>4</b>
1.1.1. Nguồn gốc phát sinh nước thải dệt nhuộm .....	4
1.1.2. Tính chất nước thải dệt nhuộm .....	7
1.1.3. Ảnh hưởng của màu nhuộm đến môi trường.....	10
1.1.4. Sơ lược về màu nhuộm (chất tạo màu).....	10
1.1.5. Các loại màu nhuộm trong nước thải nghiên cứu .....	10
<b>1.2. Một số phương pháp xử lý nước thải dệt nhuộm .....</b>	<b>21</b>
1.2.1. Phương pháp cơ học.....	22
1.2.2. Phương pháp sinh học.....	22
1.2.3. Phương pháp hóa học.....	23
1.2.3. Phương pháp oxi hóa nâng cao .....	26
1.2.5. Phương pháp chiếu xạ.....	28
<b>1.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước .....</b>	<b>32</b>
1.3.1. Nghiên cứu ngoài nước.....	32
1.3.2. Nghiên cứu trong nước.....	34
<b>Phần II: VẬT LIỆU VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....</b>	<b>35</b>
<b>2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất.....</b>	<b>35</b>
<b>2.2. Thiết bị dụng cụ .....</b>	<b>35</b>
<b>2.3. Phương pháp thực nghiệm.....</b>	<b>36</b>

<b>2.4. Bộ trí thí nghiệm</b> .....	38
2.4.1. Nghiên cứu Ảnh hưởng của liều xạ đến pH, COD, BOD <sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải.....	38
2.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến pH, COD, BOD <sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải.....	38
2.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM đến pH, COD, BOD <sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải.....	39
<b>Phần III: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN</b> .....	<b>40</b>
<b>3.1. Ảnh hưởng liều xạ đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải</b> .....	<b>40</b>
3.1.1. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ màu của các mẫu nước thải .....	41
3.1.2. Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải.....	44
3.1.3. Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng BOD <sub>5</sub> của các mẫu nước thải .....	46
3.1.4. Ảnh hưởng của liều xạ đến pH của các mẫu nước thải .....	47
<b>3.2. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải</b> .....	<b>48</b>
3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> đến độ màu của các mẫu nước thải.....	49
3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải.....	53
3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> đến hàm lượng BOD của các mẫu nước thải.....	54
3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> đến pH của các mẫu nước thải.....	55
<b>3.3. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải</b> .....	<b>56</b>
3.3.1. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM đến độ màu của các mẫu nước thải.....	57
3.3.2. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải .....	60
3.3.3. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM đến hàm lượng BOD <sub>5</sub> của các mẫu nước thải.....	61

3.3.4. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10 mM đến pH của các mẫu nước thải.....	62
<b>3.4. Quy trình xử lý chất màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử.....</b>	<b>63</b>
<b>Phần IV: KẾT LUẬN .....</b>	<b>64</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>	<b>66</b>
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH LIÊN QUAN ĐẾN ĐỀ TÀI ĐÃ ĐƯỢC CÔNG BỐ</b>	
<b>PHỤ LỤC</b>	

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

<b>Chữ viết tắt và ký hiệu</b>	<b>Tên tiếng Việt</b>	<b>Tên tiếng Anh</b>
AOX	Hợp chất halogen hữu cơ có khả năng hấp phụ	Adsorbable Organic Halogen
AOPs	Các quá trình oxy hóa nâng cao	Advanced Oxidation Processes
BOD	Nhu cầu oxy sinh hóa	Biological Oxygen Demand
BOD <sub>5</sub>	Nhu cầu oxy sinh hóa sau 5 ngày	Biological Oxygen Demand 5
BTNMT	Bộ Tài Nguyên và Môi Trường	Ministry of Natural Resources and Environment
COD	Nhu cầu oxy hóa học	Chemical Oxygen Demand
Dye	Thuốc nhuộm	Dye
QCVN	Quy chuẩn kỹ thuật Việt Nam	Vietnamese Technical regulations
TNHT	Thuốc nhuộm hoạt tính	Reactive dyes
TSS	Tổng chất rắn lơ lửng	Total Suspended Solids
XRD	Nhiễu xạ tia X	X-Ray Diffraction
UV	Tia tử ngoại	Ultraviolet
UV-vis	Tử ngoại khả kiến	Ultraviolet Visible

## DANH MỤC CÁC BẢNG

- Bảng 1.1** Các chất ô nhiễm và đặc tính của nước thải ngành dệt nhuộm.
- Bảng 1.2** Hóa chất sử dụng trong ngành dệt nhuộm
- Bảng 1.3** Đặc tính nước thải của một số mặt hàng dệt nhuộm ở Việt Nam
- Bảng 1.4** Tỷ lệ màu không gắn vào sợi của các loại sợi.
- Bảng 1.5** Các quá trình oxy hóa nâng cao dựa vào gốc hydroxyl OH<sup>•</sup>
- Bảng 1.6** Thế oxy hóa khử của các tác nhân oxy hóa.
- Bảng 1.7** Một số nghiên cứu ứng dụng máy gia tốc chùm tia điện tử và nguồn gamma Co-60 trong xử lý nước thải nhuộm.
- Bảng 3.1** Ảnh hưởng của liều xạ đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải.
- Bảng 3.2** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải.
- Bảng 3.3** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải.

## DANH MỤC CÁC HÌNH

- Hình 1.1** Sơ đồ nguyên lý công nghệ dệt nhuộm và các nguồn nước thải.
- Hình 1.2** Cấu trúc phân tử C.I Yellow GR.
- Hình 1.3** Cấu trúc phân tử Reactive Red 10.
- Hình 1.4** Cấu trúc phân tử C.I.Turquoise Blue HF-G 133%.
- Hình 1.5** Cấu trúc phân tử Reactive Black 5.
- Hình 1.6** Cấu trúc phân tử Reactive Orange 13.
- Hình 1.7** Phân rã yếm khí nhóm azo của màu nhuộm.
- Hình 2.1** Máy gia tốc chùm tia điện tử UERL – 10 – 15S2.
- Hình 2.2** Sơ đồ tiến hành thí nghiệm.
- Hình 3.1** Ảnh hưởng của liều xạ đến độ màu của các mẫu nước thải.
- Hình 3.2** Phổ UV-vis của mẫu nước thải 1 ở các liều xạ khác nhau.
- Hình 3.3** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 2 ở các liều xạ khác nhau.
- Hình 3.4** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 3 ở các liều xạ khác nhau.
- Hình 3.5** Ảnh hưởng của liều xạ đến độ màu của các mẫu nước thải.
- Hình 3.6** Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải.
- Hình 3.7** Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng BOD<sub>5</sub> của các mẫu nước thải.
- Hình 3.8** Ảnh hưởng của liều xạ đến pH của các mẫu nước thải.
- Hình 3.9** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến độ màu của các mẫu nước thải.
- Hình 3.10** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 1 ở các nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác nhau tại liều xạ 5 kGy.
- Hình 3.11** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 2 ở các nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác nhau tại liều xạ 5 kGy.
- Hình 3.12** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 3 ở các nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác nhau tại liều xạ 5 kGy.
- Hình 3.13** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến độ màu của các mẫu nước thải.
- Hình 3.14** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến hàm lượng COD của mẫu nước thải.
- Hình 3.15** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến hàm lượng BOD<sub>5</sub> của mẫu nước thải.

- Hình 3.16** Ảnh hưởng của nồng độ  $H_2O_2$  đến pH của các mẫu nước thải.
- Hình 3.17** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến độ màu của các mẫu nước thải.
- Hình 3.18** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 1 ở các liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM.
- Hình 3.19** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 2 ở các liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM.
- Hình 3.20** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 3 ở các liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM.
- Hình 3.21** Ảnh hưởng của liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến độ màu của các mẫu nước thải.
- Hình 3.22** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến COD của các mẫu nước thải.
- Hình 3.23** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến  $BOD_5$  của các mẫu nước thải.
- Hình 3.24** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến pH của các mẫu nước thải.
- Hình 3.25** Quy trình xử lý chất màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử.



**DANH SÁCH**  
**NHỮNG NGƯỜI THAM GIA THỰC HIỆN ĐỀ TÀI**

1. Nguyễn Quốc Hiến	PGS.TS. NCVCC	Phòng Nghiên cứu và Phát triển Trung tâm NV&TK CN Bức xạ
2. Đặng Văn Phú	ThS.NCV	- nt -
3. Nguyễn Thị Kim Lan	ThS.NCV	- nt -
4. Nguyễn Thành Được	ThS. NCV	- nt -
5. Phạm Thị Thu Hồng	ThS. NCV	- nt -
6. Trương Thị Hạnh	TS. NCVC	- nt -

**CƠ QUAN PHỐI HỢP THỰC HIỆN ĐỀ TÀI**

Viện Môi Trường và Tài Nguyên Cơ Sở 2  
Phường Đông Hòa, Thị xã Dĩ An, Tỉnh Bình Dương

# NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CHẤT MÀU TRONG NƯỚC THẢI NHÀ MÁY DỆT NHUỘM BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾU XẠ CHùm TIA ĐIỆN TỬ

## Tóm tắt

Nước thải dệt nhuộm đã và đang là vấn nạn cho môi trường sinh thái tại các nước có ngành dệt may phát triển như Việt Nam. Do vậy việc nghiên cứu tìm ra các phương pháp mới có hiệu quả xử lý chất màu cao và thân thiện với môi trường đang được quan tâm nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, nước thải thực tế của nhà máy dệt nhuộm được xử lý bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử (EB). Sự thay đổi pH, độ màu, nhu cầu oxy hóa học (COD) và nhu cầu oxy sinh học (BOD) của nước thải sau chiếu xạ được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, pH, COD, BOD và độ màu giảm khi tăng liều xạ. Tại liều xạ 20 kGy độ giảm pH, COD, BOD và độ loại màu của mẫu nước thải 1 chứa màu hỗn hợp (Reactive Black 5 + Reactive Red 10 + Reactive Orange 13) lần lượt là 18%, 75%, 66% và 93%. Sự kết hợp giữa hydro peroxit ( $H_2O_2$ ) và chiếu xạ chùm tia điện tử làm gia tăng khả năng xử lý màu trong nước thải dệt nhuộm. Tại liều xạ 5 kGy + 5 mM  $H_2O_2$  độ loại màu của mẫu nước thải 1 và 2 đạt 96% và 95%. Kết quả cho thấy, chiếu xạ EB là phương pháp hiệu quả để xử lý nước thải dệt nhuộm với ưu điểm không tạo bùn thải thứ cấp và có khả năng áp dụng qui mô công nghiệp.

## STUDY ON THE DECOLORATION OF TEXTILE WASTEWATER BY ELECTRON BEAM IRRADIATION METHOD

### Abstract

Textile-dye wastewater has been the ecological environmental problem for countries having a developed textile industry as Vietnam. Therefore, the research to find new methods having effectively high decoloration and environmentally-friendly has been receiving more attention. In this study, the textile wastewater from the textile factory was treated by electron beam irradiation (EB). The change in pH, coloration, chemical oxygen demand (COD) and biological oxygen demand (BOD) of textile wastewater after irradiation were studied. The results showed that pH, COD, BOD and coloration decreased with increasing absorbed dose. At dose 20 kGy, the reduced degree of pH, COD, BOD and decoloration of the wastewater sample 1 containing mixed color (Reactive Black 5 + Reactive Red 10 + Reactive Orange 13) was 18%, 75%, 70% and 93%, respectively. The combination of hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) and electron beam irradiation increased the ability to treat colors in textile wastewater. At absorbed dose of 5 kGy + 5 mM  $H_2O_2$ , the decoloration of the wastewater sample 1 and 2 reached to 96% and 95%. The results showed that EB irradiation method is an effective method to treat textile wastewater with the advantage of not creating secondary sludge and potential application for industrial scale.

## LỜI MỞ ĐẦU

Nước thải dệt nhuộm đã và đang là vấn nạn cho môi trường sinh thái tại các nước có ngành dệt may phát triển như Việt Nam. Trong nước thải dệt nhuộm có nhiều tác nhân gây hại cho môi trường và sức khỏe con người bao gồm chất rắn phân tán, hóa chất tạo màu, mùi. Màu nhuộm trong nước thải có thể tạo màu và gây ra một số bệnh như xuất huyết, viêm loét da, buồn nôn,.. [1, 2]. Các chất màu trong nước thải ngăn ánh sáng mặt trời từ bề mặt nước và cản trở quá trình quang hợp. Chất màu làm tăng nhu cầu oxy sinh học (BOD) của nước và làm giảm quá trình tái tạo oxy do đó cản trở sự phát triển của sinh vật quang dưỡng. Chất rắn phân tán trong nước thải tác động đến môi trường khi kết hợp với cặn dầu và thay đổi cơ chế chuyển oxy ở mặt nước [3-7]. Vì vậy, nước thải dệt nhuộm cần được xử lý loại bỏ các chất ô nhiễm trước khi thải ra môi trường [8]. Rất nhiều phương pháp hóa lý khác nhau đã được áp dụng để loại trừ màu trong nước thải dệt nhuộm như màng lọc, keo tụ, hấp phụ, trao đổi ion, siêu âm, vi sóng, fenton,.. [3, 9-10]. Ngoài ra, phương pháp sinh học cũng được áp dụng bao gồm: hấp thụ sinh học dùng nấm, vi khuẩn, phân hủy trong điều kiện hiếu khí, yếm khí, thiếu khí hoặc kết hợp hai quá trình xử lý yếm khí, hiếu khí [7, 11]. Việc sử dụng công nghệ xử lý nào còn tùy thuộc vào các thông số như loại màu, thành phần của nước thải, chi phí hóa chất, chi phí vận hành, bảo dưỡng và xử lý các chất thải thứ cấp phát sinh. Tuy nhiên, tất cả những phương pháp trên đều chưa cho thấy hiệu quả hoàn toàn trong quá trình xử lý màu từ nước thải dệt nhuộm. Các phương pháp hóa lý cho thấy hiệu quả nhất định nhưng lại tạo ra bùn thải thứ cấp và cần tiếp tục xử lý [3, 9-10]. Phương pháp sinh học sử dụng bùn hoạt tính để xử lý nước thải dệt nhuộm có thể làm giảm COD hiệu quả nhưng không thể khử màu hoàn toàn và cần không gian xử lý lớn [7, 11].

Do vậy việc tìm ra các phương pháp mới có hiệu quả xử lý chất màu cao, không phát sinh các chất thải thứ cấp và thân thiện với môi trường đang được quan tâm nghiên cứu. Gần đây trên thế giới có một xu hướng mới trong xử lý nước thải nhuộm là sử dụng công nghệ chiếu xạ chùm tia điện tử, một dạng oxi hóa khử bậc cao. Trong quá trình chiếu xạ, các gốc tự do hydroxy ( $\text{OH}^\bullet$ ), được tạo ra từ quá trình xạ ly nước là tác nhân oxy hóa mạnh có thể phản ứng với phân tử chất màu trong nước thải tạo các phân đoạn nhỏ hơn không màu dẫn đến loại màu nước thải [6, 7, 10-14]. Ưu điểm chính của phương pháp chiếu xạ là

không cần sử dụng hóa chất độc hại, tốc độ xử lý cao và quá trình xử lý ở nhiệt độ thường. Có nhiều nghiên cứu sử dụng chiếu xạ nguồn gamma Co-60 [6, 7] và chiếu xạ chùm tia điện tử (EB) [2, 7, 10- 14] để xử lý màu nước thải dệt nhuộm, trong đó phương pháp chiếu xạ EB cho thấy hiệu quả hơn chiếu xạ gamma về thời gian chiếu xạ, công suất xử lý, có thể kiểm soát quá trình xử lý, ngắt và kết nối với nguồn dễ dàng, phù hợp để ứng dụng trong công nghiệp [7, 13]. Hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ EB có thể được tăng cường khi sử dụng kết hợp hydrogen peroxit ( $H_2O_2$ ). Sử dụng  $H_2O_2$  có thể làm gia tăng hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm do tăng nồng độ gốc  $OH^\bullet$  tạo thành trong quá trình chiếu xạ [4, 6].

Phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử được các chuyên gia trên thế giới ứng dụng, đặc biệt trong lĩnh vực môi trường. Tuy nhiên, các tác giả chỉ dừng lại trên các màu nhuộm đơn, chưa nghiên cứu nhiều trên mẫu nước thải dệt nhuộm hỗn hợp thực tế. Từ đó, chưa phản ánh hiệu quả của phương pháp chiếu xạ, đồng thời, chưa ứng dụng vào thực tế để đáp ứng yêu cầu về xử lý nước thải ra môi trường theo quy định. Từ những lý do trên, đề tài “*Nghiên cứu xử lý màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử*” được thực hiện, với mong muốn mở rộng ứng dụng công nghệ bức xạ trong lĩnh vực xử lý môi trường đồng thời cũng đưa ra phương pháp mới để xử lý màu trong nước thải dệt nhuộm, từ đó triển khai ứng dụng xử lý quy mô công nghiệp ở Việt Nam.

# MỤC TIÊU VÀ NỘI DUNG CỦA ĐỀ TÀI

## 1. Mục tiêu

Nghiên cứu khả năng loại màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm từ đó tìm ra các điều kiện tối ưu để xử lý chất màu trong nước thải bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử trên máy UELR-10-15S2 tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ.

## 2. Nội dung nghiên cứu

Đề tài thực hiện các nội dung nghiên cứu chính như sau:

**Nội dung 1:** Đánh giá các thông số đặc trưng của nước thải thực tế như pH, COD, BOD và độ màu

**Nội dung 2:** Khảo sát khả năng loại màu bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử trên mẫu nước thải thực tế với các thông số: nồng độ màu, pH, liều chiếu xạ của mẫu.

**Nội dung 3:** Khảo sát khả năng loại màu bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử kết hợp với tác nhân oxi hóa hydro peroxit trên mẫu nước thải thực tế với các thông số: nồng độ màu, pH, liều chiếu xạ của mẫu.

**Thời gian thực hiện:** 12 tháng (từ 1/2018 đến 12/2018).

**Đơn vị thực hiện chính:** Phòng Nghiên cứu và Phát triển, Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ.

**Kinh phí thực hiện đề tài:** 80.000.000đ (Tám mươi triệu đồng) từ nguồn Ngân sách Sự nghiệp Khoa học.

## PHẦN I: TỔNG QUAN

### 1.1 Nguồn gốc, thành phần và tính chất nước thải dệt nhuộm

#### 1.1.1 Nguồn gốc phát sinh nước thải dệt nhuộm

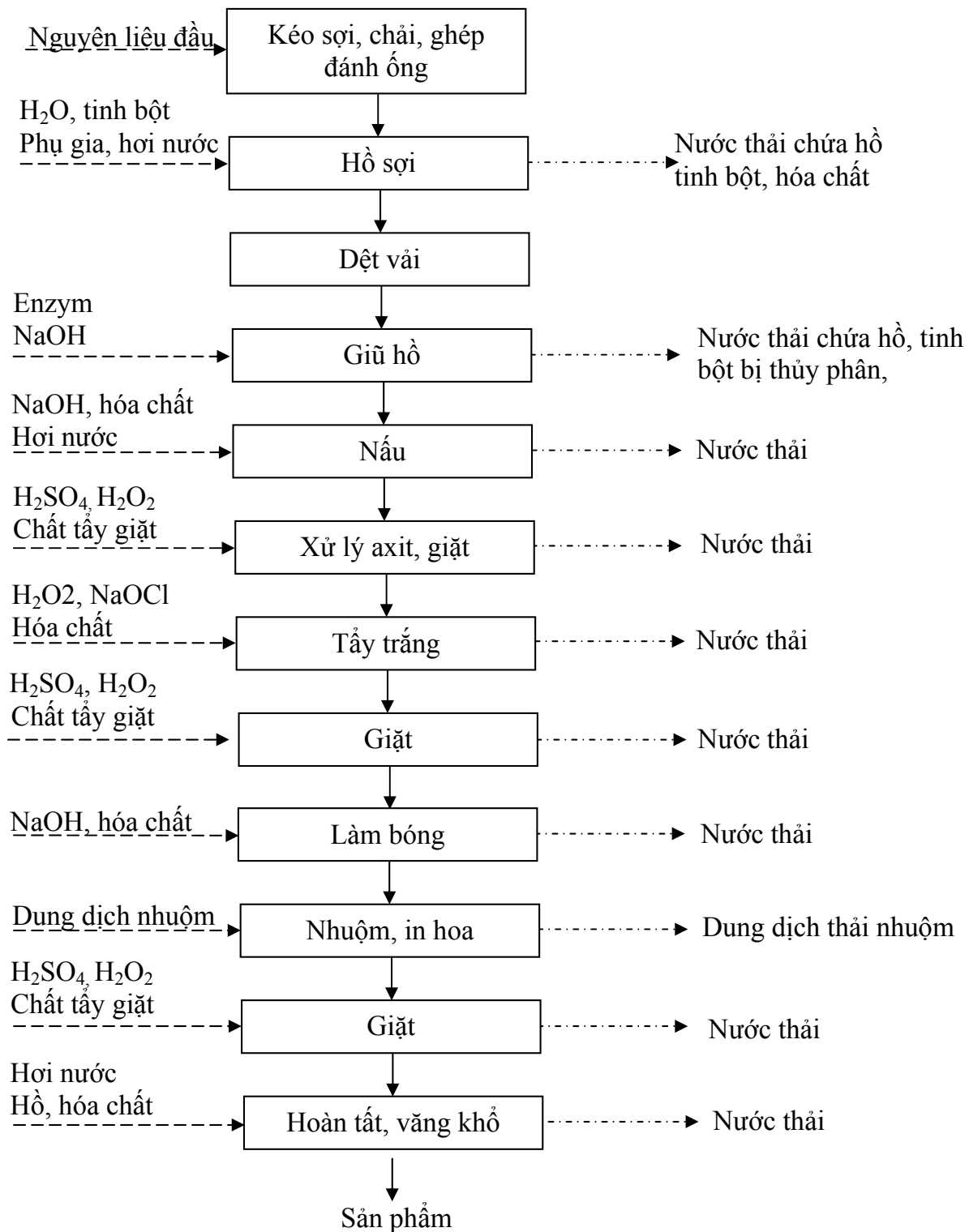
Ngành dệt nhuộm là một ngành rất đa dạng về mặt nguyên liệu, quy trình, sản phẩm, thiết bị và có dây chuyền công nghiệp rất phức tạp. Trong quá trình sản xuất của ngành dệt nhuộm sử dụng nước nhiều và nguồn phát sinh ra nước thải ngành dệt nhuộm ở rất nhiều công đoạn khác nhau, thay đổi theo từng loại sản phẩm. Các loại nguyên liệu thường sử dụng trong ngành dệt nhuộm gồm [1]:

- Sợi cotton (Co): được kéo từ sợi bông vải có đặc tính hút ẩm cao, xốp, bền trong môi trường kiềm, phân hủy trong môi trường axit. Vải dệt từ loại sợi này thích hợp cho khí hậu nóng mùa hè. Loại sợi này chứa nhiều tạp chất như sáp, mạt lông và dễ nhả.
- Sợi tổng hợp (PE): là sợi hóa học dạng cao phân tử được tạo thành từ quá trình tổng hợp các chất hữu cơ. Nó có đặc tính là hút ẩm kém, cứng, bền ở trạng thái ướt.
- Sợi pha (sợi polyester kết hợp với sợi một số loại sợi khác): sợi pha này khi kết hợp tạo thành sẽ khắc phục được những nhược điểm của sợi tổng hợp và sợi tự nhiên.

Nhu cầu sử dụng nước cho một mét vải nằm trong khoảng 12 đến 65 lít và thải ra từ 10 đến 40 lít. Theo một số tài liệu nước ngoài lượng nước thải tính cho một đơn vị sản phẩm của một số mặt hàng như sau:

- Hàng len nhuộm, dệt thoi (gồm xử lý và nhuộm) là 100 – 125 m<sup>3</sup>/tấn vải.
- Hàng vải bông, nhuộm, dệt thoi là 80 – 240 m<sup>3</sup>/tấn vải, bao gồm: hồ sợi 0,02 m<sup>3</sup>/tấn; nấu, giũ, hồ tẩy 30 – 120 m<sup>3</sup>/tấn; nhuộm 50 – 120 m<sup>3</sup>/tấn.
- Hàng vải bông nhuộm, dệt kim là 70 – 180 m<sup>3</sup>/tấn.
- Hàng vải bông in hoa, dệt thoi là 65 – 280 m<sup>3</sup>/tấn, bao gồm: hồ sợi 0,02 m<sup>3</sup>/tấn; nấu, giũ, hồ tẩy 30-120 m<sup>3</sup>/tấn; in sáy 5-20 m<sup>3</sup>/tấn; giặt 30-140 m<sup>3</sup>/tấn.
- Khăn len màu từ sợi polyacrylonitrit là 40 – 140 m<sup>3</sup>/1tấn, bao gồm:nhuộm sợi 30 – 80 m<sup>3</sup>/tấn; giặt sau dệt 10 – 70 m<sup>3</sup>/tấn.
- Vải trắng từ polyacrylonitrit là 20 – 60 m<sup>3</sup>/tấn (cho tẩy giặt).

Nguồn nước thải trong quá trình nhuộm, dệt được tạo ra thông qua các công đoạn chính như: hồ sợi, giũ hồ, nấu, tẩy, nhuộm và hoàn tất [1].



**Hình 1.1.** Sơ đồ nguyên lý công nghệ dệt nhuộm và các nguồn nước thải

**Bảng 1.1.** Các chất ô nhiễm và đặc tính của nước thải ngành dệt nhuộm [1]

Công đoạn	Chất ô nhiễm trong nước thải	Đặc tính của nước thải
-----------	------------------------------	------------------------

Hồ sợi, rũ hồ	Tinh bột, glucose, polyvinyl, alcol, nhựa ...	BOD cao (34 – 50 tổng lượng BOD)
Nấu tẩy	NaOH, chất sáp, soda, silicat và sợi vải vụn	Độ kiềm cao màu tối, BOD cao.
Tẩy trắng	Hypoclorit, các hợp chất chứa Clo, axit, tạp chất ...	Độ kiềm cao, chiếm 5% BOD tổng
Làm bóng	NaOH , tạp chất ...	Độ kiềm cao, BOD thấp (dưới 1% BOD tổng )
Nhuộm	Các loại màu nhuộm, acid axetic, các muối kim loại	Độ màu rất cao BOD khá cao (6% BOD tổng), SS cao
In	Chất màu, tinh bột, dầu muối, kim loại, axit ...	Độ màu cao, BOD cao
Hoàn tất	Vết tinh bột, mỡ động vật, muối	Kiểm nhẹ, BOD thấp ...

Hóa chất sử dụng: hồ tinh bột,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ , NaOH, NaOCl,  $H_2O_2$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2SO_3$  ... các loại màu nhuộm, các chất trợ, chất ngấm, chất cầm màu, chất tẩy giặt. Thành phần nước thải phụ thuộc vào: đặc tính của vật liệu nhuộm, bản chất của màu nhuộm, các chất phụ trợ và các hóa chất khác được sử dụng.

**Bảng 1.2.** Hóa chất sử dụng trong ngành dệt nhuộm [15]

STT	Hóa chất	Khối lượng (Kg/tháng)
1	Acetic Acid	1611
2	Ammonium Sulphate	858
3	P V Acetate	954
4	Wetting Agent	125
5	Caustic Soda	6212
6	Softener	856
7	Organic Solvent	247
8	Organic Resin	5115



STT	Hóa chất	Khối lượng (Kg/tháng)
9	Formic Acid	1227
10	Soap	154
11	Hydrosulphites	6563
12	Hydrochloric Acid	309
13	Hydro Peroxit	1038
14	Leveling & Dispersing Agent	547
15	Solvent 1425	321
16	Oxalic Acid	471
17	Polyesthylene Emulsion	1174
18	Sulphuric Acid	678
19	Disperse Dyes (Polyester)	1500
20	Vat Dyes (Viscose)	900
21	Sulphur Dyes	300
22	Reactive Dyes	45

### 1.1.2 Tính chất nước thải dệt nhuộm

Nước thải dệt nhuộm nhìn chung rất phức tạp và đa dạng, có hàng trăm loại hóa chất đặc trưng như phẩm nhuộm, chất hoạt động bề mặt, chất điện ly, chất tạo môi trường, tinh bột men, chất oxi hóa,.. được đưa vào sử dụng. Trong quá trình sản xuất nước thải chủ yếu phát sinh từ công đoạn nhuộm và nấu tẩy. Nước thải dệt nhuộm nếu xả trực tiếp vào nguồn tiếp nhận sẽ gây ô nhiễm nặng cho môi trường sống như độ màu, pH, chất lơ lửng, BOD, COD, nhiệt độ đều vượt quá tiêu chuẩn cho phép xả vào nguồn tiếp nhận. Các loại màu nhuộm được đặc biệt quan tâm vì chúng là nguồn sinh ra các kim loại, muối và màu trong nước thải. Các chất hồ vải với lượng BOD, COD cao và các chất hoạt động bề mặt là nguyên nhân chính gây ra tính độc cho thủy sinh của nước thải dệt nhuộm [1].

Nước thải dệt nhuộm thường có những đặc trưng sau đây [15]:

- Nhiệt độ: Thông thường, nhiệt độ nước thải dệt nhuộm khá cao, ít nhất đạt 40<sup>0</sup>C. Cần lưu ý đặc điểm này khi áp dụng các công nghệ xử lý nước thải để đảm bảo hiệu suất tối đa và hệ thống làm việc hiệu quả.
- Đặc trưng độ pH: Sản phẩm ngành dệt nhuộm hiện nay ở nước ta chủ yếu là các loại sợi bông và sợi pha (pha giữa polyester và bông, hoặc pha giữa polyester và visco) nên nước thải có độ kiềm cao. Thông thường giá trị độ pH dao động từ 9 – 12. Còn đối với nước thải của các quy trình sản xuất có công đoạn giặt tẩy kéo dài, sử dụng nhiều hóa chất thì độ pH có thể lớn hơn 12. Nếu đường ống cao có thể ăn mòn các đường ống, ảnh hưởng đến môi trường sinh thái.
- Đặc trưng ô nhiễm hữu cơ: Được đặc trưng bởi 2 thông số là COD và BOD, gây ra bởi các hóa chất sử dụng trong quá trình sản xuất. Nước thải dệt nhuộm có các chỉ số BOD và COD cao chủ yếu là do quá trình hồ sợi, giữ hồ và nhuộm in. Do quá trình hồ sợi sử dụng hồ tinh bột để làm tăng độ bền, độ trơn và độ bóng của sợi vải, vì thế nên quá trình hồ sợi, nấu tẩy và giữ hồ sẽ thải bỏ lượng lớn chất hữu cơ vào nguồn thải. Lượng BOD trong giai đoạn này thông thường chiếm khoảng 50% lượng BOD tổng.

Ngoài ra giai đoạn nhuộm in cũng làm tăng chỉ số COD của nguồn thải. Do các loại hóa chất sử dụng trong quá trình nhuộm: màu nhuộm, chất cầm màu, chất ngấm màu... và các hóa chất phụ gia đều là những hợp chất hữu cơ bền vững. Các loại màu nhuộm thường không ngấm hết vào sợi vải, tồn dư trong môi trường nước và tạo nguồn thải gây ô nhiễm [15, 16].

Đặc trưng độ màu: Độ màu là một trong những đặc trưng quan trọng của nước thải dệt nhuộm. Chất màu trong nguồn thải này bắt nguồn từ các loại hóa chất dùng trong giai đoạn nhuộm vải: màu nhuộm, thuốc trợ nhuộm, chất ngấm, chất cầm màu... Do đó màu của nước thải dệt nhuộm thay đổi tùy theo loại màu nhuộm mà nhà máy sử dụng. Những nhà máy sử dụng màu hoạt tính thì độ màu nước thải thường cao hơn những nhà máy khác do lượng tồn dư của loại màu nhuộm này rất lớn. Độ màu nước thải dệt nhuộm có khoảng dao động rộng (từ 300 đến 50.000 Pt – Co), đôi lúc có thể rất cao, đạt 50.000 đơn vị Pt – Co. Độ màu luôn là chỉ tiêu cần quan tâm và xử lý đối với nước thải dệt nhuộm. Những chất gây ra độ màu cho nước thải dệt nhuộm thường là những chất hữu cơ bền vững trong môi

trường tự nhiên, khó phân hủy sinh học, không dễ dàng loại bỏ được bằng các phương pháp thông thường. Độ màu không những làm mất mỹ quan mà còn ngăn cản sự khuếch tán ánh sáng vào môi trường nước, ảnh hưởng đến các loài thủy sinh vật. Hầu hết các loại màu nhuộm sau khi sử dụng đều có lượng tồn dư trong nước thải.

**Bảng 1.3.** Đặc tính nước thải của một số mặt hàng dệt nhuộm ở Việt Nam [1]

Đặc tính sản phẩm	Đơn Vị	Hàng bông dệt thoi	Hàng pha dệt kim	Hàng pha dệt kim	Dệt len	Sợi
Nước thải	m <sup>3</sup> /1 tấn vải	394	264	280	114	236
pH	-	8 – 11	9 – 10	9 – 10	9	9 – 11
TSS	mg/l	400 – 1000	950 – 1380	800 – 1100	420	800 - 1300
BOD5	mg/l	70 – 135	90 – 220	120 – 400	120 – 130	210 – 230
COD	mg/l	150 – 380	230 – 500	570 – 1200	400 – 450	210 – 230
Độ màu	Pt- Co	300 – 600	250 – 500	1000 – 1600	260 – 300	250-310

Màu nhuộm hoạt tính là màu nhuộm được sử dụng phổ biến hiện nay do gam màu rộng, màu tươi đẹp, có độ bền màu cao, phương pháp nhuộm đa dạng và giá thành vừa phải. Tuy nhiên khi sử dụng màu nhuộm này thì lượng tồn dư thải bỏ ra môi trường là rất lớn, gây ô nhiễm nặng nề cho môi trường sinh thái.

Đặc trưng về kim loại nặng và các chất hoạt động bề mặt: Kim loại nặng, các chất hoạt động bề mặt và các độc chất trong nước thải dệt nhuộm là do các loại hóa chất dư thừa từ công đoạn nhuộm in. Các chất này có thể tồn tại ở dạng nguyên thủy trong màu nhuộm hoặc từ sự phân ly của màu nhuộm trong môi trường nước. Các chất hoạt động bề mặt ngăn cản sự khuếch tán oxy vào môi trường nước, gây hại cho các loài thủy sinh vật. Kim loại nặng như crom, coban, chì... và các nhân thơm benzene gây độc sinh thái. Hoạt động của các loài vi sinh vật hiếu khí và kỵ khí cũng bị ảnh hưởng trong môi trường nước thải dệt nhuộm nên việc áp dụng các phương pháp sinh học xử lý loại nước thải này thường gặp nhiều khó khăn. Nhiều nghiên cứu cho thấy rằng độc tính từ nước thải dệt nhuộm có thể gây tử vong, ung thư và biến đổi gen đối với các loài thủy sinh và động vật có vú.

Đặc trưng về chất rắn lơ lửng: Chất rắn lơ lửng trong nguồn thải chủ yếu là các tạp chất, xơ sợi tách ra từ quá trình kéo sợi, giặt tẩy. Các loại tạp chất trong nước thải dệt nhuộm như: bụi bông, bao bì, giấy vụn, xỉ than, cặn dầu... Chất rắn lơ lửng trong nước thải dệt nhuộm thường dao động trong khoảng từ 100 đến 1.300 mg/l.

Như vậy nước thải dệt nhuộm thường phải xử lý các chỉ tiêu: pH, nhiệt độ, COD, BOD, SS, độ màu, kim loại nặng, các chất hoạt động bề mặt trước khi thải bỏ ra môi trường. Trong đó, độ màu của nước thải luôn cần được quan tâm và xử lý [1, 15, 16].

### **1.1.3 Ảnh hưởng của màu nhuộm đến môi trường**

Màu nhuộm không được sử dụng hết hoàn toàn hoặc không cố định trên sợi, hoặc không được tái sử dụng mà được thải ra theo nước thải dệt nhuộm có một tác động trực quan cao, và tùy thuộc vào cấu trúc của các màu nhuộm, chúng có thể dẫn đến bất cứ sự cố môi trường sau đây: một lượng các hợp chất hữu cơ cao (thường thể hiện ở các giá trị cao đối với COD và BOD), các giá trị AOX (các halide hữu cơ hút bám) cao và kim loại nặng như đồng, kẽm, crom và nicken rất độc hại cho môi trường. Bởi vì màu nhuộm được thiết kế sao cho ổn định trong hàng dệt, chúng thường không dễ dàng phân hủy sinh học trong điều kiện hiếu khí. Một điều đáng lưu ý rằng thông thường một công thức màu nhuộm chứa khoảng 30% màu nhuộm tinh khiết, còn lại phần lớn là các chất phân tán không có khả năng phân hủy sinh học (ví dụ, các sản phẩm ngưng tụ naphthalene sulfonic acid).

Các màu nhuộm hiện đại và chất làm sáng là các phân tử chromophoric hữu cơ lớn rất khó bị phá vỡ và oxi hóa ở một tốc độ rất chậm, đặc biệt là màu nhuộm hoạt tính thủy phân và màu nhuộm acid nhất định không dễ dàng được hút bám bởi bùn cặn hoạt tính trong qui trình xử lý nước thải. Các nguyên nhân khác gây ô nhiễm còn liên quan đến việc sử dụng các chất hỗ trợ được thêm vào trước hoặc trong quá trình nhuộm để tăng hiệu quả cho quy trình nhuộm. Những chất hỗ trợ này có thể góp phần vào hiện tượng phú dưỡng của nước bề mặt bằng cách làm tăng nồng độ phosphorus và nitrogen [1, 15, 16].

### **1.1.4 Sơ lược về màu nhuộm (chất tạo màu)**

#### *1.1.4.1 Tổng quan*

Màu nhuộm hay chất tạo màu là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu dệt trong những điều kiện quy định. Chúng có nguồn gốc tự nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con

người hầu như chỉ sử dụng màu nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của các loại màu nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy [1].

Màu sắc của màu nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: công thức chung nhất của màu nhuộm gồm nhóm mang màu và chất trợ màu. Nhóm mang màu là những nhóm chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử không cố định  $-C=C-$ ,  $-C=N-$ ,  $-C=O$ ,  $-N=N-$ ,  $-NO_2...$

Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử như  $-NH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  và  $-OH...$  đóng vai trò tăng cường màu của nhóm mang màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử.

Chất tạo màu sử dụng trong công nghiệp dệt được chia thành màu nhuộm (các chất hòa tan được) và bột màu (các chất không hòa tan). Các chất tạo màu có thể được phân loại theo các công nghệ ứng dụng của chúng – màu nhuộm hoạt tính, màu nhuộm phân tán, màu nhuộm hoàn nguyên, màu nhuộm cầm màu, màu nhuộm axit/bazo, màu nhuộm trực tiếp, màu nhuộm phức hợp kim loại và các bột màu. Cuối cùng màu nhuộm có thể phân loại theo thành phần hóa học của chúng (azo, anthraquinone, lưu huỳnh, triphenylmethane, indigoid, phthaloamine, v.v...) hoặc theo cách mà chúng hoạt động trong quá trình nhuộm.

Hầu hết các chất tạo màu được sử dụng trong công nghiệp dệt là những màu nhuộm hòa tan. Đa số các chất này là màu nhuộm azo (70 - 80%). Hầu hết các bột màu trên thị trường là bột màu azo, tiếp theo là phthaloamine [1, 15, 16].

#### 1.1.4.2. Các loại màu nhuộm

Màu nhuộm nhân tạo thường có 3 cách phân loại chính, phân loại theo cấu tạo hóa học, phân loại bằng chỉ số màu và phân loại theo kỹ thuật.

*Phân loại bằng chỉ số màu:* Việc phân loại bằng chỉ số màu được thực hiện đầu tiên bởi Hiệp hội những người sản xuất thuốc nhuộm và màu vào năm 1921, trong đó giới thiệu 1.200 loại thuốc nhuộm hữu cơ tổng hợp và một số thuốc nhuộm thiên nhiên cùng pigment. Trong phiên bản thứ ba của chỉ số màu (colour under) xuất bản vào năm 1971 đã liệt kê được 7.900 tên xuất xứ và 36.000 màu thương mại [1].

*Phân loại theo cấu tạo hóa học của nhóm mang màu:* khoảng 20 - 30 họ màu nhuộm khác nhau. Trong đó màu nhuộm azo là họ màu nhuộm quan trọng nhất và có số lượng lớn nhất, chiếm khoảng 60 – 70% số lượng các màu nhuộm tổng hợp. Các họ màu nhuộm quan trọng

còn lại gồm anthraquinon (khoảng 15%), triarylmetan (khoảng 3%) và phtaloxianin (khoảng 2%). Một số loại màu nhuộm phân loại theo cấu tạo hóa học [1]:

- *Màu nhuộm nitro*: Màu nhuộm này thuộc dãy benzene và naphtalen, chứa một hoặc nhiều nhóm nitro ( $\text{NO}_2$ ) với nhóm cho điện tử, ví dụ như hydroxyl  $-\text{OH}-$ , imino  $=\text{NH}$ , sunfo- $\text{SO}_3\text{H}$  hoặc các nhóm khác. Thường được tạo thành các phản ứng oxi hóa của phenol, naphtol và các dẫn xuất sunponic acid của chúng. Phẩm nhuộm nitro chủ yếu có màu vàng, thường được dùng để nhuộm len, sợi, da...
- *Màu nhuộm nitroso*: Trong phân tử có nhóm nitroso ( $\text{NO}$ ). Lớp màu nhuộm này có ý nghĩa rất thực tế. Một loại màu nhuộm thuộc lớp này là beta – napholnitroso, nếu cho loại màu nhuộm này tạo phức nội phân tử với sắt sẽ tạo thành màu xanh lục được sử dụng làm pigment, hoặc cho tạo phức với  $\text{Cr}^{3+}$  sẽ tạo thành màu gạch, hoặc với  $\text{Ni}^{2+}$  và  $\text{Zn}^{2+}$  sẽ tạo thành màu vàng.
- *Màu nhuộm azo*: Màu nhuộm này có chứa nhóm mang màu là nhóm azo,  $-\text{N}=\text{N}-$ . Dựa vào số nhóm azo người ta chia thành monoazo, diazo, triazo, polyazo... Nitơ trong nhóm azo liên kết với các gốc hữu cơ có nhân thơm đa vòng và dị vòng phức tạp. Do tính đa dạng của các thành phần tổng hợp nên số lượng hợp chất azo được tạo thành rất phong phú. Mặt khác do quá trình sản xuất đơn giản, giá thành thấp, khả năng nhuộm màu cao và có độ bền với ánh sáng mặt trời nên đây là lớp màu nhuộm quan trọng và được sản xuất nhiều nhất, chiếm gần 50% tổng sản lượng màu nhuộm sản xuất hằng năm, bao gồm nhiều loại màu được phân chia theo tính kĩ thuật.
- *Màu nhuộm antraquinon*: Trong phân tử của màu nhuộm này có chứa một hoặc nhiều nhóm antraquinon hoặc các dẫn xuất của chúng.
- *Màu nhuộm indigoit*: Đây là loại màu nhuộm trước đây có nguồn gốc từ cây chàm, có màu xanh sẫm. Hiện nay, người ta đưa các nhóm thế vào phân tử indigo để tạo ra màu nhuộm indigoit với màu sắc đa dạng hơn. Các nhóm thế đó có thể là: O, S, Se, NH..., vị trí của các nhóm thế này được thể hiện bằng các chữ cái X, Y.
- *Màu nhuộm lưu huỳnh*: Trong phân tử màu nhuộm có nhiều nguyên tử lưu huỳnh, có chứa các mạch dị hình như tiazol, tiazin, azin... Những gốc này sẽ quyết định màu

của màu nhuộm. Loại màu nhuộm này không có màu đỏ và màu tím, thường được dùng để nhuộm sợi cotton và visco.

- *Màu nhuộm arylmetan:* Trong phân tử có chứa dẫn xuất của metan, trong đó nguyên tử cacbon trung tâm tham gia vào mạch liên hợp của nhóm mang màu. Nếu gốc R là hydro hoặc hydrocacbon mạch thẳng thì sẽ có màu nhuộm diarylmetan, còn nếu R là gốc Ar'' thì sẽ có màu nhuộm triarylmetan. Ngoài những gốc chính, loại màu nhuộm này còn có thể tồn tại ở các dạng dẫn xuất như diamino, triamino, hydroxyl...
- *Màu nhuộm polymetyn:* Loại màu nhuộm này có công thức tổng quát  $Ar-(CH=CH)-CH=Ar'$ . Trong đó Ar và Ar' là các nhóm cho và nhận điện tử (benzen, naphthalen, piridin, indol...), màu sắc của màu nhuộm tùy thuộc chủ yếu vào các gốc cho, nhận điện tử này.
- *Màu nhuộm arylamin:* Nhóm mang màu trong phân tử là mạch nối các gốc thiom chứa các nhóm điện tử với nhau qua nguyên tử nito trung tâm:  $Ar-N=Ar'$ . Lớp màu nhuộm này có thể chia làm các nhóm: diarylamin, oxazin, tiazin và azin.
- *Màu nhuộm azometyn:* Loại màu nhuộm này rất ít được sản xuất, có nhóm mang màu là  $Ar-CH=N-Ar'$ . Dùng để nhuộm tơ acetat, tơ sợi tổng hợp.
- *Màu nhuộm hoàn nguyên đa vòng:* Trong phân tử *nhóm* mang màu là hợp chất đa tụ giữa antraquinon (hoặc dẫn xuất) với các vòng dị thể khác, tạo nên mạch đa vòng.
- *Màu nhuộm phthaloxiamin:* Nhóm mang màu trong phân tử là một hệ liên hợp khép kín. Những nguyên tử hydro hoặc nhóm imin dễ dàng bị thay thế bởi các ion kim loại, các nguyên tử nito tham gia tạo phức với kim loại, làm màu sắc của màu nhuộm thay đổi. Đây là một loại màu nhuộm tương đối mới.

*Phân loại theo kĩ thuật:* Thuốc nhuộm được liên kết vật liệu bằng các liên kết ion, liên kết hydro, liên kết đồng hóa trị và liên kết Van Der Waals. Cách phân loại này dựa vào tính chất công nghệ được sử dụng để nhuộm vải. Những loại màu nhuộm tuy cùng một nhóm khi phân chia theo cấu tạo hóa học có thể nằm ở những nhóm khác nhau khi phân loại theo mặt kĩ thuật. Gồm một số loại [1]:

- *Màu nhuộm trực tiếp:* Là những hợp chất anion có phân tử tương đối lớn, có nhóm  $SO_3Na$  nên rất dễ tan trong nước, có khả năng tự bắt màu, nhưng cần phải sử dụng

thêm chất cầm màu do kém bền đối với ánh sáng và giặt giũ. Chủ yếu được sử dụng để nhuộm các chất nền cellulose mà không cần trợ chất cầm màu.

- *Màu nhuộm acid*: Là những hợp chất anion dùng để nhuộm các loại xơ sợi có chứa nito như: len, tơ tằm, acryl biến tính và một số khác được dùng để nhuộm da và lông thú. Độ bền màu với ánh sáng và giặt thì từ kém đến rất tốt, tùy thuộc vào cấu trúc hóa học của màu nhuộm. Có đặc điểm là dễ tan trong nước, dùng để nhuộm vải trong môi trường acid, bản thân màu nhuộm có phản ứng trung tính.
- *Màu nhuộm hoạt tính*: Trong phân tử của loại màu nhuộm này có các nhóm chức có thể tạo thành nhiều liên kết hóa học với sợi vải, vì thế nên độ bền màu khá cao. Công nghệ nhuộm sử dụng màu nhuộm hoạt tính đa dạng và không phức tạp. Màu nhuộm hoạt tính có công thức tổng quát là: S-R-T-X. Trong đó: nhóm S tạo cho màu nhuộm có khả năng hòa tan trong nước ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ,  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{SO}_2\text{CH}_3\dots$ ), một phân tử màu có thể một hay nhiều nhóm S. Nhóm R quyết định màu sắc của màu nhuộm (monoazobenzen, diazobenzen, antraquinon, phức màu azobenzene với kim loại...). Nhóm T là nhóm tạo liên kết với sợi vải, quyết định độ bền màu và hoạt tính của màu nhuộm, khi thay đổi các nhóm chức trong gốc T sẽ tạo được nhiều loại màu có hoạt tính mong muốn, phù hợp với các vật liệu khác nhau. Nhóm X tạo điều kiện để thực hiện phản ứng hóa học với sợi vải, thường tách ra trong quá trình nhuộm ( $-\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{NR}_3\dots$ ). Đây là loại màu nhuộm được sử dụng rất phổ biến hiện nay, được sử dụng nhuộm các sợi cellulose, như cotton và len.
- *Màu nhuộm bazo – cation*: Là hợp chất cation hòa tan trong nước, được sử dụng để nhuộm các loại xơ sợi mang tính acid, gắn vào được sợi vải do tạo thành muối với các nhóm chức mang tính acid trong sợi vải.
- *Màu nhuộm cầm màu*: Màu nhuộm cầm màu có thể được phân loại như màu nhuộm acid, nhưng do công nghệ sử dụng chúng, chúng là một loại màu nhuộm độc lập. Các phân tử màu nhuộm này không chứa crom, tuy nhiên crom có mặt trong muối được sử dụng để gắn kết màu nhuộm vào các sợi vải. Các muối thường được sử dụng trong quá trình này là: potassium dichromate, potassium chromate và sodium dichromate. Màu nhuộm cầm màu được sử dụng để nhuộm sợi protein và



polyamide. Một muối crom được pha trộn vào dung dịch nhuộm để gắn kết màu nhuộm vào sợi. Độ bền màu với ánh sáng và giặt là tuyệt vời.

- *Màu nhuộm hoàn nguyên:* Đối với các loại màu nhuộm hoàn nguyên không tan thì đặc điểm đầu tiên của loại màu nhuộm này là khi nhuộm cần khử với  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  trong môi trường kiềm mạnh để chuyển thành dạng hòa tan gọi là loco. Khi nhuộm cần thấm ướt sợi vải bằng dung dịch loco, sau đó tái sinh màu nhuộm bằng quá trình oxi hóa như phơi ngoài ánh sáng mặt trời hoặc sử dụng các chất oxi hóa ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ...). Độ bền màu của loại màu nhuộm này khá cao.
- *Màu nhuộm lưu huỳnh:* Phẩm này bao gồm cấu trúc amino và phenolic gắn kết với các hợp chất lưu huỳnh và có trọng lượng phân tử cao. Phẩm nhuộm này không tan trong nước, cần được khử bằng  $\text{Na}_2\text{S}$  để chuyển thành dạng loco tan được (do khử các nhóm cầu nối S-S thành SNa), bám chắc vào sợi vải. Sau đó được oxi hóa không khí trở thành dạng không tan. Màu nhuộm này bền với ánh sáng mặt trời và độ ẩm. Phương pháp nhuộm khá phức tạp và thang màu không có màu đỏ. Được điều chế bằng cách cho các hợp chất hữu cơ tác dụng với lưu huỳnh hoặc  $\text{Na}_2\text{S}_x$  (với  $x \geq 2$ ).
- *Màu nhuộm azo không tan:* Là sản phẩm không hòa tan của phản ứng giữa một thành phần kết hợp và một amin vòng diazo hóa. Phản ứng này được tiến hành ngay trên sợi. Tất cả các màu nhuộm azoic là các hợp chất azo.
- *Màu nhuộm phân tán:* Được sử dụng cho các loại vải sợi kỵ nước, được sử dụng dưới dạng huyền phù, có khả năng phân tán trên các sợi vải như acetat, polieste...
- *Màu nhuộm oxi hóa anilin đen:* Được tạo ra do sự oxi hóa các aniline và đồng đẳng của nó. Dùng làm màu nhuộm cho gỗ, vải, da...
- *Màu nhuộm pigment:* Thường được sản xuất dưới dạng bột (cỡ micro), không tan trong môi trường nước và không tan trong môi trường sử dụng.

#### 1.1.4.3 Phạm vi sử dụng màu nhuộm

Thuốc nhuộm trong dịch nhuộm có thể ở dạng hòa tan hay phân tán và mỗi loại thuốc nhuộm khác nhau sẽ thích hợp cho từng loại vải khác nhau. Để nhuộm vải từ những loại vải ưa nước, người ta thường dùng thuốc nhuộm hòa tan trong nước. Các loại thuốc nhuộm này sẽ khuếch tán và gắn màng vào xơ sợi nhờ các lực liên kết hóa lý (thuốc nhuộm trực tiếp), liên kết ion (thuốc nhuộm axit, bazo), liên kết đồng hóa trị (thuốc nhuộm hoạt tính). Còn để

nhuộm vải từ những nguyên liệu sợi kỵ nước như sợi tổng hợp thì người ta dùng thuốc nhuộm không tan trong nước (thuốc nhuộm phân tán) [1, 15].

#### 1.1.4.4 Mức độ gắn màu của các loại thuốc nhuộm

Khi nhuộm vải thì quá trình nhuộm vải xảy ra theo bốn bước:

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

**Bảng 1.4.** Tỷ lệ màu không gắn vào sợi của các loại sợi [1]

Thuốc nhuộm	Phần màu không gắn vào sợi (%)
Trực tiếp	5 – 30
Hoàn nguyên không tan	5 – 20
Hoàn nguyên tan	5 – 15
Lưu huỳnh	30 – 40
Hoạt tính	5 – 50
Phân tán	8 – 20
Pigment	1
Axit	7 – 20
Bazo	2 - 3

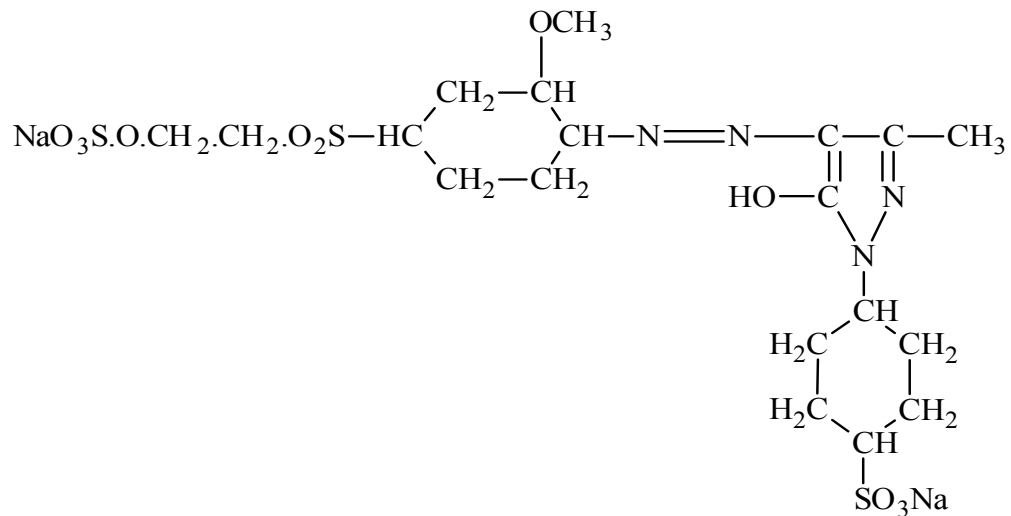
Tuy nhiên, độ gắn màu của các loại thuốc nhuộm vào sợi khác nhau. Tỷ lệ gắn màu vào trong sợi nằm trong khoảng 50 – 98 %, phần còn lại sẽ đi vào nước thải. Tỷ lệ màu không gắn vào sợi được tóm tắt trong bảng 1.4 [1, 15, 16].

#### 1.1.5 Các loại màu nhuộm trong nước thải nghiên cứu [1]

##### 1.1.5.1. Màu Yellow GR

a. Tên gọi, nguồn gốc

Tên gọi: C.I. Yellow GR với cấu tạo hay lớp hóa học 4-/2' – Hidroxietylsunfonyl-2-Metoxi-5-Metylanilinsunfat ette hay 1-/4' – Sunfophenyl-/3-Metyl-5-Pirazolon.



**Hình 1.2.** Cấu trúc phân tử C.I Yellow GR

b. Cấu tạo và tính chất hóa học

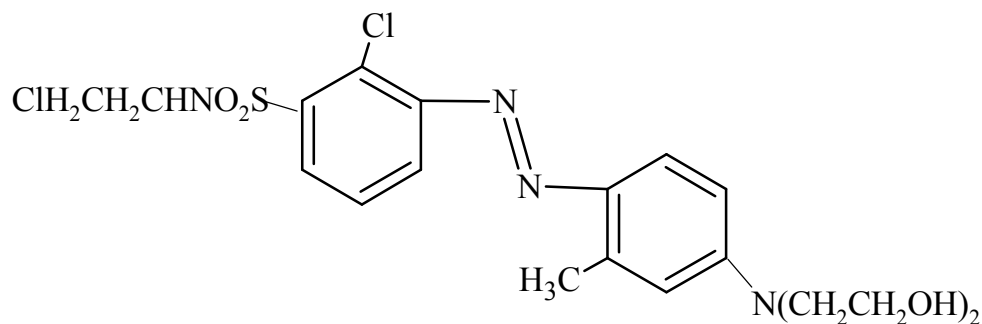
Màu nhuộm Yellow GR thuộc loại màu nhuộm azo, hoặc phân chia theo kỹ thuật thuộc loại màu nhuộm hoạt tính. Có công thức phân tử là  $C_{19}H_{30}N_4Na_2O_{11}S_3$  khối lượng phân tử 632,6351 g/mol.

Nhóm mang màu trong phân tử Yellow GR là do nhóm  $-N=N-$ . Do có 2 gốc  $NaO_3S$  nên dễ tan trong nước. Ban đầu màu nhuộm ở dạng bột màu vàng. Khi hòa tan trong nước có màu vàng ánh cam.

1.1.5.2. Màu nhuộm Reactive Red 10

a. Tên gọi, cấu tạo.

Tên gọi: C.I.Reactive Red 10; CAS No 56275-23-1



**Hình 1.3.** Cấu trúc phân tử Reactive Red 10

b. Cấu tạo và tính chất hóa học

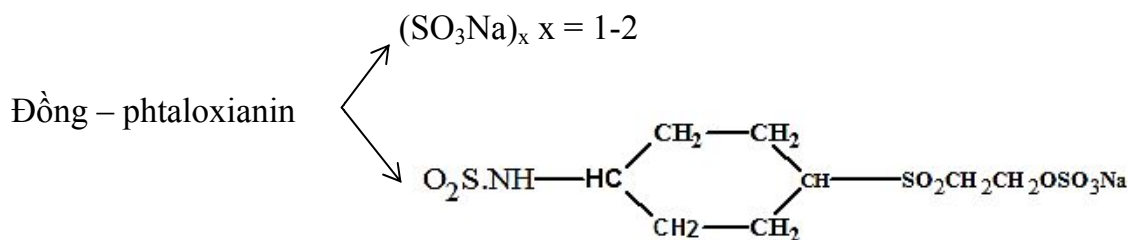
Màu nhuộm Reactive Red 10 thuộc loại màu nhuộm azo, hoặc phân chia theo kỹ thuật thuộc loại màu nhuộm hoạt tính. Có công thức phân tử là  $C_{20}H_{28}Cl_2N_4O_4S$  khối lượng phân tử 491,43 g/mol.

Nhóm mang màu trong phân tử Reactive Red 10 là do nhóm  $-N=N-$ . Ban đầu màu nhuộm ở dạng bột đỏ. Khi hòa tan trong nước có màu đỏ ánh vàng, hình thành liên kết hóa trị với vải nên cho độ bền giặt và ma sát cao.

#### 1.1.5.3. Màu nhuộm Turquoise Blue HF-G 133%

##### a. Tên gọi, cấu tạo

Tên gọi: C.I.Turquoise Blue HF-G 133%, số hiệu trong Color Index là Blue 21. Có cấu tạo hay lớp hóa học 4-2/'-Hydroxietylsunfonyl-Anilinsunfat ette; Đồng - phtaloxianin; Closunfoaxit.



**Hình 1.4.** Cấu trúc phân tử C.I.Turquoise Blue HF-G 133%.

##### b. Cấu tạo và tính chất hóa học

Màu nhuộm Turquoise Blue HF-G 133% được phân chia theo kỹ thuật thuộc loại màu nhuộm hoạt tính, do có gốc  $NaO_3S$  nên dễ tan trong nước.

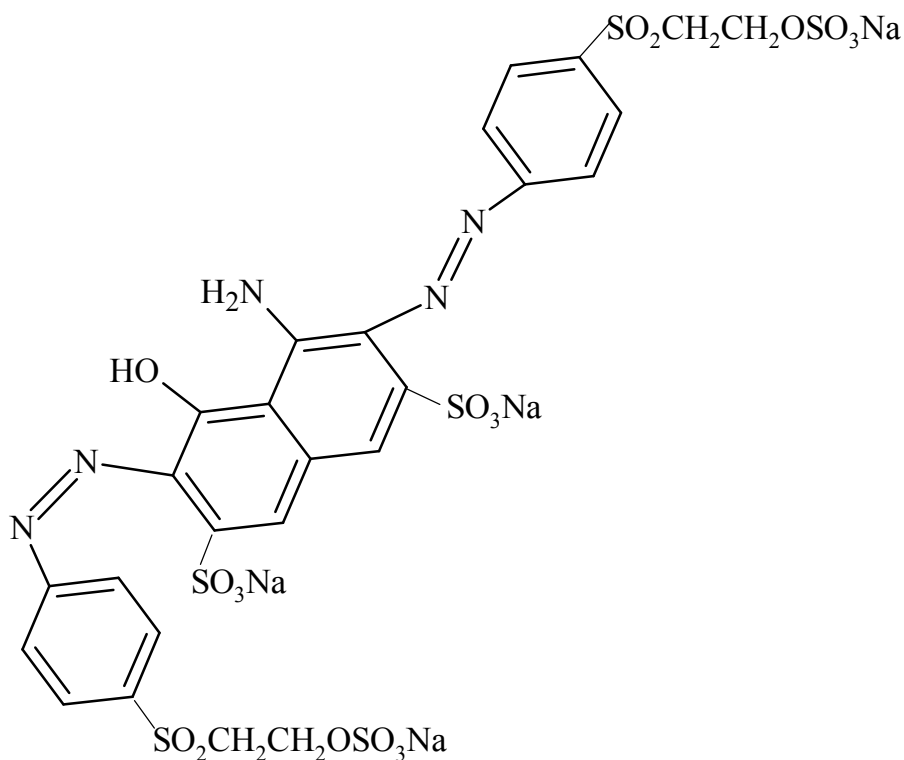
Ban đầu màu nhuộm ở dạng bột màu xanh dương. Bột hòa tan 100 – 300 g/l ở  $30^0C$ , phù hợp để nhuộm cotton, linen, lụa, sợi polyamide và in vải visco.

#### 1.1.5.4. Màu nhuộm Reactive Black 5

##### a. Tên gọi, cấu tạo

Tên gọi: Tetrasodium (3Z)-5-amino-4-oxo-6-[4-(2-sulfonatoxyethylsulfonyl) phenyl] diazenyl- 3- [[4- (2-sulfonatoxyethylsulfonyl) phenyl] hydrazinylidene]naphthalene-2,7-disulfonate

Hay: C.I.Reactive Black 5, C.I.20505, Reactive Black KN-B, Black B, Cibacron Navy DP-B.



**Hình 1.5.** Cấu trúc phân tử Reactive Black 5

b. Cấu tạo và tính chất hóa học

Màu nhuộm Reactive Black 5 là một chất màu azo hai gốc aryldiazenyl được đặt ở vị trí 2 và 7 của một naphthalene. Công thức phân tử:  $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ , phân tử khối: 991,82 g/mol.

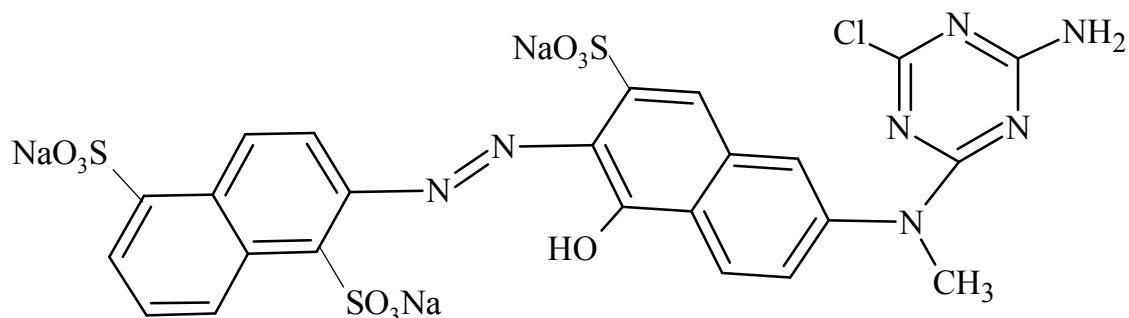
Màu nhuộm Reactive Black 5 là dạng bột màu đen, độ tan ở 20 °C là 200 g/l. Được sử dụng cho bông, viscose, len và sợi polyamide phổ biến, cũng có thể được sử dụng cho in ấn và nhuộm trực tiếp.

1.1.5.5. Màu nhuộm Reactive Orange 13

a. Tên gọi, cấu tạo

Tên gọi: trisodium 2-[(2E)-2-[6-[(4-amino-6-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)-methylamino]-1-oxo-3-sulfonatophthalen-2-ylidene]hydrazinyl]naphthalene-1,5-disulfonate

Hay: C.I.Reactive Orange 13, C.I.18270, Reactive Orange H-2R, Reactive Brilliant Orange K-7G, Reactive Brilliant Orange K-7R, Reactive Orange P-3R



**Hình 1.6.** Cấu trúc phân tử Reactive Orange 13

## b. Cấu tạo và tính chất hóa học

Màu nhuộm Reactive Orange 13 được là màu nhuộm màu azo, do có gốc  $\text{NaO}_3\text{S}$  nên dễ tan trong nước. Reactive Orange 13 có **công thức phân tử**:  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{ClN}_7\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ , **phân tử khối**: 762.022 g/mol.

Màu nhuộm Reactive Orange 13 ở dạng bột màu cam, độ hòa tan ở  $20^\circ\text{C}$  là 150 g/l, ở  $50^\circ\text{C}$  độ tan là 160 g/l. Được sử dụng cho vải viscose bông hoặc nhuộm và in ấn, cũng có thể được sử dụng cho nhuộm và in ấn len, lụa.

## 1.2 Một số phương pháp xử lý nước thải ngành dệt nhuộm

Với những đặc tính cơ bản và sự không ổn định về thành phần, nước thải dệt nhuộm là một trong những loại nước thải khó xử lý đặc biệt là chỉ tiêu về độ màu. Để đạt được yêu cầu về chỉ tiêu độ màu theo đúng quy định thì chi phí cho việc xử lý thường tăng cao, tác động trực tiếp đến chi phí sản xuất và ảnh hưởng nhiều đến năng lực cạnh tranh của doanh nghiệp. Phụ thuộc vào mức độ xử lý có thể áp dụng riêng rẽ hoặc kết hợp nhiều công đoạn xử lý khác nhau. Sau đây là những biện pháp tổng quát có thể áp dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm.

### 1.2.1. Phương pháp cơ học

Thường được áp dụng ở giai đoạn đầu của quy trình xử lý, quá trình được xem như bước đệm để loại bỏ các tạp chất vô cơ và hữu cơ không tan hiện diện trong nước nhằm

đảm bảo tính an toàn cho các thiết bị và các quá trình xử lý tiếp theo. **Xử lý cơ học nhằm mục đích:**

- Tách các chất không hòa tan, những vật chất có kích thước lớn như nhánh cây, gỗ, nhựa, lá cây, giẻ rách, dầu mỡ... ra khỏi nước thải.
- Loại bỏ cặn nặng như sỏi, thủy tinh, cát...
- Điều hòa lưu lượng và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải.
- Nâng cao chất lượng và hiệu quả của các bước xử lý tiếp theo.

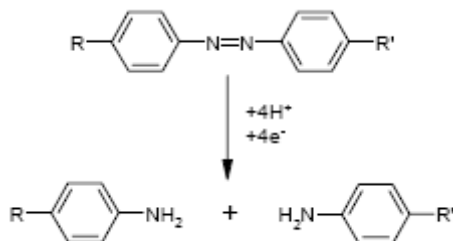
Các phương pháp cơ học thường áp dụng như: song chắn rác, lưới chắn rác và bể điều hòa [15].

### 1.2.2. Phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học là phương pháp dùng vi sinh, chủ yếu là vi khuẩn để phân hủy sinh hóa các hợp chất hữu cơ, biến các hợp chất có khả năng thối rữa thành các chất ổn định với sản phẩm cuối cùng là cacbonic, nước và các chất vô cơ khác. Do vậy phương pháp này dùng khi đã loại bỏ các tạp chất phân tán thô. Phương pháp sinh học có thể chia thành hai loại: xử lý hiếu khí và xử lý yếm khí trên cơ sở có oxi hòa tan và không có oxi hòa tan.

Xử lý sinh học màu dựa trên cơ sở là sự chuyển hóa sinh học màu của vi sinh vật. Màu rất khó phân hủy, khả năng phân hủy chất màu và sắc tố của vi sinh vật nói chung là rất yếu. Thí dụ người ta có thể dùng bùn hoạt tính để loại bỏ chất màu ra khỏi nước thải, nhưng trong bùn không xảy ra quá trình phân hủy bản thân chất màu mà chỉ tách chúng ra khỏi nước thải nhờ quá trình hấp phụ (cũng như hầu hết các kỹ thuật nêu ở trên). Tuy nhiên cũng có một số nhóm màu, trong đó có màu azobenzen, là một trong những nhóm màu quan trọng nhất, lại dễ bị phân hủy bởi biện pháp xử lý sinh học cả ở điều kiện hiếu khí và yếm khí [11]. Nguyên nhân chủ yếu vì ở điều kiện yếm khí, nhiều loại vi sinh vật có khả năng tổng hợp enzym xúc tác phản ứng khử làm phân rã nhóm azo- của màu. Sau đó ở điều kiện hiếu khí các độc chất chứa nhóm amin nói trên sẽ bị phân rã tiếp bởi phản ứng oxi hóa được enzyme “azoreductaza” do vi sinh vật tạo ra xúc tác (Hình 1.7). Vì vậy để xử lý màu nước thải nhuộm người ta thường kết hợp yếm khí và hiếu khí, nhược điểm của phương

pháp này là quá trình khử màu azobenzen trong điều kiện yếm khí rất chậm, đòi hỏi thời gian xử lý lâu [11].



**Hình 1.7.** Phân rã yếm khí nhóm azo của màu nhuộm

### 1.2.3. Phương pháp hóa học

#### 1.2.3.1. Phương pháp trung hòa

Nước thải có độ axit cao cần cho qua bể chứa vật liệu lọc có tính kiềm như vôi, đá vôi, đolômit, hoặc dùng nước vôi, dung dịch kiềm (NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) để trung hòa. Nếu nước thải có tính kiềm, dùng axit loãng để trung hòa. Trước khi trung hòa cần chuẩn bị và tính toán lượng hóa chất sao cho sau khi trung hòa pH của môi trường đạt được giá trị mong muốn.

Trong quá trình trung hòa một lượng bùn cặn được tạo thành. Lượng bùn này phụ thuộc vào nồng độ và thành phần của nước thải cũng như loại và lượng các tác nhân xử dụng cho quá trình [15].

#### 1.2.3.2. Phương pháp oxi hóa – khử

Để làm sạch nước thải có thể dùng các chất oxi hóa như Clo ở dạng khí và hóa lỏng, dioxit clo, clorat canxi, hypoclorit canxi và natri, pemanganat kali, bicromat kali, oxi không khí, ozon...

Trong quá trình oxi hóa, các chất độc hại trong nước thải được chuyển thành các chất ít độc hơn và tách ra khỏi nước thải. Quá trình này tiêu tốn một lượng lớn tác nhân hóa học, do đó quá trình oxi hóa chỉ được dùng trong những trường hợp khi các tạp chất gây nhiễm bẩn trong nước thải không thể tách bằng những phương pháp khác [15].



### 1.2.3.3. Phương pháp hóa – lý

**Phương pháp keo tụ – tạo bông:** Quá trình này thường được áp dụng để khử màu, giảm độ đục, cặn lơ lửng và vi sinh vật. Khi cho chất keo tụ vào nước thô chứa cặn lắng chậm (hoặc không lắng được), các hạt mịn kết hợp lại với nhau thành các bông cặn lớn hơn và nặng, các bông cặn này có thể tự tách ra khỏi nước bằng lắng trọng lực. Để tăng tốc độ lắng, người ta thường dùng các chất gây keo tụ như:  $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$  ( $n = 13 \div 18$ ),  $NaAlO_2$ , hỗn hợp  $Na_2CO_3 + Al_2(SO_4)_3$ ,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$   $Ca(OH)_2$ . Tuy nhiên trong thực tế người ta thường sử dụng phèn sắt hơn do chúng có ưu điểm nhiều hơn phèn nhôm. Trong quá trình keo tụ người ta còn sử dụng chất trợ keo tụ để tăng tính chất lắng nhanh và đặc chắc do đó sẽ hình thành bông lắng nhanh và đặc chắc như sét, silicat hoạt tính và polymer [9, 17, 18].

**Phương pháp hấp phụ:** Phương pháp hấp phụ được dùng rộng rãi để làm sạch triệt để nước thải khỏi các chất bẩn các chất hữu cơ hòa tan sau khi xử lý sinh học cũng như xử lý cục bộ. Phương pháp hấp phụ dựa trên nguyên tắc các chất ô nhiễm tan trong nước có thể bị hấp phụ trên bề mặt một số chất rắn (chất hấp phụ). Các chất hấp phụ thường dùng là than hoạt tính dạng hạt hay dạng bột, than bùn sấy khô, đất sét hoạt hóa. Hấp phụ là phương pháp được sử dụng nhất trong xử lý nước thải bằng phương pháp hóa lý, mà có thể kết hợp nước thải và các vật liệu xốp bột hoặc hạt, chẳng hạn như than hoạt tính và đất sét, hoặc để nước thải qua bể lọc của nó bao gồm các vật liệu dạng hạt. Thông qua phương pháp này, các chất ô nhiễm trong nước thải được hấp phụ và loại bỏ trên bề mặt của vật liệu xốp hoặc bộ lọc. Các chất hấp phụ thường được sử dụng là than hoạt tính, polyme silicon và cao lanh. Các chất hấp phụ khác nhau có khả năng hấp thụ chọn lọc của màu nhuộm. Nhưng cho đến nay, than hoạt tính vẫn là chất hấp phụ tốt nhất của nước thải dệt nhuộm. Độ màu có thể được loại bỏ 92,17% và COD có thể được giảm 91,15% trong loạt lò phản ứng hấp phụ, đáp ứng các tiêu chuẩn nước thải trong ngành công nghiệp dệt may và có thể được tái sử dụng làm nước rửa. Bởi vì than hoạt tính có lựa chọn để hấp thụ màu nhuộm, nó có hiệu quả có thể loại bỏ màu nhuộm hòa tan trong nước trong nước thải, chẳng hạn như màu nhuộm hoạt tính, màu nhuộm cơ bản và màu nhuộm azo, nhưng nó không thể hấp thụ các chất rắn lơ lửng và màu nhuộm hòa tan. Hơn nữa, than hoạt tính không thể được sử

dụng trực tiếp trong xử lý nước thải dệt nhuộm ban đầu, trong khi thường được sử dụng ở nồng độ thấp hơn của xử lý nước thải nhuộm hay xử lý bậc cao vì chi phí tái sinh cao [11, 17, 18].

#### *1.2.3.4. Phương pháp màng*

Phương pháp màng được ứng dụng trong xử lý nước thải ngành dệt nhuộm với mục đích thu hồi hóa chất để tái sử dụng. Nguyên lý của quá trình lọc màng là sự chênh lệch áp suất giữa 2 phía của màng. Quá trình tách qua màng là phương pháp sử dụng vi lỗ của màng lọc và sử dụng các tính thấm có chọn lọc màng để tách một số chất trong nước thải. Hiện nay, quá trình tách màng thường được sử dụng để xử lý nước thải nhuộm chủ yếu dựa vào áp suất màng, như thẩm thấu ngược, siêu lọc, lọc nano và vi lọc. Quá trình tách qua màng là một công nghệ tách mới, có hiệu quả tách cao, tiêu thụ năng lượng thấp, dễ sử dụng, không gây ô nhiễm. Tuy nhiên, công nghệ này vẫn chưa được thúc đẩy với quy mô lớn bởi vì nó có những hạn chế đòi hỏi thiết bị đặc biệt, có vốn đầu tư cao và tắc nghẽn màng [15].

#### *1.2.3.5. Phương pháp thẩm thấu ngược*

Màng lọc thẩm thấu ngược có tỷ lệ lưu giữ 90% hoặc nhiều hơn cho hầu hết các loại hợp chất ion và cho ra khả năng thẩm thấu cao. Sự phân hủy màu và loại bỏ các trợ chất hóa học có trong nước thải dệt nhuộm có thể được thực hiện trong một bước duy nhất bằng cách thẩm thấu ngược. Thẩm thấu ngược cho phép loại bỏ tất cả các muối khoáng, thủy phân màu nhuộm hoạt tính, và phụ hóa học. Cần lưu ý rằng nồng độ muối hòa tan càng cao thì áp suất thẩm thấu càng lớn. Do đó, năng lượng cần thiết nhiều hơn cho quá trình tách [15].

#### *1.2.3.6. Phương pháp lọc nano*

Lọc nano đã được áp dụng để xử lý nước thải màu từ các ngành công nghiệp dệt may. Kích thước lỗ của nó chỉ khoảng vài chục nanomet. Sự kết hợp quá trình hấp thụ và lọc nano đã được công nhận là có thể được áp dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Các bước hấp phụ trước lọc nano, bởi vì chuỗi này giảm phân cực nồng độ trong quá trình lọc, làm tăng sản lượng quá trình. Màng lọc nano giữ lại các hợp chất thấp trọng lượng phân tử hữu

cơ, các ion hóa trị hai, các ion đơn trị lớn, màu nhuộm phản ứng thủy phân, và chất trợ nhuộm. Tác hại của nồng độ cao của màu nhuộm và muối trong nước thải nhà máy nhuộm đã thường xuyên được báo cáo. Trong các nghiên cứu được xuất bản nhất liên quan đến nước thải nhà máy nhuộm, nồng độ của các muối khoáng không vượt quá 20g/l, và nồng độ của màu nhuộm không quá 1,5g/l. Nói chung, nước thải được tái tạo chỉ với một màu nhuộm, và khối lượng nghiên cứu cũng thấp. Việc xử lý nước thải nhuộm bằng màng lọc nano đại diện cho một trong những ứng dụng tiềm năng có thể để xử lý các giải pháp với các giải pháp cao nồng độ và phức tạp [15].

#### 1.2.4. Phương pháp oxi hóa nâng cao

Một trong các hướng tiếp cận trong xử lý nước thải đang được thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học là các phương pháp oxi hóa nâng cao (AOPs). Các phương pháp xử lý này dựa vào sự phát sinh tức thời dạng oxi hóa gốc tự do ( $\bullet\text{OH}$ ) với thế oxi hóa cao. Gốc tự do này đóng vai trò là một tác nhân oxi hóa không chọn lọc có thể oxi hóa hoàn toàn bất kỳ chất hữu cơ nào. Trong các quá trình này, sự khoáng hóa hoàn toàn thu được ở điều kiện nhiệt độ và áp suất bình thường.

Các yếu tố được cân nhắc khi lựa chọn phương án xử lý thích hợp cho nước thải dệt nhuộm là: hiệu quả xử lý, hiệu quả kinh tế, tính chất và lưu lượng nước thải, thành phần và nồng độ các chất ô nhiễm có trong nước thải. Ba phương pháp thường được ứng dụng riêng rẽ hoặc kết hợp để xử lý nước thải dệt nhuộm là: phương pháp hóa lý, phương pháp oxi hóa bậc cao và phương pháp sinh học. Mỗi phương pháp đều có ưu và nhược điểm riêng, đều có thể áp dụng trong thực tiễn. Tuy nhiên để làm phong phú thêm phương pháp xử lý đồng thời nâng cao hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm thì kết hợp phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử với tác nhân oxi hóa  $\text{H}_2\text{O}_2$  nên được nghiên cứu và phát triển.

**Bảng 1.5.** Các quá trình oxi hóa nâng cao dựa vào gốc hydroxyl  $\text{OH}^\bullet$  [19]

STT	Tác nhân phản ứng	Phản ứng đặc trưng	Tên quá trình
1	$\text{H}_2\text{O}_2$ và $\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \text{OH}^\bullet$	Fenton
2	$\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{Fe}^{3+}$ và	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} \bullet\text{OH} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$	Quang

	năng lượng photon UV	$(\lambda > 300 \text{ nm})$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \bullet\text{OH}$	Fenton
3	$\text{H}_2\text{O}_2/ \text{Fe}^{3+}$ (phức) và năng lượng photon UV	$\text{Fe}^{3+}(\text{phức}) \xrightarrow{h\nu} \text{Fe}^{2+} + \text{gốc}(\text{phức})$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \xrightarrow{h\nu} \text{OH}^- + \bullet\text{OH} + \text{Fe}^{3+}$ (phức) $(\lambda = 300 - 500 \text{ nm})$	Quang Fenton biến thể
4	$\text{H}_2\text{O}$ với anot Fe và năng lượng điện hóa	$1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{năng lượng điện hóa}} 2 \bullet\text{OH}$	Fenton điện hóa
5	$\text{H}_2\text{O}_2$ và $\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_3 \rightarrow 2 \bullet\text{OH} + 3\text{O}_2$	Peroxon
6	$\text{O}_3$ và chất xúc tác	$3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{chất xúc tác}} 2 \bullet\text{OH} + 4\text{O}_2$ (chất xúc tác đồng thể và dị thể)	Catazon
7	$\text{H}_2\text{O}$ và năng lượng siêu âm	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{năng lượng siêu âm}} \bullet\text{OH} + \bullet\text{H}$ (20 – 40 kHz)	Quá trình siêu âm
8	$\text{H}_2\text{O}$ và năng lượng điện hóa	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{năng lượng điện hóa}} \bullet\text{OH} + \bullet\text{H}$	Oxi hóa điện hóa
9	$\text{H}_2\text{O}$ và năng lượng cao (tia gama, tia X, chùm tia điện tử)	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{năng lượng}} \bullet\text{OH} + \bullet\text{H}$ (1 – 10 MeV)	Quá trình bức xạ năng lượng cao (tia $\gamma$ , tia X, chùm electron)
10	$\text{H}_2\text{O}_2$ và năng lượng photon UV	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} 2 \bullet\text{OH}$ ( $\lambda = 220 \text{ nm}$ )	UV/oxi hóa
11	$\text{O}_3$ và năng lượng photon UV	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} 2 \bullet\text{OH} + \text{O}_2$ ( $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ )	UV/oxi hóa
12	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ và năng lượng photon UV	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{h\nu} 4 \bullet\text{OH} + \text{O}_2$	UV/oxi hóa

	lượng photon UV		
13	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> và năng lượng photon UV chân không (VUV)	$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{năng lượng VUV}} \cdot\text{H} + \cdot\text{OH}$ $(\lambda < 190 \text{ nm})$	VUV/oxi hóa
14	TiO <sub>2</sub> và năng lượng photon UV	$\text{TiO}_2 \xrightarrow{\text{h}\nu} \text{e}^- + \text{h}^+$ $(\lambda > 387,5 \text{ nm})$ $\text{h}^+ \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ $\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$	Quang xúc tác bán dẫn

### 1.2.5. Phương pháp chiếu xạ

#### 1.2.5.1. Cơ sở khoa học

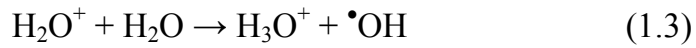
Phương pháp chiếu xạ khử màu nước thải dệt nhuộm là một quá trình oxi hóa nâng cao (AOPs). Xử lý nước thải bằng các quá trình oxi hóa nâng cao là dựa vào hoạt động của các gốc tự do sinh ra trong quá trình phản ứng để loại bỏ các chất ô nhiễm. Trong đó gốc hydroxyl ( $\cdot\text{OH}$ ) là gốc tự do có thể oxi hóa cao nhất được biết từ trước tới nay, nó thường được sử dụng trong các quá trình oxi hóa nâng cao. Phương pháp chiếu xạ dùng năng lượng của tia bức xạ (sử dụng chùm tia điện tử) để làm thay đổi tính chất môi trường nước thải, sinh ra các gốc  $\cdot\text{OH}$ . Các giai đoạn phản ứng xảy ra khi môi trường nước bị ion hóa bởi nguồn năng lượng bức xạ [2-7].

*Thuyết phân ly bức xạ nước:* Weiss (1944) đã đưa ra thuyết gốc tự do về sự phân ly bức xạ của nước. Trên cơ sở kết quả nghiên cứu xác định các sản phẩm trung gian và các sản phẩm bên trong quá trình phân ly bức xạ của nước và nhiều công trình nghiên cứu khác, Tabata (1991) đã mô tả tóm tắt quá trình phân ly bức xạ của nước như sau:

– Giai đoạn 1: Kích hoạt và ion hóa (kéo dài khoảng  $10^{-16}$  giây)



– Giai đoạn 2: Phản ứng ion phân tử (kéo dài khoảng  $10^{-14}$  giây):



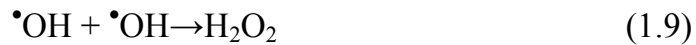
– Giai đoạn 3: Phân tử kích hoạt phân ly (kéo dài khoảng  $10^{-13}$  giây)



– Giai đoạn 4: Solvat hóa (kéo dài khoảng  $10^{-11}$  giây)

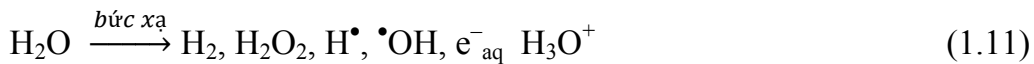


– Giai đoạn 5: Các phản ứng tái kết hợp (kéo dài từ  $10^{-11}$  đến  $10^{-5}$  giây)



– Giai đoạn 6: Phản ứng giữa các sản phẩm phân li bức xạ và các chất tan trong môi trường nước (kéo dài khoảng  $10^{-10}$  giây)

Có thể viết tóm tắt như sau:



*Các sản phẩm của quá trình phân ly bức xạ nước và tính chất của chúng:* Các sản phẩm của quá trình phân ly bức xạ nước đều rất hoạt động (trừ  $\text{H}_2$ ) trong khi các gốc tự do  $\text{H}^\bullet$  và  $\bullet\text{OH}$  có một điện tử không bắt cặp và có hoạt tính hóa học rất cao, đặc biệt là gốc tự do hydroxyl ( $\bullet\text{OH}$ ). Các gốc  $\bullet\text{OH}$  này sẽ tác động tới các chất ô nhiễm, oxi hóa các hợp chất hữu cơ, phân hủy các chất màu. Như vậy, bên cạnh việc xử lý độ màu, phương pháp này cũng có thể loại bỏ COD và làm thay đổi pH của môi trường nước [2-7].

#### 1.2.5.2. Gốc hydroxyl

Quá trình oxi hóa nâng cao là những quá trình phân hủy oxi hóa dựa vào gốc tự do hoạt động hydroxyl  $\bullet\text{OH}$  được tạo ra ngay trong quá trình xử lý.

**Bảng 1.6.** Thế oxi hóa khử của các tác nhân oxi hóa [15]

<b>Tác nhân oxi hóa</b>	<b>Thế oxi hóa khử (V)</b>
Gốc hydroxyl	2,8
Ozon	2,07
Hydro peroxit	1,78
Permanganate	1,68
Hydrobromic acid	1,59
Clo dioxide	1,57
Hypocloric acid	1,49
Hypoiodic acid	1,45
Clo	1,36
Brom	1,09
Iod	0,54

Gốc hydroxyl là tác nhân oxi hóa mạnh nhất trong những tác nhân oxi hóa đã biết từ trước tới nay, có khả năng oxi hóa không chọn lọc mọi hợp chất hữu cơ, dù là loại khó phân hủy nhất, biến chúng thành những hợp chất vô cơ (còn gọi là khoáng hóa) không độc hại như CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, acid vô cơ... từ những tác nhân oxi hóa thông thường Hydro peoxit, ozone có thể nâng cao khả năng oxi hóa của chúng bằng các phản ứng hóa học khác nhau để tạo ra gốc hydroxyl.

Oxi hóa là quá trình trong đó electron được chuyển từ chất này sang chất khác. Điều này tạo ra một hiệu điện thế được tính bằng volt dựa trên hiệu điện thế điện cực của hydro bằng 0. Mỗi tác nhân oxi hóa đều có một thế oxi hóa khác nhau và đại lượng dùng để so sánh khả năng oxi hóa của chúng mạnh hay yếu.

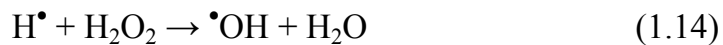
### 1.2.5.3. Tác nhân hydro peroxit ( $H_2O_2$ )

Hydro peroxit ( $H_2O_2$ ), là một chất lỏng trong suốt, nhớt hơn một chút so với nước, có tính oxi hóa mạnh. Hydro peroxit có thể phân hủy tự nhiên thành nước và oxi. Thông thường nó đóng vai trò như là một chất oxi hóa, nhưng có nhiều phản ứng trong đó nó đóng vai trò như là chất khử, giải phóng ra oxi như là phụ phẩm. Hydro peroxit cũng nhanh chóng tạo ra các peroxit vô cơ và hữu cơ.

Việc thêm vào môi trường nước tác nhân oxi hóa  $H_2O_2$  cũng với mục đích thúc đẩy quá trình sinh ra các gốc hydroxyl tự do thông qua các phản ứng với các sản phẩm của quá trình ion hóa môi trường nước (1.13), (1.14). Phản ứng (1.12), (1.13) và (1.14) mô tả sự hình thành gốc hydroxyl tự do. Như vậy, số lượng các gốc  $\bullet OH$  tự do sẽ tăng trong suốt quá trình chiếu xạ ion hóa môi trường khi có sự hiện diện của tác nhân  $H_2O_2$  [6].



Ở phương trình (2.12) cho thấy phân tử  $H_2O_2$  bị phân ly thành hai gốc Hydroxyl tự do bởi tác động của nguồn năng lượng bức xạ.



Ba sản phẩm sinh ra từ quá trình chiếu xạ nước thải là gốc  $\bullet OH$  (hydroxyl radical), Hydrated electron ( $e_{aq}^-$ ) và hydro nguyên tử ( $H^\bullet$ ). Trong đó gốc  $\bullet OH$  tự do với thế oxi hóa là 2,8V, cao nhất trong số các tác nhân oxi hóa thường gặp, được xem là tác nhân chính gây phân hủy màu thông qua các tương tác với các hợp chất có liên kết đôi. Liều lượng chiếu xạ thích hợp cho quá trình phân hủy hoàn toàn các chất màu phụ thuộc vào cấu trúc phân tử, khả năng phản ứng với các sản phẩm phân hủy sơ cấp từ quá trình chiếu xạ, các tác nhân oxi hóa, nhiệt độ, pH và nồng độ chất màu [6].



### 1.3 Tổng quan tình hình nghiên cứu trong và ngoài nước

#### 1.3.1 Nghiên cứu ngoài nước

Gần đây trên thế giới có một xu hướng mới trong xử lý nước thải nhuộm là sử dụng công nghệ bức xạ (gamma Co-60 hoặc dòng điện tử gia tốc) một dạng oxy hóa khử bậc cao. Trong môi trường nước thải bức xạ sinh ra các gốc oxy hóa ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2^\bullet \dots$ ) cũng như khử ( $\text{e}^-_{\text{aq}}$  and  $\text{H}^\bullet$ ), các gốc này không những có khả năng khoáng hóa các chất ô nhiễm, không tạo ra chất thải thứ cấp (bùn thải) mà còn cho mục đích tái sử dụng nguồn nước [15]. Một số nghiên cứu ứng dụng chiếu xạ trong xử lý nước thải nhuộm trên thế giới được liệt kê theo bảng 1.7.



**Bảng 1.7.** Một số nghiên cứu ứng dụng máy gia tốc chùm tia điện tử và nguồn gamma Co-60 trong xử lý nước thải nhuộm

Màu nhuộm	Điều kiện vận hành thích hợp	Kết quả đạt được	TLTK
<b>Direct Black 22</b>	Chiếu trên máy EB suất liều 630 kGy/phút, liều chiếu xạ 9 kGy, với nồng độ màu 100 mg/l	Loại đến 61,7% màu	[20]
<b>Reactive Red 4</b>	Chiếu trên máy EB suất liều 630 kGy/phút, liều chiếu xạ 9 kGy, với nồng độ màu 100 mg/l	Loại đến 79% màu	[21]
<b>Reactive Blue 2</b>		Loại đến 98% màu	
<b>Reactive Yellow 4</b>		Loại đến 100% màu	
<b>Alizarin Yellow GG (Mordant Yellow 1)</b>	Liều chiếu xạ 9 kGy, suất liều 113 Gy/phút với nồng độ màu 100 mg/l.	Loại đến 65% màu	[22]
Nước thải nhà máy	Liều chiếu xạ 10 kGy, suất liều 13 kGy/giờ, pH đầu vào 8,3.	Loại đến 78% màu	[23]
Acid Red 265 Acid Red 37 Reactive Red 8	Liều chiếu xạ 55 kGy, suất liều 11 kGy/giờ, trong điều kiện bão hòa khí oxi với nồng độ màu 60	Hiệu suất giảm TOC 80-96 %, COD 73-88%.	[24]

Reactive Red 3 Direct Red 79 Direct Blue 78	mg/l.		
Janus Green B Reactive Black 5 Apollofix Red	Liều chiếu xạ 8, 0,5 và 2 kGy cho Green B, Black 5 và Red trong điều kiện bão hòa không khí với nồng độ màu 50 mg/l.	Hiệu suất loại đến 90% màu cho cả 3 loại màu nhuộm.	[25]
Reactive violet 1	Liều chiếu xạ 15 kGy trong điều kiện bão hòa O <sub>2</sub> , có bổ sung H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> với nồng độ màu 50 mg/l.	Loại được 80% COD, màu nhuộm khoáng bị khoáng hóa hoàn toàn.	[26]

Các tác giả đã cho thấy được tác động của liều chiếu xạ, nồng độ màu nhuộm cũng như các yếu tố kết hợp như loại khí, điều kiện sục khí, nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trên nhiều loại màu nhuộm từ acid, cảm màu, trực tiếp hay hoạt tính đều có thể được loại trừ bằng phương pháp chiếu xạ. Cho thấy các yếu tố ảnh hưởng trong quá trình xử lý đồng thời cho thấy ưu thế của phương pháp chiếu xạ so với các phương pháp khác. Tuy nhiên chi phí xử lý chưa được đề cập. Hơn nữa, các tác giả cũng chưa làm rõ động học, cơ chế xử lý mà chỉ đơn thuần nghiên cứu hiệu quả loại trừ thông qua suy giảm độ màu, COD hay TOC. Ngoài ra, tương tác đồng thời giữa các yếu tố cũng chưa được nghiên cứu.

### 1.3.2 Nghiên cứu trong nước

Nước thải nhuộm hoạt tính đã và đang là vấn nạn cho môi trường sinh thái tại các nước có ngành dệt may phát triển như Việt Nam. Độ màu và ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy từ nước thải này gây mất mỹ quan cũng như gây độc cho hệ sinh thái nếu không loại trừ triệt để. Rất nhiều công nghệ tại Việt Nam được sử dụng để loại trừ ô nhiễm từ loại nước thải này như: keo tụ, sinh học, điện hóa, Fenton, Ozone... bước đầu cũng cho một vài kết quả đáng khích lệ. Tuy vậy, các công nghệ trên lại chưa thành công khi áp dụng thực tế do chi phí xử lý tính trên lưu lượng quá lớn khoảng 2-3 USD/m<sup>3</sup> nước thải. Do vậy việc tìm ra các phương pháp mới có hiệu quả xử lý chất màu cao, không phát sinh các chất thải thứ cấp và thân thiện với môi trường đang được quan tâm nghiên cứu. Áp dụng công nghệ bức xạ để

xử lý chất màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm được đánh giá là phương pháp hiệu quả đặc biệt trên máy gia tốc chùm tia điện tử có năng lượng thấp và công suất cao do có thể xử lý một khối lượng nước thải lớn trong khoảng thời gian ngắn nên sẽ tiết kiệm được thời gian cũng giảm giá thành xử lý. Sử dụng công nghệ bức xạ để xử lý nước thải đã được áp dụng ở một số quốc gia như Nhật Bản, Hàn Quốc, Trung Quốc,.. Tuy nhiên, ở Việt Nam áp dụng công nghệ bức xạ cụ thể phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử để xử lý màu trong nước thải nhà máy dệt chưa có nghiên cứu nào được thực hiện. Cho đến nay chỉ có công trình của nhóm tác giả Bùi Mạnh Hà, Nguyễn Ngọc Duy, Nguyễn Quốc Hiến và cộng sự [27] nghiên cứu xử lý chất màu trên nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ gamma Co-60 đăng tải trên Tạp chí Phát Triển Khoa Học Công Nghệ, bước đầu loại màu 100 mg/l dung dịch màu nhuộm hoạt tính Suncion Red P-2B với hiệu suất >90% tại 4 kGy Để tiếp tục phát triển hướng nghiên cứu này nhóm nghiên cứu thực hiện đề tài: *“Nghiên cứu xử lý chất màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử”*.

## **PHẦN II: VẬT LIỆU VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

## 2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất

Nước thải dệt nhuộm được lấy trực tiếp từ bể nước sau nhuộm của Công ty Cổ phần Đầu tư Thương mại Thành Công, 22/30 Yên Thế, Phường 2, Quận Tân Bình, Thành phố Hồ Chí Minh.

Mẫu nước thải thực tế là hỗn hợp của các loại màu nhuộm được pha với các tỉ lệ khác nhau bao gồm:

- + **Mẫu nước thải 1:** chứa hỗn hợp màu Reactive Black 5, Reactive Red 10 và Reactive Orange 13;
- + **Mẫu nước thải 2:** chứa hỗn hợp màu Reactive Red 10 và Yellow GR;
- + **Mẫu nước thải 3:** chứa hỗn hợp màu Yellow GR, Reactive Black 5, Turquoise Blue HF-G 133%.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%: có nguồn gốc từ Merck (Đức). Các hóa chất sử dụng khác là dạng phân tích của Aldrich, Sigma.

## 2.2. Thiết bị, dụng cụ.

Máy gia tốc chùm tia điện tử UERL – 10 – 15S2, năng lượng electron 10MeV, công suất 15 Kw, tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ (VINAGAMMA),



**Hình 2.1.** Máy gia tốc chùm tia điện tử UERL – 10 – 15S2

Máy đo quang phổ UV-Vis, UV-2401PC, Shimadzu, Nhật Bản tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Thành phố Hồ Chí Minh.

Máy đo pH: Schott Instruments (SI ANALYTICS) – Đúc và những thiết bị dụng cụ khác như: hộp nhựa 1 lít, bình tam giác, pipet 1 – 5 ml, buret tự động, ống phân tích COD, bình định mức 25, 50, 100 ml.

### 2.3. Phương pháp thực nghiệm

– Phương pháp lấy mẫu, lưu mẫu: Theo TCVN 6663–1:2011 (ISO 5667–1:2006) [28, 29].

– Phương pháp đo độ màu Pt–Co: Theo TCVN 6185:2008 (ISO 7887:1994). Phương pháp xác định theo tiêu chuẩn SMEWW 2120B–2012 [30].

$$\text{Độ loại màu (\%)} = [(A_o - A_i) \times 100]/A_o \quad (2.2)$$

Trong đó:  $A_o$  và  $A_i$  lần lượt là độ màu của nước thải trước và sau chiếu xạ (Phương pháp đo độ màu Pt–Co: Theo tiêu chuẩn SMEWW 2120B–2012).

– Phương pháp đo pH: Theo TCVN 6492:2011 (ISO 10523:2008) [31].

pH của nước thải dệt nhuộm trước và sau khi chiếu xạ được khảo sát theo tiêu chuẩn TCVN 6492:2011.

$$\text{Độ giảm pH (\%)} = [(pH_o - pH_i) \times 100]/pH_o \quad (2.1)$$

Trong đó:  $pH_o$  và  $pH_i$  lần lượt là pH của nước thải trước và sau các lần chiếu xạ.

– Phương pháp xác định giá trị COD: Theo TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989) [32].

Nhu cầu oxy hóa học (COD) được thực hiện bằng phương pháp dicromat theo tiêu chuẩn SMEWW5220C:2012, nước thải được cho vào dung dịch có tính oxy hóa mạnh potassium dicromat ( $K_2Cr_2O_7$ ) trong môi trường acid mạnh ( $H_2SO_4$ ) có xúc tác bạc sulfat. Mẫu được hồi lưu ở 150 °C trong 2–3 giờ. Nhu cầu oxy hóa học là một trong những thông số được sử dụng phổ biến nhất để chỉ đặc tính của nước thải. COD là hàm lượng oxy tính từ lượng  $K_2Cr_2O_7$  cần thiết để oxy hóa các hợp chất hữu cơ chứa trong một thể tích nước thải đã biết.

$$\text{Độ giảm COD (\%)} = [(C_o - C_i) \times 100]/C_o \quad (2.3)$$

Trong đó:  $C_o$  và  $C_i$  là giá trị COD của nước thải trước và sau chiếu xạ.

- Phương pháp xác định giá trị nhu cầu oxi sinh hóa BOD theo TCVN 6001–2:2008 (ISO 5815–2:2003). Phương pháp xác định: SMEWW–5210.B:2012 [33]

Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) về chức năng là tương tự như nhu cầu oxy hóa học (COD) ở chỗ cả hai đều đo lượng các chất hữu cơ có trong nước. Tuy nhiên, COD là ít cụ

thể hơn do nó đo mọi thứ mà về mặt hóa học có thể bị oxy hóa hơn là chỉ đo mức của các chất hữu cơ hoạt hóa về mặt sinh học. BOD được sử dụng như là tiêu chuẩn đánh giá tính hiệu quả của các nhà máy hay phương pháp xử lý nước thải và được xác định theo tiêu chuẩn SMEWW5210B:2012

$$\text{Độ giảm BOD (\%)} = [(B_0 - B_i) \times 100] / B_0 \quad (2.4)$$

Trong đó:  $B_0$  và  $B_i$  là giá trị BOD của nước thải trước và sau khi chiếu xạ.

Xác định giá trị trung bình dãy số liệu theo công thức 2.5:

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (2.5)$$

Trong đó:  $\bar{x}$  là giá trị COD thu được sau các phép đo

$n$  là số các số liệu trong dãy số liệu, ở đây  $n = 3$

Tìm độ lệch  $d$  của mỗi số liệu theo công thức 3.6:

$$d = x - \bar{x} \quad (2.6)$$

Tìm độ lệch tiêu chuẩn  $S$  theo công thức 2.7

$$S = \sqrt{\frac{\sum d^2}{(n-1)}} \quad (2.7)$$

Tìm khoảng tin cậy của giá trị trung bình theo công thức 2.8

$$\bar{x} \pm \frac{S \times t_{\alpha,n}}{\sqrt{n}} \quad (2.8)$$

Trong đó:  $t_{\alpha,n}$  là hệ số Student được tra dựa vào giá trị  $\alpha$  (hệ số tin cậy đã định trước, trong hóa học phân tích sử dụng  $\alpha = 0,95$ ) và giá trị  $n$  (số số liệu trong dãy).

Mẫu nước thải được phân tích các chỉ số pH, COD (mg/l), BOD (mg/l), độ màu (Pt - Co) trước và sau chiếu xạ tại Viện Môi Trường và Tài Nguyên cơ sở 2,

Phường Đông Hòa, Thị xã Dĩ An, tỉnh Bình Dương. Số liệu dùng phần mềm Microsoft Excel 2016 để thống kê và xử lý các kết quả thu được khi tiến hành các thí nghiệm.

## 2.4. Bố trí thí nghiệm



**Hình 2.2.** Sơ đồ tiến hành thí nghiệm

Nước thải sau khi được lấy trực tiếp từ bể sau nhuộm của nhà máy dệt nhuộm sẽ được cho vào hộp nhựa kích thước 29 x 18 x 9 cm có nắp đậy sao cho bề dày của dung dịch là 2,5 cm sau đó tiến hành chiếu xạ như trong hình 2.2 để nghiên cứu sự ảnh hưởng của liều xạ cũng như sự kết hợp giữa xử lý chiếu xạ với  $H_2O_2$  đến các thông số đặc trưng của nước thải. Các thí nghiệm được miêu tả chi tiết ở các mục dưới đây.

#### **2.4.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều xạ đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải**

Các mẫu nước thải dệt nhuộm được cho vào các hộp nhựa có nắp đậy, mỗi hộp chứa 1 lít mẫu với chiều dày dung dịch của mẫu nước thải là 2,5 cm. Các mẫu sau đó được chiếu xạ trên máy gia tốc chùm tia điện tử UERL – 10 – 15S2 trong khoảng liều từ 0 - 20 kGy ở nhiệt độ phòng. Các mẫu trước và sau chiếu xạ được xác định độ màu, pH, hàm lượng COD, BOD tại Viện Môi Trường và Tài Nguyên cơ sở 2.

#### **2.4.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ $H_2O_2$ tại liều xạ 5 kGy đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải**

Các mẫu nước thải dệt nhuộm được cho vào các hộp nhựa có nắp đậy, mỗi hộp chứa 1 lít mẫu với chiều dày dung dịch của mẫu nước thải là 2,5 cm.  $H_2O_2$  được cho vào các mẫu nước thải ở các nồng độ lần lượt là 0, 5, 10, 15 và 20 mM. Các mẫu sau đó được chiếu xạ trên máy gia tốc chùm tia điện tử UERL – 10 – 15S2 tại liều 5 kGy ở nhiệt độ phòng. Các

mẫu trước và sau chiếu xạ được xác định độ màu, pH, hàm lượng COD, BOD tại Viện Môi Trường và Tài Nguyên cơ sở 2.

#### **2.4.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ $H_2O_2$ 10 mM đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải**

Các mẫu nước thải dệt nhuộm được cho vào các hộp nhựa có nắp đậy, mỗi hộp chứa 1 lít mẫu với chiều dày dung dịch của mẫu nước thải là 2,5 cm.  $H_2O_2$  được cho vào các mẫu nước thải ở nồng độ 10 mM. Các mẫu sau đó được chiếu xạ trên máy gia tốc chùm tia điện tử UERL – 10 – 15S2 trong khoảng liều từ 0 - 12 kGy ở nhiệt độ phòng. Các mẫu trước và sau chiếu xạ được xác định độ màu, pH, hàm lượng COD, BOD tại Viện Môi Trường và Tài Nguyên cơ sở 2.



## PHẦN III. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

### 3.1. Ảnh hưởng của liều xạ đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải

Áp dụng phương pháp chiếu xạ xử lý nước thải dệt nhuộm trên máy gia tốc chùm tia điện tử với những ưu điểm nổi bật so với các phương pháp khác như: 1) Quá trình tiến hành trong điều kiện nhiệt độ và áp suất thường nên xử lý dễ dàng. 2) Tác nhân oxi hóa tự sinh trong quá trình chiếu xạ phân tán đều trong toàn hệ phản ứng nên quá trình xử lý màu đồng đều và hiệu quả. 3) Phương pháp xử lý gián tiếp, có khả năng xử lý khối lượng lớn, có hiệu quả kinh tế và thân thiện môi trường. Trong nghiên cứu này, nước thải được lấy trực tiếp từ bể sau nhuộm chưa qua xử lý từ các nhà máy. Sau đó, các mẫu được chiếu xạ tại các liều xạ khác nhau để nghiên cứu sự ảnh hưởng của liều xạ đến các thông số đặc trưng của nước thải, kết quả ảnh hưởng của liều xạ đến các thông số đặc trưng của nước thải như pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu được thể hiện trong bảng 3.1.

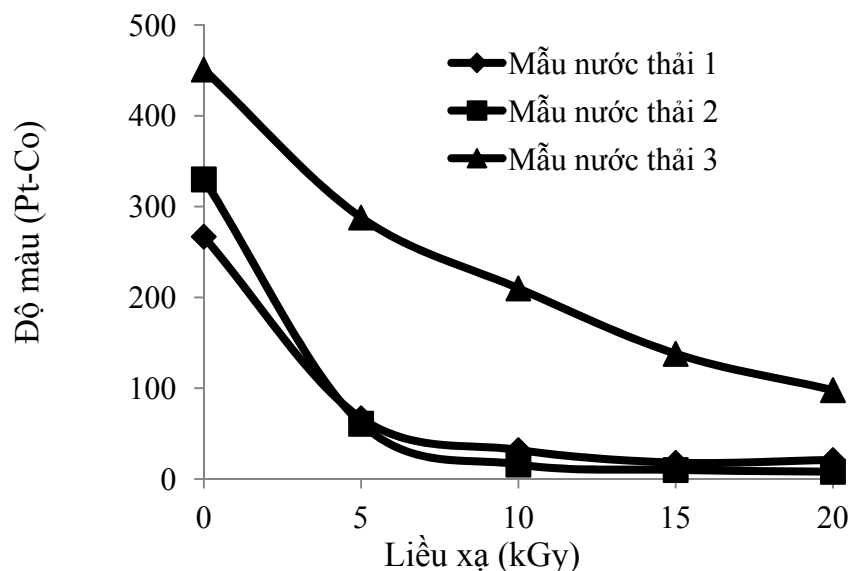
**Bảng 3.1.** Ảnh hưởng của liều xạ đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải

Tiêu chuẩn cột B theo QCVN 13-MT:2015/BTNMT		Liều xạ (kGy)	0	5	10	15	20
pH	5,5 – 9	Mẫu 1	8,93 ±0,30	7,56±0,20	7,26±0,15	8,10±0,20	7,34±0,15
		Mẫu 2	9,46±0,25	8,75±0,30	8,46±0,25	8,30±0,15	8,1±0,20
		Mẫu 3	9,38±0,20	9,26±0,30	9,19±0,15	8,98±0,25	8,90±0,30
COD (mg/l)	200	Mẫu 1	100±2,0	77±1,0	46±2,0	41±1,5	25±1,0
		Mẫu 2	150±2,0	84±1,5	61±0,5	49±1,5	35±0,5
		Mẫu 3	260±2,0	174±2,0	136±1,5	101±1,5	82±1,3
BOD <sub>5</sub> (mg/l)	50	Mẫu 1	67±1,5	40±1,0	35±1,5	27±1,0	23±1,5
		Mẫu 2	77±1,5	46±1,0	40±0,5	35±0,5	26±1,0
		Mẫu 3	90±1,5	68±1,0	57±1,5	45±1,0	38±0,5
Độ màu (Pt-Co)	200	Mẫu 1	267±2,5	67±1,0	32±0,5	18±1,0	21±0,5
		Mẫu 2	330±2,0	61±1,5	16±1,0	10±1,0	8±0,5
		Mẫu 3	451±2,5	288±2,0	215±1,5	138±2,0	98±1,5

Kết quả bảng 3.1 cho thấy các thông số pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của nước thải đều

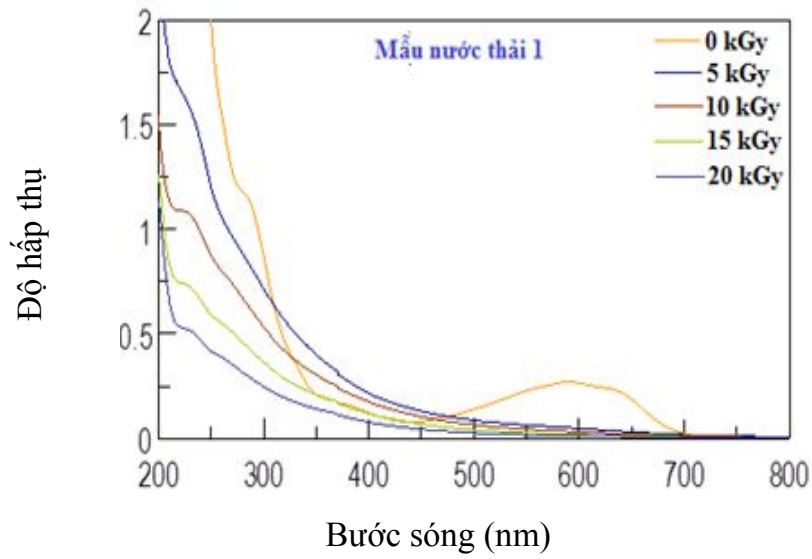
giảm khi tăng liều xạ. Các thông số đặc trưng của nước thải thay đổi ở các liều xạ khác nhau được phân tích cụ thể như sau:

### 3.1.1. Ảnh hưởng của liều xạ đến độ màu của các mẫu nước thải

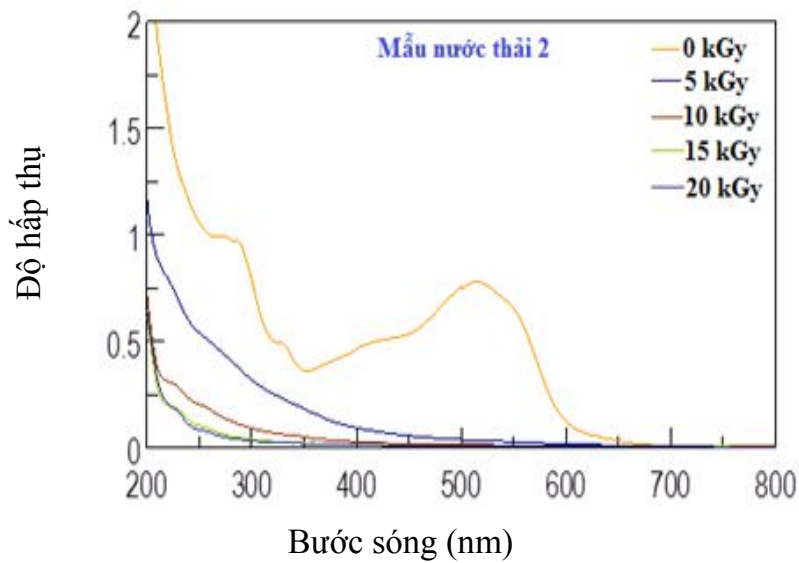


**Hình 3.1.** Ảnh hưởng của liều xạ đến độ màu của các mẫu nước thải

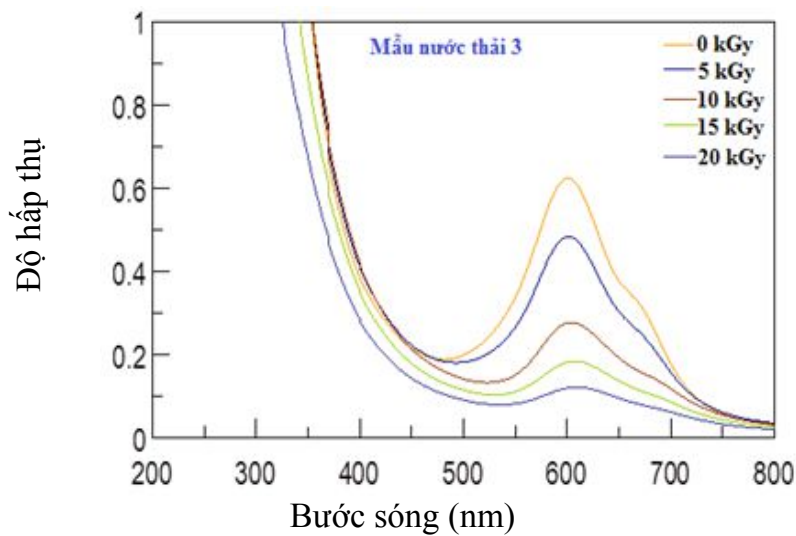
Kết quả từ hình 3.1 cho thấy độ màu của các mẫu nước thải giảm dần khi tăng liều xạ. Độ màu ban đầu của mẫu nước thải 1 là 267 (Pt-Co), giảm dần xuống 67, 32, 18 và 21 (Pt-Co) khi liều xạ tăng từ 5 đến 20 kGy, Hiệu suất xử lý màu đạt 75% ở liều xạ 5 kGy và tăng lên đến 92% ở liều xạ 20 kGy, trong khoảng cho phép theo cột B, QCVN 13-MT/2015/BTNMT. Kết quả thực nghiệm cũng cho thấy, hiệu suất xử lý màu của các mẫu nước thải là không giống nhau, cụ thể mẫu 2 có hiệu suất xử lý màu tăng từ 81% lên 98% và mẫu 3 tăng từ 36% lên 87% ở liều xạ 5 và 20 kGy. Sự khác biệt về hiệu suất xử lý màu ở cùng liều xạ là do tính chất khác nhau của các mẫu nước thải bởi các chất màu khác nhau được sử dụng để pha chế màu nhuộm. Do đó, tùy theo loại nước thải xử lý mà xác định liều chiếu xạ phù hợp đối với từng loại nước thải dệt nhuộm để tiết kiệm về chi phí và năng lượng.



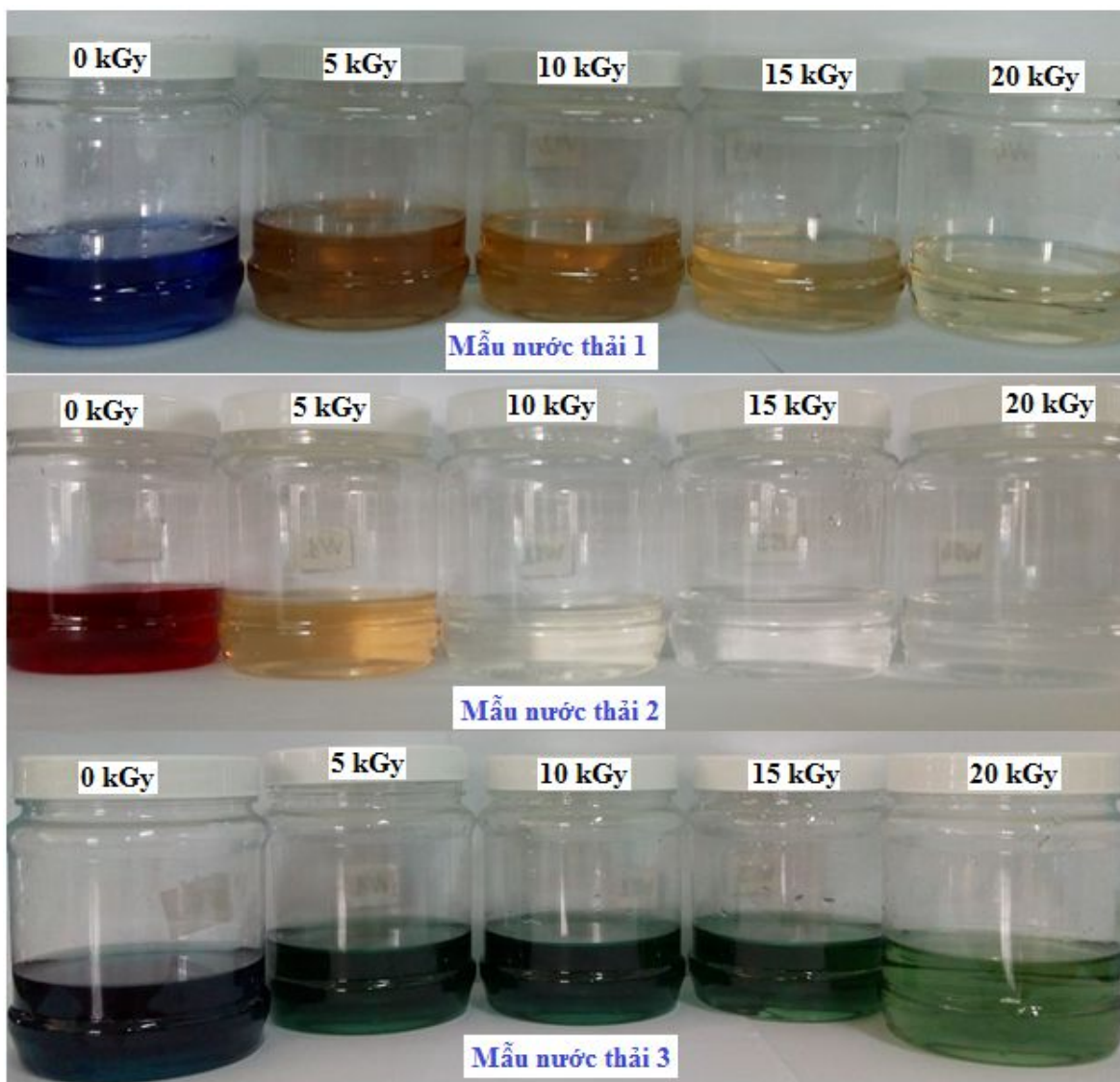
**Hình 3.2.** Phổ UV-vis của mẫu nước thải 1 ở các liều xạ khác nhau



**Hình 3.3.** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 2 ở các liều xạ khác nhau



**Hình 3.4.** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 3 ở các liều xạ khác nhau



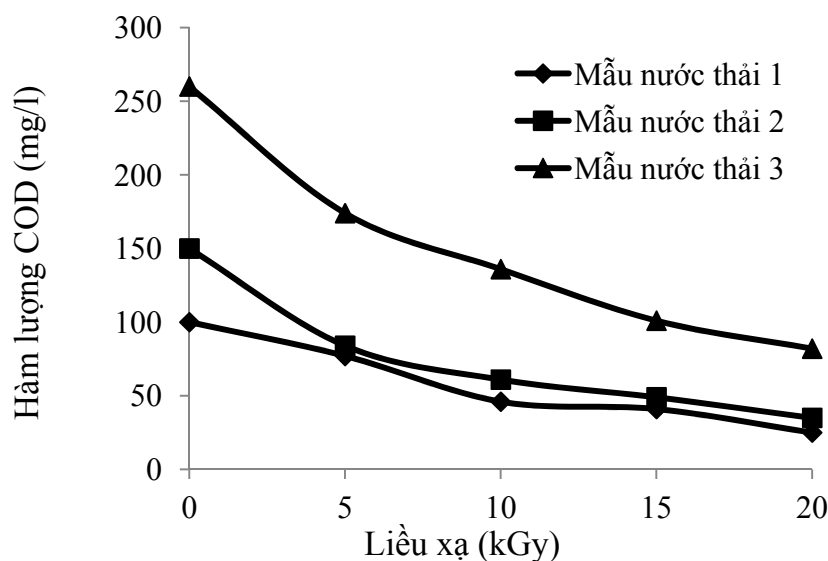
**Hình 3.5.** Ảnh hưởng của liều xạ đến độ màu của các mẫu nước thải

Sự phân hủy màu cơ bản là phản ứng của gốc hydroxy  $\cdot\text{OH}$  với các phân tử thuốc nhuộm, gốc hydroxyl tấn công liên kết đôi của phân tử màu nhuộm và phá vỡ nó. Do đó, các phân tử màu nhuộm tạo ra các phân tử nhỏ không màu, dẫn đến sự phân hủy màu của nước thải. Khi tăng dần liều xạ là tăng các sản phẩm của quá trình ion hóa bức xạ nước, sinh ra càng nhiều gốc  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}\cdot$ ,  $\text{e}^-_{\text{aq}}\dots$ . Các sản phẩm này càng nhiều càng thúc đẩy quá trình oxy hóa, phân hủy chất màu xảy ra nhanh hơn và hiệu quả hơn. Do vậy, tăng liều xạ làm tăng hiệu quả phân hủy chất màu. Kết quả này một lần nữa được minh chứng một cách rõ ràng qua phổ UV-Vis của các mẫu nước thải trước và sau khi chiếu xạ trong hình 3.2, 3.3 và 3.4.

Nguyên nhân sinh ra quang phổ hấp thụ phân tử là do sự kích thích của tia sáng thích hợp, các điện tử trong liên kết hóa học p, p liên hợp và đôi điện tử tự do n trong các dị tố của phân tử hợp chất màu quyết định (C=C, C=C-C=C, C=O, N=N, C=N,..). Do vậy, khi chưa chiếu xạ, nước thải mang màu cho giá trị bước sóng trong vùng khả kiến với cường độ nhất định. Mỗi màu nhuộm được đặc trưng bởi một bước sóng  $\lambda_{\max}$  do các liên kết mang màu azo có chứa trong phân tử màu nhuộm. Cụ thể với mẫu nước thải 1 có bước sóng đặc trưng  $\lambda_{\max} \sim 520$  nm, mẫu nước thải 2 và 3 có  $\lambda_{\max} \sim 600$  nm. Kết quả hình 3.2, 3.3 và 3.4 cho thấy khi chiếu xạ độ hấp thụ của mẫu nước thải tại bước sóng đặc trưng giảm khi tăng liều xạ. Điều đó chứng tỏ quá trình chiếu xạ đã làm đứt các liên kết đôi của phân tử màu nhuộm. Cụ thể mẫu nước thải 1 và 2 độ hấp thụ giảm mạnh ở liều 5 kGy và hầu như không thay đổi khi tăng liều xạ lên 10, 15 và 20 kGy. Mẫu nước thải 3 độ hấp thụ giảm dần khi tăng liều xạ từ 5 đến 20 kGy. Kết quả này cũng phù hợp với sự thay đổi màu sắc của mẫu nước thải trước và sau khi chiếu xạ trong hình 3.5. Màu của mẫu nước thải 1 ban đầu có màu xanh tím, khi chiếu xạ 5 kGy màu chuyển sang cam và nhạt dần khi liều xạ tăng đến 20 kGy. Màu của mẫu nước thải 2 ban đầu có màu đỏ, sau đó nhạt dần ở liều xạ 5 kGy và mất màu hoàn toàn ở liều xạ 10 kGy. Với mẫu nước thải 3 màu xanh đen ban đầu nhạt dần khi tăng liều xạ và xanh nhạt nhất ở liều 20 kGy.

Xu hướng giảm độ màu khi tăng liều xạ cũng được ghi nhận trong công trình của Vahdat và cộng sự khi nghiên cứu xử lý chất màu Direct Black 22 bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử [20]. Chất màu Direct Black 22 có nồng độ 50 ppm bị phân hủy hoàn toàn ở liều xạ 6 kGy, hiệu quả khử màu đạt 100%. Giá trị mật độ quang OD tại đỉnh đặc trưng (bước sóng 480 nm) giảm mạnh khi tăng liều xạ từ 0,0 đến 9,0 kGy đối với những mẫu có nồng độ thấp và giảm chậm hơn đối với những mẫu có nồng độ cao. Ở liều xạ 9,0 kGy, hiệu quả khử màu của các nồng độ 50, 100, 150 và 200 ppm lần lượt là 100%, 61,7%, 59,6%, 52,9% [ 20].

### **3.1.2. Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải**



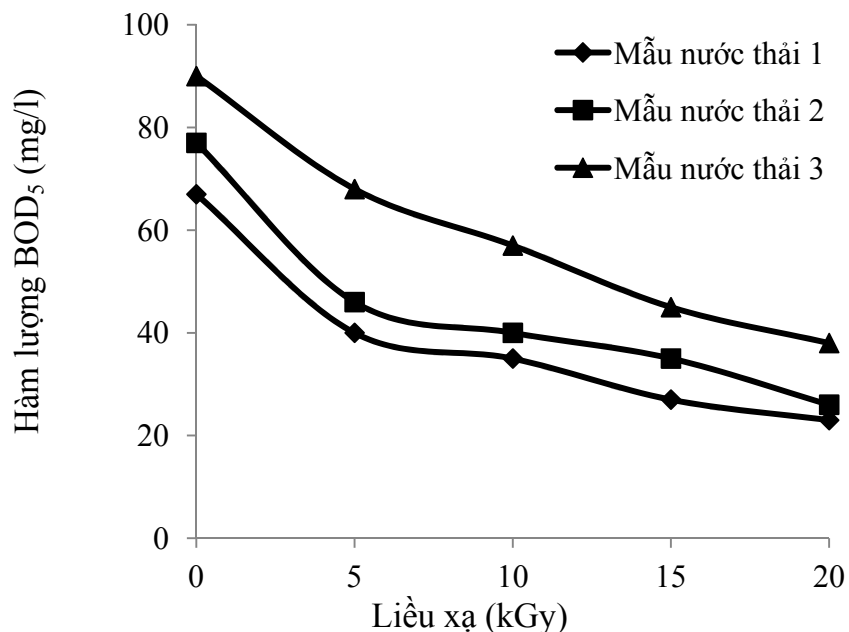
**Hình 3.6.** Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải

Giá trị COD chỉ ra hàm lượng oxy cần để oxy hóa hoàn toàn hợp chất hữu cơ trong nước thải. Vì vậy, COD có thể tương ứng với hàm lượng của tất cả hợp chất hữu cơ trong nước thải và mức độ giảm COD phụ thuộc vào sự khoáng hóa hoàn toàn của hợp chất hữu cơ. Kết quả hình 3.6 cho thấy COD của cả 3 mẫu nước thải đều giảm khi tăng liều xạ. COD của mẫu nước thải 1 trước khi chiếu xạ là 100 mg/l sau đó giảm dần xuống 77, 46, 41 và 25 (mg/l) tương ứng với phần trăm suy giảm là 23%, 54%, 59% và 75% khi tăng liều xạ từ 5, 10, 15 và 20 kGy. Phần trăm suy giảm COD mẫu 2 cũng tăng từ 44% lên 77%; mẫu 3 tăng từ 33% đến 68% khi tăng liều xạ từ 5 đến 20 kGy.

Sự giảm COD của các mẫu nước thải được giải thích là do tăng các sản phẩm của quá trình ion hóa bức xạ nước, khi nước thải được tiếp xúc với bức xạ ion hoá. Gốc  $\text{OH}^\bullet$  là tác nhân oxy hóa mạnh có vai trò chủ yếu trong quá trình oxy hóa phân hủy chất hữu cơ. Khi liều xạ càng tăng, gốc  $\text{OH}^\bullet$  tạo ra càng nhiều làm phân hủy nhiều chất hữu cơ trong nước [34]. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Sarala Selambakkannu và cộng sự. Nước thải ban đầu có COD là 400 mg/l, sau chiếu xạ EB 10 và 20 kGy, COD của nước thải giảm lần lượt là khoảng 12,5% và 21% [7].

Kết quả tương tự cũng được Ali Vahdat và cộng sự báo cáo khi nghiên cứu xử lý chất màu và phân hủy màu nhuộm Direct Black 22 bằng chùm tia điện tử, hàm lượng COD ban đầu của mẫu là 103 mg/l. Sau quá trình chiếu xạ, phần trăm suy giảm COD cũng tăng từ 7% đến 14,5%, 19,4% và 32% khi tăng liều xạ từ 1 kGy đến 3 kGy và 6,9 kGy [20].

### 3.1.3. Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng BOD<sub>5</sub> của các mẫu nước thải



**Hình 3.7.** Ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng BOD<sub>5</sub> của các mẫu nước thải

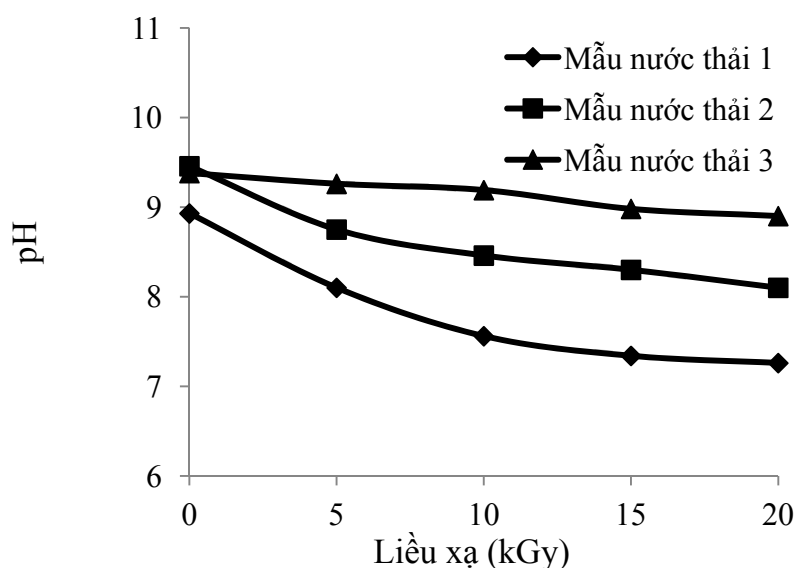
Nhu cầu oxy sinh hóa trong năm ngày (BOD<sub>5</sub>) là hàm lượng oxy cần thiết để vi sinh vật oxy hóa các chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học ở điều kiện hiếu khí trong thời gian năm ngày. Chỉ tiêu BOD phản ánh mức độ ô nhiễm hữu cơ của nước thải. BOD càng lớn thì nước thải (hoặc nước nguồn) bị ô nhiễm càng cao và ngược lại.

Hình 3.7 cho thấy BOD<sub>5</sub> ở các mẫu giảm khi tăng liều xạ. Cụ thể, BOD<sub>5</sub> mẫu 1 trước khi chiếu xạ là 67 mg/l, giảm xuống lần lượt là 40; 35; 27; 23 mg/l khi chiếu xạ 5; 10; 15; 20 kGy (hiệu quả xử lý đạt ~66% tại liều xạ 20 kGy). Sự giảm giá trị BOD<sub>5</sub> (mg/l) khi chiếu xạ chùm tia điện tử cho thấy các chất hữu cơ trong nước thải dễ nhuộm sau khi được chiếu xạ dễ dàng bị phân hủy sinh học. Ba sản phẩm sinh ra từ quá trình chiếu xạ nước thải là gốc  $\cdot\text{OH}$  (hydroxyl radical), hydrated electron ( $e_{\text{aq}}^-$ ) và hydro nguyên tử ( $\text{H}\cdot$ ). Trong đó gốc  $\cdot\text{OH}$  tự do với thế oxy hóa cao nhất trong số các tác nhân oxy hóa thường gặp, được xem là tác nhân chính gây phân hủy các chất gây ô nhiễm, oxy hóa các chất hữu cơ nên làm giảm giá trị BOD<sub>5</sub>. Khi tăng liều xạ làm cho các gốc tự do đặc biệt là  $\cdot\text{OH}$  sinh ra nhiều hơn dẫn đến tăng hiệu quả xử lý BOD<sub>5</sub>. Giá trị BOD<sub>5</sub> sau khi xử lý nằm trong giới hạn của cột B của QCVN 13–MT 2015/BTNMT.

Kết quả nghiên cứu trên mẫu nước thải 2 và 3 thu được tương đồng với mẫu 1. Tuy nhiên độ giảm BOD<sub>5</sub> ở các mẫu nước thải là khác nhau. Cụ thể BOD<sub>5</sub> của mẫu 2 ban đầu là

77 mg/l, sau khi xử lý ở liều xạ 5; 10; 15; 20 kGy lần lượt giảm còn 46 mg/l (đạt ~40%); 40 mg/l (đạt ~48%), 35 mg/l (đạt ~55%) và 26 mg/l (đạt ~66%). Hiệu quả xử lý BOD<sub>5</sub> trên mẫu 3 cũng cho kết quả tương tự, cụ thể BOD<sub>5</sub> ban đầu là 90 mg/l và sau khi xử lý là 38 mg/l (đạt 58% so với ban đầu) tại liều xạ 20 kGy. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả trong nghiên cứu của He và cộng sự khi nghiên cứu gia tăng khả năng phân hủy sinh học của các hợp chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử [35]. BOD<sub>5</sub> giảm từ 217 mg/l xuống 135 mg/l tại liều xạ 6 kGy tương ứng với phần trăm suy giảm BOD<sub>5</sub> là 38% [35].

### 3.1.4. Ảnh hưởng của liều xạ đến pH của các mẫu nước thải



**Hình 3.8.** Ảnh hưởng của liều xạ đến pH của các mẫu nước thải

Các nghiên cứu trước đây đã minh chứng sự thay đổi pH phụ thuộc vào thay đổi cấu trúc của phân tử chất màu trong nước thải. Các phân tử chất màu có khối lượng phân tử lớn khi bị chiếu xạ sẽ phân đoạn thành những phân tử nhỏ hơn và dẫn đến hình thành các acid hữu cơ như acid dicarboxylic, acid acetic, acid formic, hợp chất benzoic hoặc acid cacbonic tạo thành do sự khoáng hóa hoàn toàn của một số phân tử chất màu và dẫn đến làm pH môi trường giảm [21,34]. Kết quả hình 3.8 cũng cho thấy xu hướng tương tự khi tăng liều xạ thì giá trị pH giảm dần ở các mẫu nước thải. Cụ thể mẫu nước thải 1 pH trước khi chiếu xạ là 8,93 sau khi chiếu xạ tại liều 5 và 20 kGy, pH nước thải đạt giá trị lần lượt là 7,56 và 7,34 tương ứng với độ giảm pH 15,3% và 17,8%. Mẫu nước thải 2 có giá trị pH giảm từ 9,46 xuống 8,10 tại liều 20 kGy (hiệu suất xử lý đạt 14,3 %). Kết quả pH ở mẫu nước thải 3

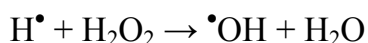
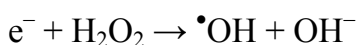
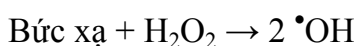


giảm từ 9,38 xuống 8,90 (hiệu quả đạt 5,12%).

So sánh kết quả của thực nghiệm với quy chuẩn QCVN 13–MT/2015/BTNMT thấy pH của nước thải sau khi chiếu xạ nằm trong khoảng cho phép, có thể kết luận phương pháp chiếu xạ đáp ứng được yêu cầu xử lý pH của nước thải. Đồng thời kết quả này cũng phù hợp với sự nghiên cứu của tác giả Paul và cộng sự khi nghiên cứu sự thay đổi pH của màu nhuộm Reactive Red-120 theo các liều xạ khác nhau [35]. Kết quả cho thấy pH giảm nhanh ở liều xạ 1,5 kGy tương ứng với phần trăm suy giảm ~40%, sau đó pH giảm dần khi tăng liều xạ lên 10 kGy với phần trăm suy giảm là ~5% [35].

### 3.2 Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải

Gốc hydroxyl là tác nhân oxy hóa mạnh nhất trong những tác nhân oxy hóa đã biết từ trước tới nay, có khả năng oxy hóa không chọn lọc mọi hợp chất hữu cơ, dù là loại khó phân hủy nhất, biến chúng thành những hợp chất vô cơ (còn gọi là khoáng hóa) không độc hại như CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, acid vô cơ,.. . Việc thêm vào môi trường nước tác nhân oxy hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kết hợp với quá trình chiếu xạ với mục đích thúc đẩy quá trình sản sinh các gốc hydroxyl tự do thông qua các phản ứng với các sản phẩm của quá trình ion hóa môi trường nước theo các phản ứng 1.12, 1.13 và 1.14 như sau:



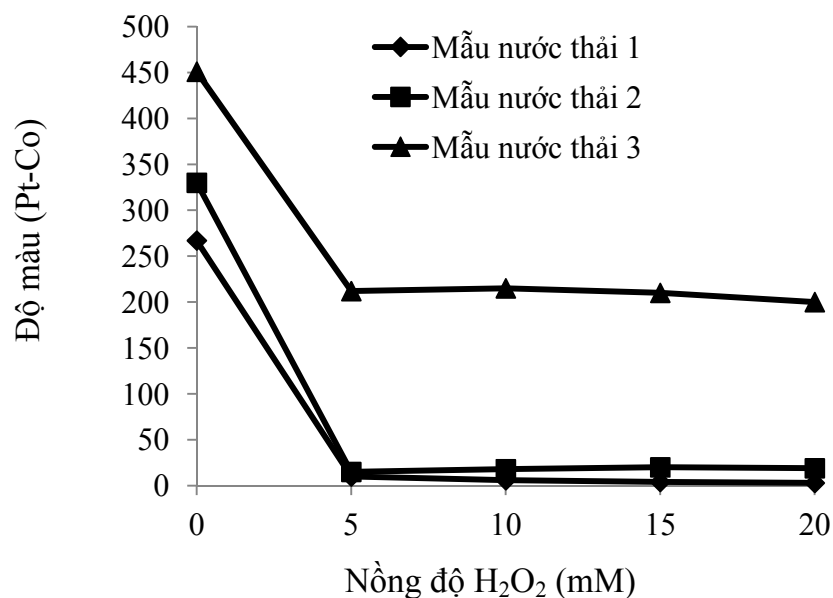
Như vậy, số lượng các gốc  $\cdot\text{OH}$  tự do sẽ tăng trong suốt quá trình chiếu xạ ion hóa môi trường khi có sự hiện diện của tác nhân H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến các thông số đặc trưng của nước thải được thể hiện trong bảng 3.2.

**Bảng 3.2.** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải

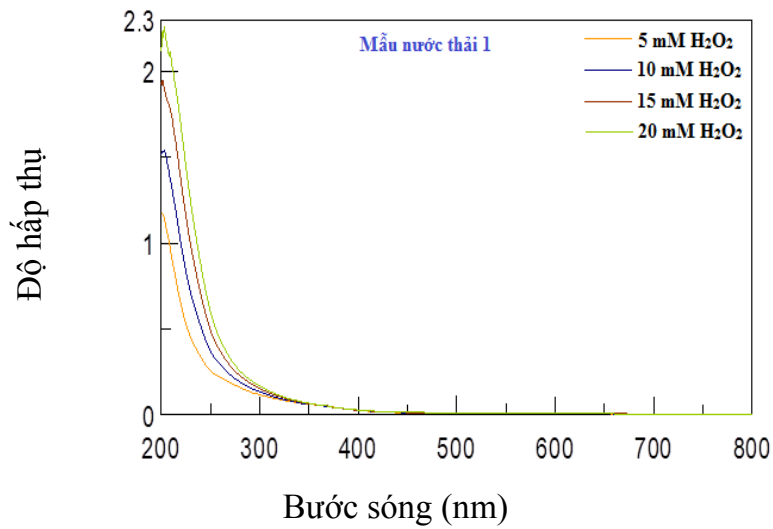
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] mM		0	5	10	15	20
pH	Mẫu 1	7,56±0,30	6,62±0,25	6,63±0,2	6,68±0,15	6,67±0,10
	Mẫu 2	8,75±0,20	8,20±0,30	8,00±0,15	7,90±0,30	7,60±0,20

	<b>Mẫu 3</b>	9,26±0,15	9,00±0,25	8,89±0,30	8,82±0,10	8,75±0,15
<b>COD (mg/l)</b>	<b>Mẫu 1</b>	77±1,5	38±0,10	84±1,6	134±2,0	179±1,5
	<b>Mẫu 2</b>	84±1,5	55±1,0	61±1,0	76±1,5	114±2,0
	<b>Mẫu 3</b>	174±2,0	131±1,5	121±1,0	115±1,5	98±1,0
<b>BOD5 (mg/l)</b>	<b>Mẫu 1</b>	40±1,0	38±1,0	36±1,0	28±1,5	20±1,0
	<b>Mẫu 2</b>	46±0,6	40±1,0	37±1,5	30±1,0	25±1,5
	<b>Mẫu 3</b>	68±1,0	61±1,0	58±1,0	52±1,0	49±1,5
<b>Độ màu (Pt-Co)</b>	<b>Mẫu 1</b>	67±1,0	10±1,0	6±1,0	5±1,5	3±1,0
	<b>Mẫu 2</b>	95±1,0	15±1,0	18±0,5	20±0,6	19±0,5
	<b>Mẫu 3</b>	288±1,0	212±1,5	215±2,0	210±2,5	200±1,0

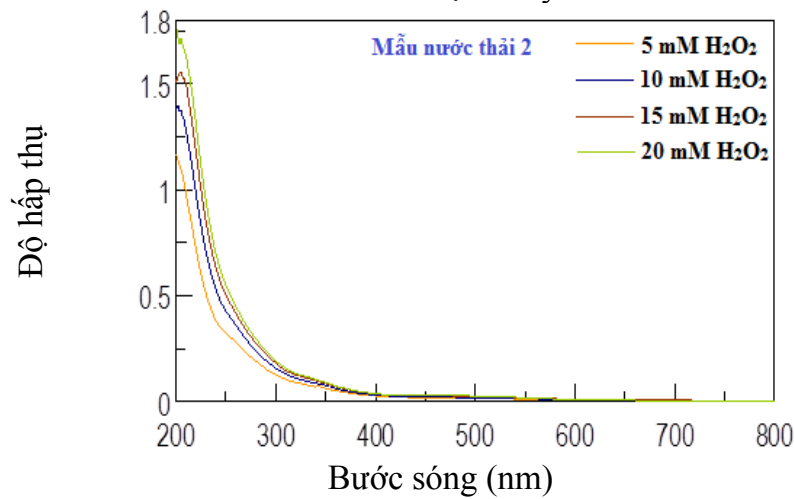
### 3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến độ màu của các mẫu nước thải



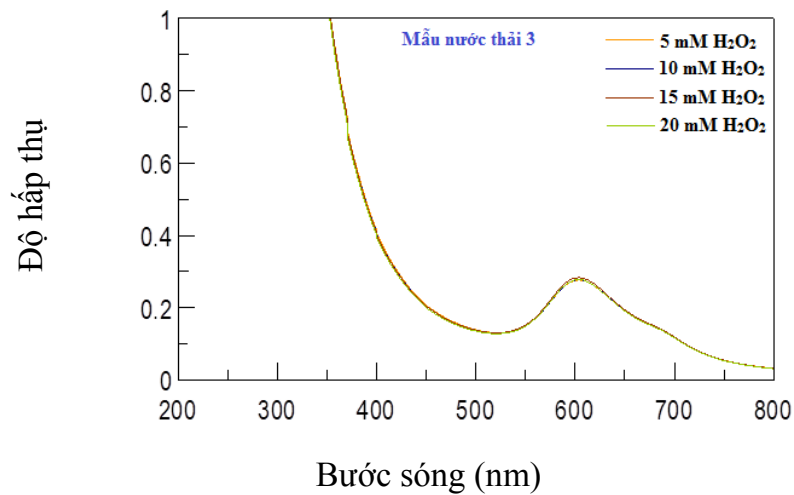
**Hình 3.9.** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến độ màu của các mẫu nước thải



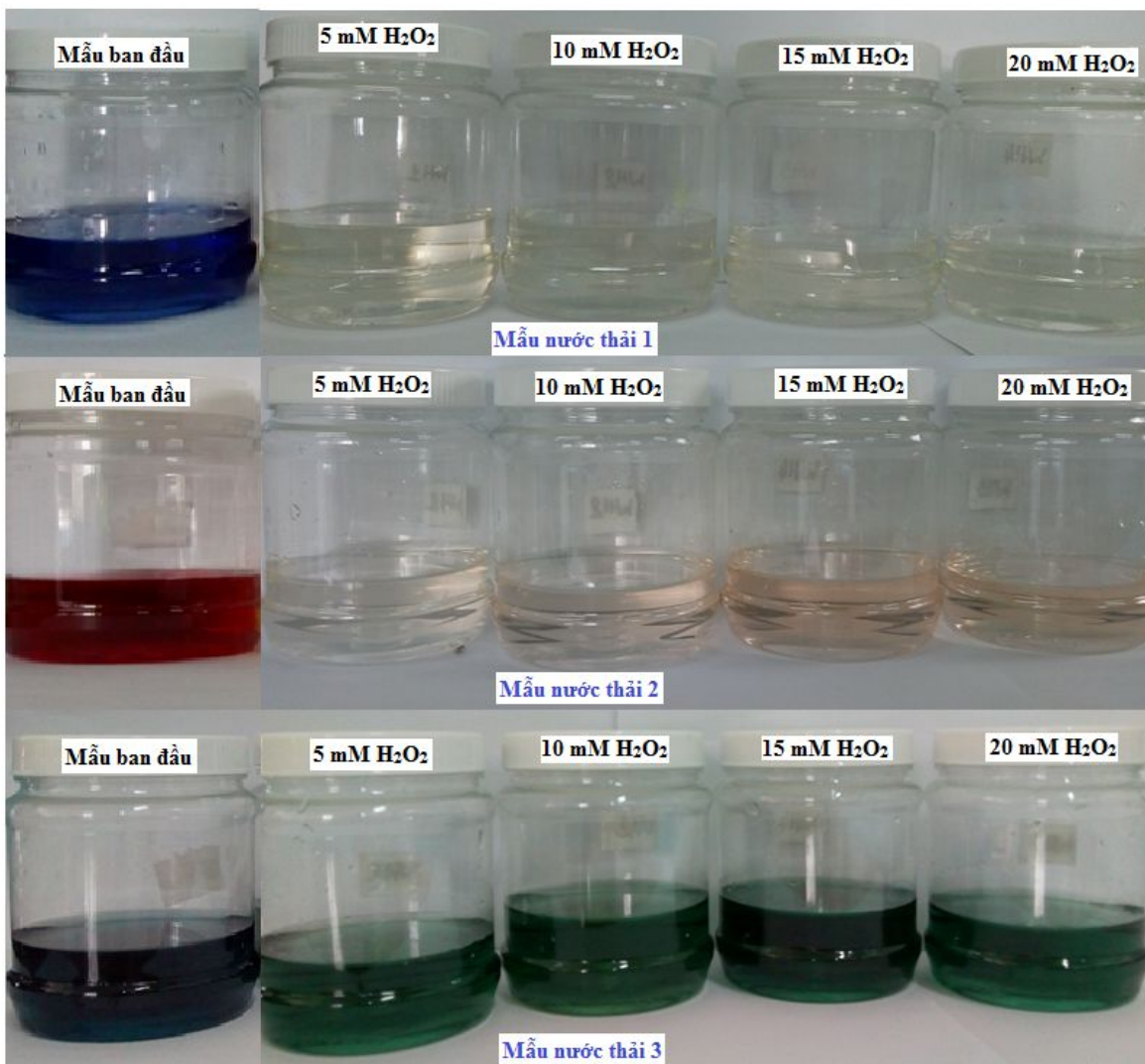
**Hình 3.10.** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 1 ở các nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác nhau tại liều xạ 5 kGy



**Hình 3.11.** Phổ UV-vis của nước thải mẫu nước thải 2 ở các nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> khác nhau tại liều xạ 5 kGy



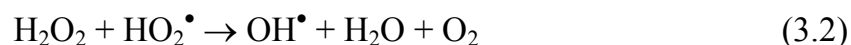
**Hình 3.12.** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 3 ở các nồng độ  $H_2O_2$  khác nhau tại liều xạ 5 kGy



**Hình 3.13.** Ảnh hưởng của nồng độ  $H_2O_2$  tại liều xạ 5 kGy đến độ màu của các mẫu nước thải

Kết quả ảnh hưởng của nồng độ  $H_2O_2$  tại liều xạ 5 kGy của các mẫu nước thải được thể hiện trong bảng 3.2 và hình 3.9 cho thấy khi tăng nồng độ  $H_2O_2$  từ 0 đến 5 mM độ màu của các mẫu giảm nhanh. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ  $H_2O_2$  lên 10, 15 và 20 mM hầu như không làm giảm độ màu ngược lại còn giảm hiệu quả xử lý màu. Cụ thể với mẫu nước thải 1 độ màu giảm từ 267 xuống 10 (96%) tại liều xạ 5 kGy + 5 mM  $H_2O_2$  và độ màu tiếp tục giảm không đáng kể xuống 6, 5 và 3 (Pt-Co) khi tăng nồng độ  $H_2O_2$  tương ứng là 10, 15 và 20 mM. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo phổ UV-Vis trong hình 3.10

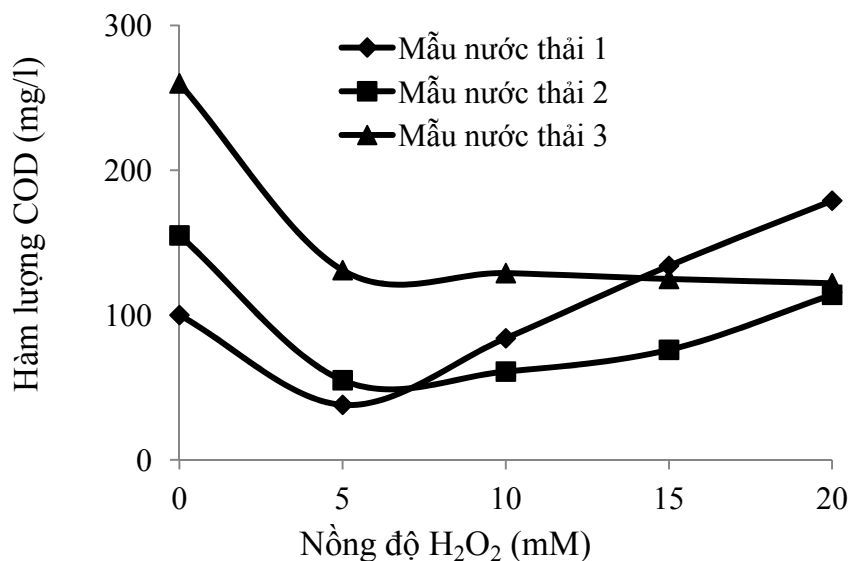
và kết quả về màu sắc của các mẫu nước thải trong hình 3.13. Màu của mẫu nước thải 1 ban đầu có màu tím và mất màu hoàn toàn ở nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  là 5 mM tương ứng với sự mất đỉnh hấp thụ đặc trưng tại bước sóng  $\lambda_{\text{max}} \sim 520$  nm trong phổ UV-Vis. Kết quả tương tự cũng thu được đối với mẫu 2 khi độ màu giảm nhanh từ 330 xuống 15 Pt-Co (95%) và 451 xuống 212 Pt-Co (53%) với mẫu 3 sau đó hầu như không đổi khi tăng nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  lên 10, 15 và 20 mM (hình 3.9). Kết quả về màu sắc (hình 3.13) và phổ UV-Vis cũng minh chứng cho xu hướng này (hình 3.11 và 3.12). Màu của mẫu nước thải 2 mất màu hoàn toàn tại nồng độ 5 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  và có màu hồng nhạt khi tăng nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  tương ứng với sự mất đỉnh hấp thụ đặc trưng tại bước sóng  $\lambda_{\text{max}} \sim 600$  nm trong phổ UV-Vis. Màu của mẫu nước thải 3 ban đầu có màu xanh đen, khi chiếu xạ tại liều 5 kGy+ 5mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  nước thải có màu xanh nhạt và hầu như không đổi khi tăng nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  tương ứng với đỉnh hấp thụ không đổi ( $\sim 0,3$ ) tại bước sóng đặc trưng  $\lambda_{\text{max}} \sim 600$  nm. Từ các kết quả trên cho thấy, ở cùng liều chiếu xạ 5 kGy, hiệu quả xử lý màu trong nước thải tăng lên khi nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  được sử dụng phù hợp là 5 mM. Điều này được giải thích là do khi có sự hiện diện của  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong quá trình chiếu xạ làm tăng nồng độ gốc hoạt tính  $\text{OH}^\bullet$ . Tuy nhiên, khi nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  lớn hơn 5mM, gốc  $\text{OH}^\bullet$  bị bẫy bởi các phân tử  $\text{H}_2\text{O}_2$  dư tạo ra gốc  $\text{HO}_2^\bullet$  có hoạt tính oxy hóa thấp hơn gốc  $\text{OH}^\bullet$  theo phương trình sau: [36].



Lượng  $\text{H}_2\text{O}_2$  dùng dư không những làm tăng chi phí của quá trình xử lý mà còn làm giảm hiệu quả xử lý màu trong các mẫu nước thải. Do vậy, việc lựa chọn nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  thích hợp cho mỗi loại mẫu nước thải là rất cần thiết.

Các kết quả này cũng khá phù hợp với kết quả trong công trình nghiên cứu của tác giả Bùi Mạnh Hà và cộng sự khi nghiên cứu loại màu dung dịch nhuộm hoạt tính Red 24 bằng bức xạ Gamma Co-60 [27]. Theo nhóm tác giả này  $\text{H}_2\text{O}_2$  thúc đẩy quá trình khử màu bằng chiếu xạ, tuy nhiên khi nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  vượt quá nồng độ tối ưu (3 mM) lại làm giảm hiệu quả khử màu. Hiệu quả khử màu bằng chiếu xạ đạt 99,9 % tại pH = 7, nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  3 mM, nồng độ màu nhuộm 100 mg/l và liều xạ 4kGy. Tuy nhiên, hiệu quả khử màu giảm xuống còn 89,4% khi nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  tăng lên 11 mM ở cùng liều xạ 4 kGy [27].

### 3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải

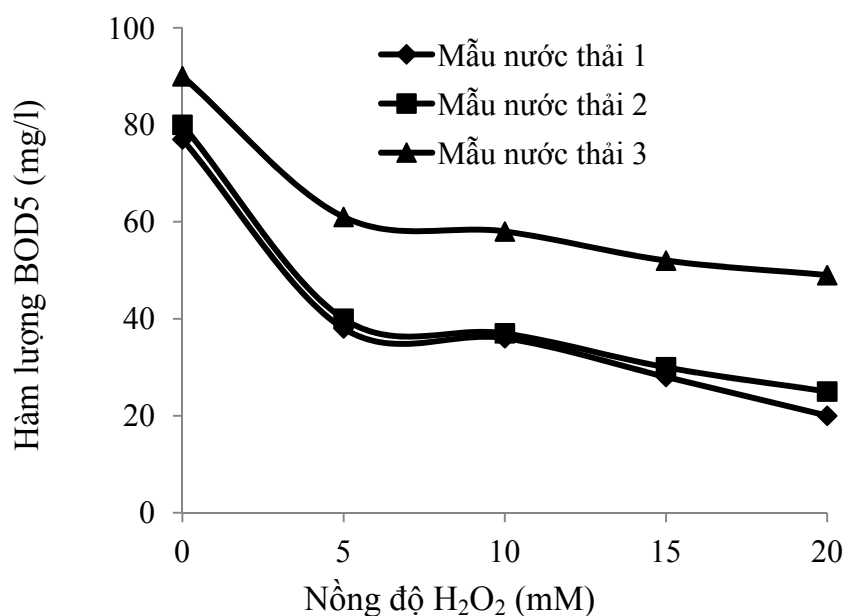


**Hình 3.14.** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến hàm lượng COD của mẫu nước thải

Sự ảnh hưởng khi thay đổi nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy tới hàm lượng COD trong các mẫu nước thải được thể hiện trong hình 3.14 cho thấy hàm lượng COD giảm mạnh tại nồng độ 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cụ thể, đối với mẫu nước thải 1 COD giảm từ 100 xuống 38 mg/l đạt hiệu suất xử lý ~62%, mẫu nước thải 2 COD giảm từ 150 xuống 55 mg/l đạt hiệu suất xử lý ~63% và mẫu nước thải 3 COD giảm từ 260 xuống 131 mg/l đạt hiệu suất xử lý ~50%. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lên 10, 15 và 20 mM hàm lượng COD tăng lên cùng với sự tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lần lượt là 84, 134, 179 mg/l đối với mẫu nước thải 1 và 61, 76 và 114 mg/l đối với mẫu nước thải 2. Trong khi đó COD của mẫu nước thải 3 giảm không đáng kể khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả trong công trình nghiên cứu của Bhuiyan và cộng sự [6] và được giải thích là do lượng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dư có thể phản ứng với K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> trong thí nghiệm xác định COD. Mặc dù, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là chất oxy hóa mạnh nhưng khi gặp chất có hoạt tính oxy hóa mạnh hơn như ion dicromat (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> có thể bị oxy hóa theo phản ứng sau và làm tăng chỉ số đọc COD [6].



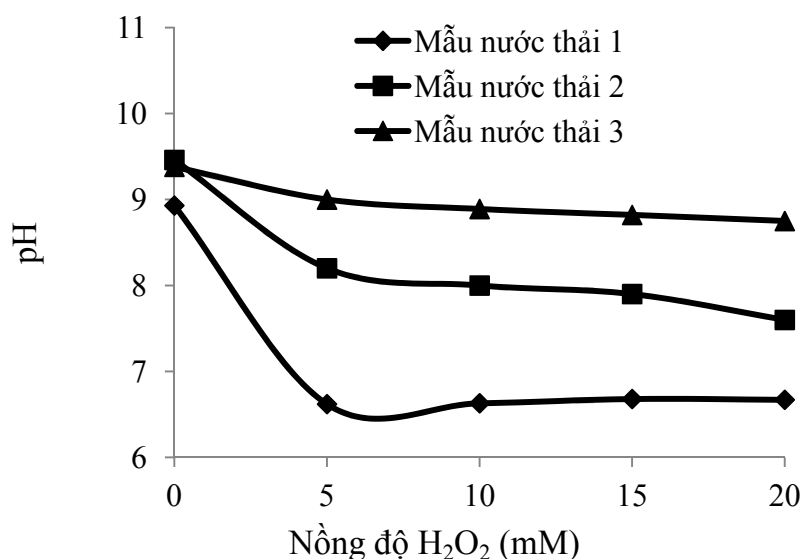
### 3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến hàm lượng BOD<sub>5</sub> của các mẫu nước thải



**Hình 3.15.** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến hàm lượng BOD<sub>5</sub> của mẫu nước thải

Bảng 3.2 và hình 3.15 cho thấy giá trị BOD<sub>5</sub> ở các mẫu sau khi xử lý đều giảm, khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lần lượt 5; 10; 15; 20 mM tại liều xạ 5 kGy. Cụ thể mẫu nước thải 1 có giá trị BOD ban đầu là 67 mg/l, sau khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lên 5 mM thì BOD giảm còn 38 mg/l (~43%) và lần lượt giảm tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10; 15; 20 mM là 36 mg/l (~46%); 28 mg/l (~58%) và 20 mg/l (~70%). Mẫu nước thải số 2 cũng cho kết quả tương đồng, BOD ban đầu là 77 mg/l và giảm xuống còn 26 mg/l tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là 20 mM tương ứng với phần trăm suy giảm là ~66%. Đối với mẫu 3 BOD giảm mạnh ở nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là 5 mM và sau đó giảm không đáng kể khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Kết quả này cũng khá phù hợp với độ suy giảm màu khi mẫu nước thải 3 độ màu hầu như không thay đổi khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Từ những kết quả trên cho thấy tương tự như kết quả về sự thay đổi COD khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tại liều xạ 5 kGy, nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thích hợp để xử lý BOD trong nghiên cứu này cho các mẫu nước thải là 5 mM.

#### 3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến pH của các mẫu nước thải



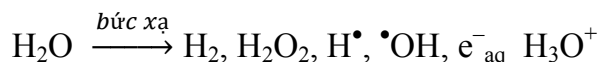
**Hình 3.16.** Ảnh hưởng của nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến pH của các mẫu nước thải

Kết quả từ bảng 3.2 và hình 3.16 cho thấy pH ở các mẫu nước thải sau khi chiếu xạ tại liều xạ 5 kGy với sự có mặt của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đều giảm khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. pH của các mẫu nước thải giảm nhanh ở nồng độ 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> và khi tăng vượt quá nồng độ này sự giảm pH không đáng kể. pH của mẫu nước thải mẫu 1 và 2 không có H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là 8,93 và 9,46, khi thêm 5 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pH giảm mạnh xuống giá trị 6,62 và 8,75 và hầu như thay đổi không đáng kể khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Đối với mẫu 3 độ pH cũng giảm nhưng không nhiều như mẫu 1 và 2. pH ban đầu của mẫu nước thải là 9,38 và giảm xuống 8,75 tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> là 20 mM ứng với phần trăm suy giảm là 6,7%. Kết quả về sự giảm pH cũng khá phù hợp với kết quả về sự thay đổi độ màu, COD, BOD cũng như màu sắc của các mẫu nước thải. Kết quả này cho thấy giá trị pH ở các mẫu nước thải sau khi chiếu xạ trong giới hạn cho phép theo cột B của QCVN 13–MT 2015/BTNMT và có xu hướng tương tự như trong nghiên cứu của Bhuiyan và cộng sự, khi xử lý nước thải dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ gamma tại liều xạ 10 kGy kết hợp với H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong khoảng nồng độ 0%-3%. Nhóm tác giả này cũng nhận thấy pH của nước thải giảm nhanh khi tăng nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đến 2% và vượt giới hạn này, pH giảm không đáng kể [6].

### 3.3. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM đến pH, COD, BOD<sub>5</sub> và độ màu của các mẫu nước thải



Khi tăng liều xạ là tăng các sản phẩm của quá trình ion hóa bức xạ nước, sinh ra càng nhiều gốc  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{H}\bullet$ ,  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ ... (theo phương trình 1.11):



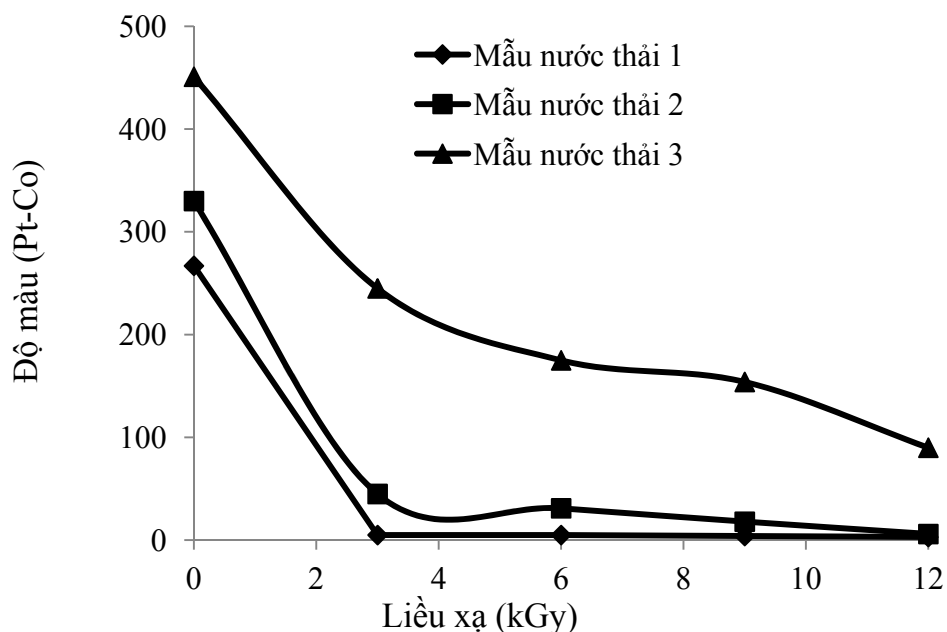
Ngoài ra, việc bổ sung  $\text{H}_2\text{O}_2$  sẽ càng làm gia tăng số lượng gốc hydroxyl,  $\bullet\text{OH}$  (Theo phương trình 1.12, 1.13 và 1.14) từ đó làm gia tăng hiệu quả xử lý nước thải. Tuy nhiên, việc gia tăng liều xạ sẽ làm tăng chi phí xử lý, tăng hàm lượng  $\text{H}_2\text{O}_2$  sẽ dẫn đến giảm hiệu quả xử lý (theo phương trình 3.1 và 3.2). Do đó việc lựa chọn liều xạ và nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  thích hợp để xử lý nước thải là rất cần thiết, không chỉ góp phần gia tăng hiệu quả xử lý nước thải mà còn tiết kiệm được năng lượng, giảm chi phí xử lý dẫn đến giảm giá thành và tăng khả năng áp dụng thực tế của phương pháp so với các phương pháp khác đang được áp dụng.

**Bảng 3.3.** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $\text{H}_2\text{O}_2$  10 mM đến pH, COD, BOD5 và độ màu của các mẫu nước thải

Liều xạ (kGy)		3	6	9	12
pH	Mẫu 1	7,74±0,3	7,09±0,25	6,80±0,15	6,21±0,20
	Mẫu 2	8,35±0,15	8,00±0,20	7,80±0,25	7,50±0,3
	Mẫu 3	9,05±0,25	8,95±0,3	8,83±0,15	8,76±0,10
COD (mg/l)	Mẫu 1	106±2,0	66±1,0	44±1,5	30±1,5
	Mẫu 2	64±1,0	35±1,0	21±0,5	12±0,5
	Mẫu 3	145±2,0	118±1,5	102±1,5	79±1,0
BOD5 (mg/l)	Mẫu 1	33±1,0	21±1,5	14±0,5	6±0,5
	Mẫu 2	41±1,0	29±1,5	20±1,0	14±0,5
	Mẫu 3	68±1,5	47±1,5	40±1,0	36±1,0
Độ màu (Pt-Co)	Mẫu 1	5±0,5	5±0,5	4±0,5	3±0,5
	Mẫu 2	45±1,0	31±1,5	18±1,0	6±0,5
	Mẫu 3	245±2,5	175±2,0	154±2,0	90±1,5

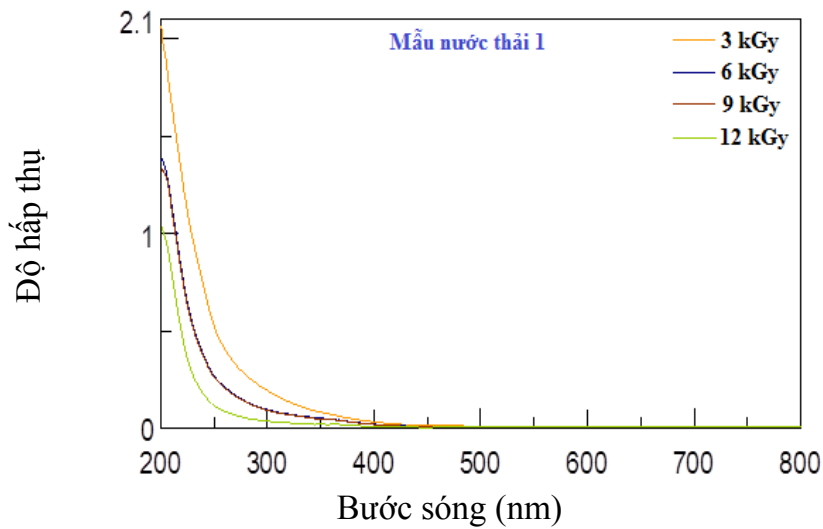
Kết quả ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến độ màu, pH, COD và BOD của các mẫu nước thải được thể hiện trong bảng 3.3. Kết quả cho thấy khi tăng liều xạ từ 3 đến 12 kGy độ màu, COD, BOD và pH đều giảm. Tuy nhiên sự giảm là khác nhau ở các mẫu và xu hướng giảm ở từng thông số được phân tích cụ thể như sau:

### 3.3.1. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ $H_2O_2$ 10 mM đến độ màu của các mẫu nước thải

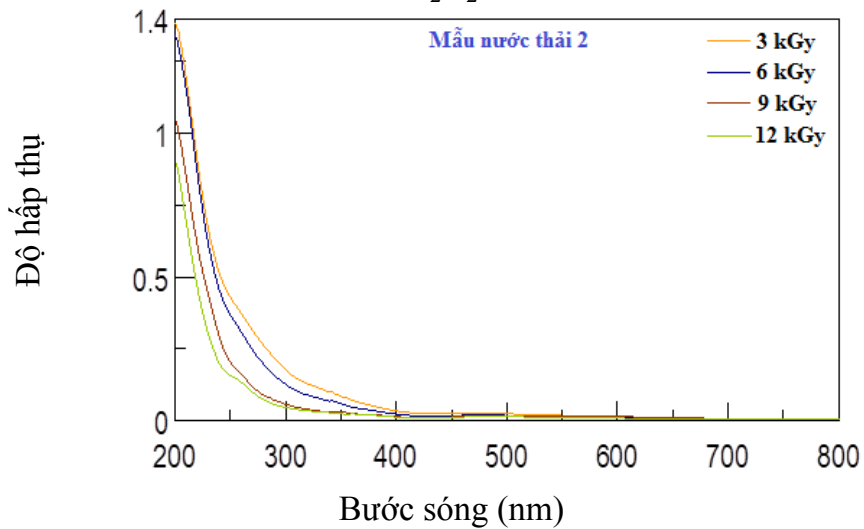


**Hình 3.17.** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến độ màu của các mẫu nước thải

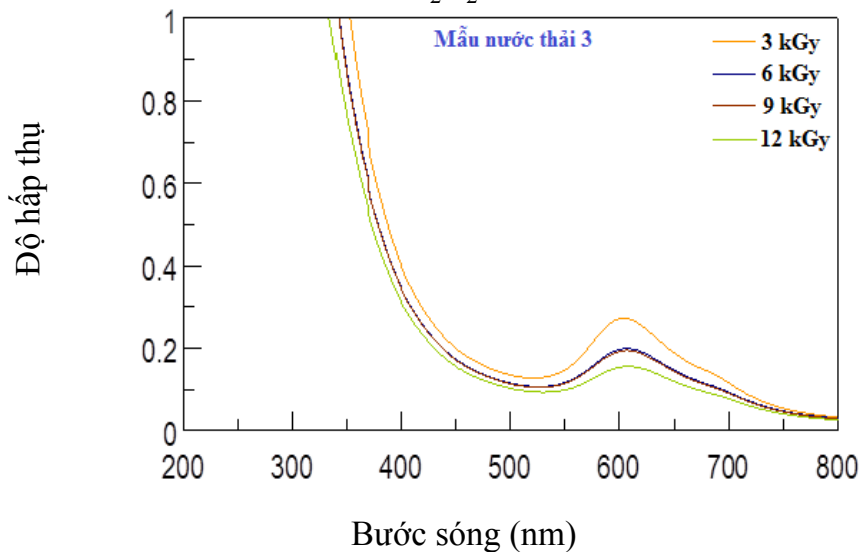
Kết quả hình 3.17 cho thấy độ màu của mẫu nước thải 1 và 2 giảm mạnh tại liều xạ 3 kGy + 10 mM  $H_2O_2$  và khi tăng liều xạ lên đến 12 kGy độ màu giảm không đáng kể. Cụ thể độ màu ban đầu của mẫu nước thải 1 và 2 lần lượt là 267 và 330 Pt-Co giảm xuống còn 5 và 45 Pt-Co tương ứng với độ loại màu là ~ 98% và 86%. Tiếp tục tăng liều xạ lên 6, 9 và 12 kGy độ màu giảm tương ứng là 5, 4 và 3 Pt-Co với mẫu 1 và 31, 18 và 6 Pt-Co với mẫu 2. Trong khi đó, độ màu của mẫu nước thải 3 giảm dần khi tăng liều xạ và giảm nhiều nhất tại liều xạ 12 kGy + 10 mM  $H_2O_2$  với độ loại màu đạt 80%. Độ màu ban đầu của mẫu nước thải 3 là 451 Pt-Co, giảm dần xuống 245, 175, 154 và 90 Pt-Co tương ứng với các liều xạ là 3, 6, 9 và 12 kGy.



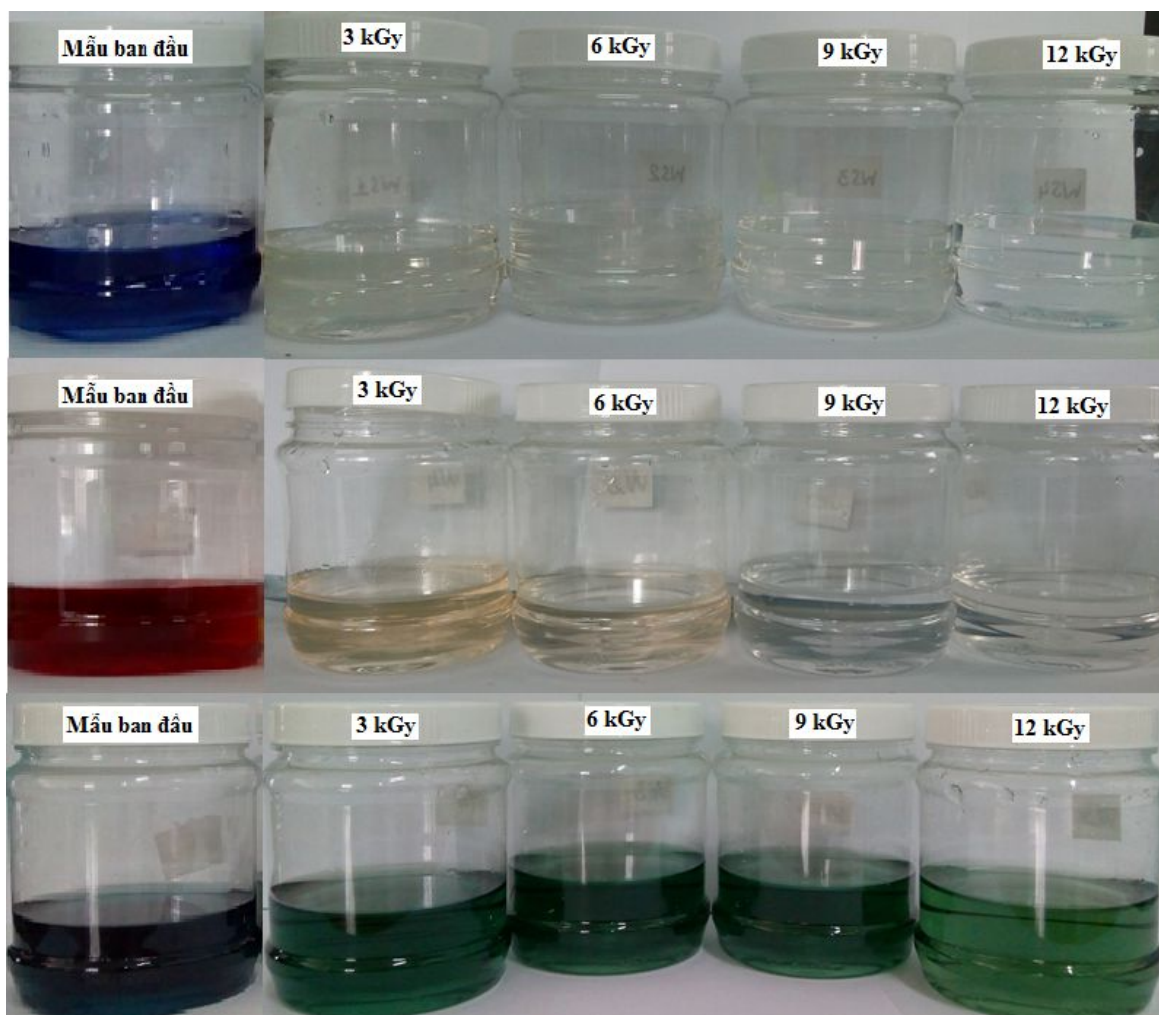
**Hình 3.18.** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 1 ở các liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM



**Hình 3.19.** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 2 ở các liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM



**Hình 3.20.** Phổ UV–vis của nước thải mẫu nước thải 3 ở các liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM

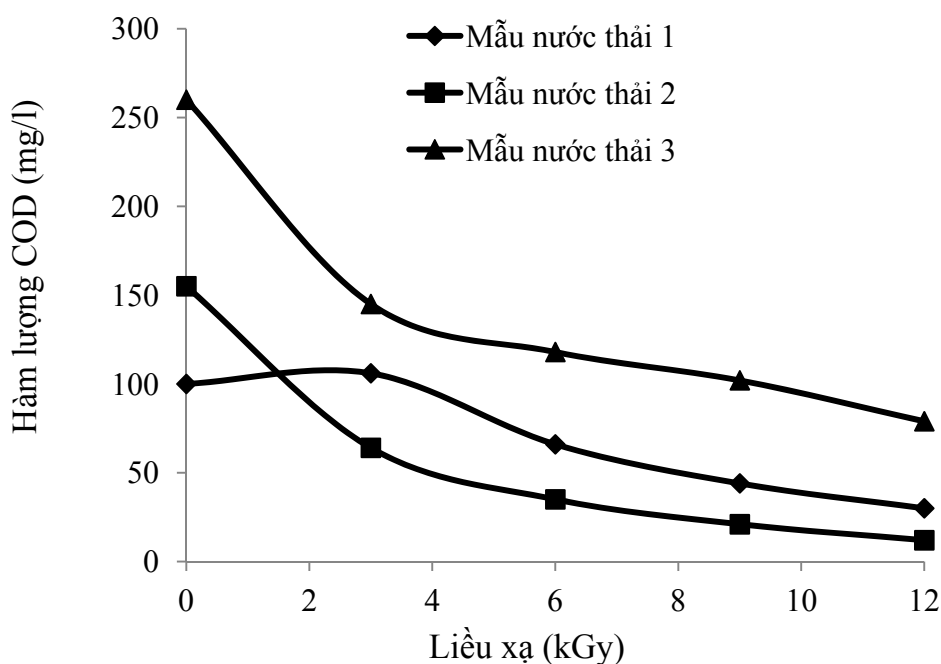


**Hình 3.21.** Ảnh hưởng của liều xạ khác nhau tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến độ màu của các mẫu nước thải

Kết quả phổ UV-Vis trong hình 3.18, 3.19 và 3.20 và kết quả về màu sắc của các mẫu nước thải trong hình 3.21 cũng phù hợp với kết quả về sự suy giảm độ màu khi tăng liều xạ từ 3 lên 12 kGy. Mẫu nước thải 1 đỉnh hấp thụ đặc trưng tại bước sóng  $\lambda_{\max} = 520$  nm đã biến mất tại liều 3 kGy ứng với sự mất màu hoàn toàn trong hình 3.21. Mẫu nước thải 2 đỉnh hấp thụ tại bước sóng đặc trưng  $\lambda_{\max} = 600$  nm cũng không xuất hiện tương ứng với màu đỏ của mẫu 2 gần như mất màu tại liều xạ 3 kGy (hình 3.21) và mất màu hoàn toàn tại liều xạ 9 kGy. Trong khi đó, độ hấp thụ tại bước sóng đặc trưng  $\lambda_{\max} = 600$  nm của mẫu 3 giảm dần theo liều xạ (hình 3.20) tương ứng với sự giảm màu xanh trong hình 3.21 và màu xanh nhạt nhất tại liều xạ 12 kGy ứng với độ giảm màu 80%. Nguyên nhân của độ màu

trong mẫu nước thải 3 giảm chậm khi tăng liều xạ từ 3 đến 12 kGy so với mẫu nước thải 1 và 2 được giải thích là do mẫu nước thải 3 có độ màu ban đầu cao nên liều xạ cũng như nồng độ  $H_2O_2$  sử dụng cũng cao hơn các mẫu còn lại. Một nguyên nhân khác cũng góp phần làm giảm hiệu quả xử lý màu trong mẫu nước thải 3 là do cấu trúc màu nhuộm Turquoise Blue HF-G 133% có trong hỗn hợp mẫu nước thải 3. Bên cạnh những liên kết đôi tạo màu thì màu xanh trong mẫu nước thải 3 một phần được tạo ra do ion  $Cu^{2+}$  có trong màu nhuộm. Phương pháp chiếu xạ rất hiệu quả trong việc cắt đứt các liên kết đôi, liên kết cộng hóa trị có trong hợp chất hữu cơ dẫn đến loại màu trong nước thải. Tuy nhiên, với các mẫu nước thải có màu tạo ra từ các ion kim loại thì phương pháp này không cho thấy hiệu quả trong việc xử lý màu [6, 7, 11, 21].

### 3.3.2. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ $H_2O_2$ 10 mM đến hàm lượng COD của các mẫu nước thải



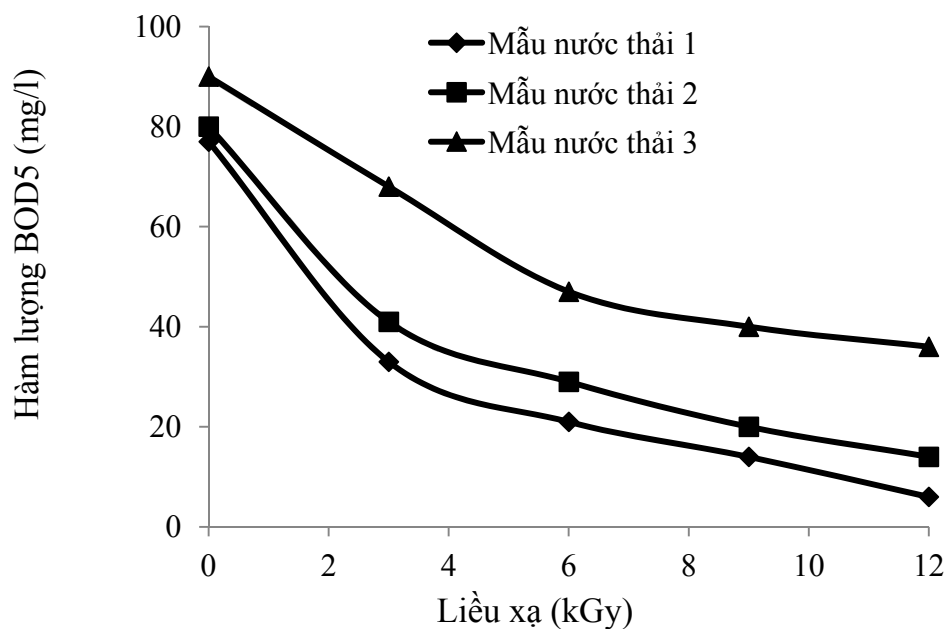
**Hình 3.22.** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến COD của các mẫu nước thải

Kết quả về sự suy giảm COD khi tăng liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM được thể hiện trong hình 3.22. Kết quả cho thấy, đối với mẫu nước thải 1 tại liều xạ 3 kGy hàm lượng COD đạt 106 mg/l tăng so với hàm lượng COD ban đầu là 100 mg/l. Kết quả này cho thấy tại liều xạ 3kGy nồng độ  $H_2O_2$  10 mM là dư so với lượng cần thiết để xử lý. Chính lượng dư này làm tăng chỉ số đọc COD theo phương trình 3.3. Tuy nhiên, khi tăng liều xạ thì giá

trị COD lại giảm xuống còn 66, 44 và 30 mg/l tương ứng với liều xạ 6, 9 và 12 kGy. Nguyên nhân là do tăng liều xạ dẫn đến tăng sự phân hủy  $H_2O_2$  theo phương trình 1.12, 1.13 và 1.14. Đối với mẫu 2 và mẫu 3 có cùng 1 xu hướng là khi tăng liều xạ COD giảm. COD của mẫu 2 giảm từ 150 (ban đầu) xuống 64, 35, 21 và 12 mg/l, COD của mẫu 3 giảm từ 260 (ban đầu) xuống 145, 118, 102 và 79 mg/l ứng với sự tăng liều xạ lần lượt là 3, 6, 9 và 12 kGy.

Kết quả độ giảm COD cũng phù hợp với kết quả giảm màu theo liều xạ như trên. Tuy nhiên, có thể thấy độ giảm màu của các mẫu nước thải cao hơn so với độ giảm COD tại cùng liều xạ. Điều này có thể là do độ màu được xác định từ sự cất mạch của các phân tử chất màu thành những phân đoạn nhỏ hơn trong khi độ giảm COD được xác định phụ thuộc vào sự khoáng hóa hoàn toàn của phân tử chất màu tạo thành  $CO_2$  và  $H_2O$  [34]. Vì vậy, tốc độ giảm COD là thấp hơn so với tốc độ giảm màu.

### 3.3.3. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ $H_2O_2$ 10 mM đến hàm lượng $BOD_5$ của các mẫu nước thải

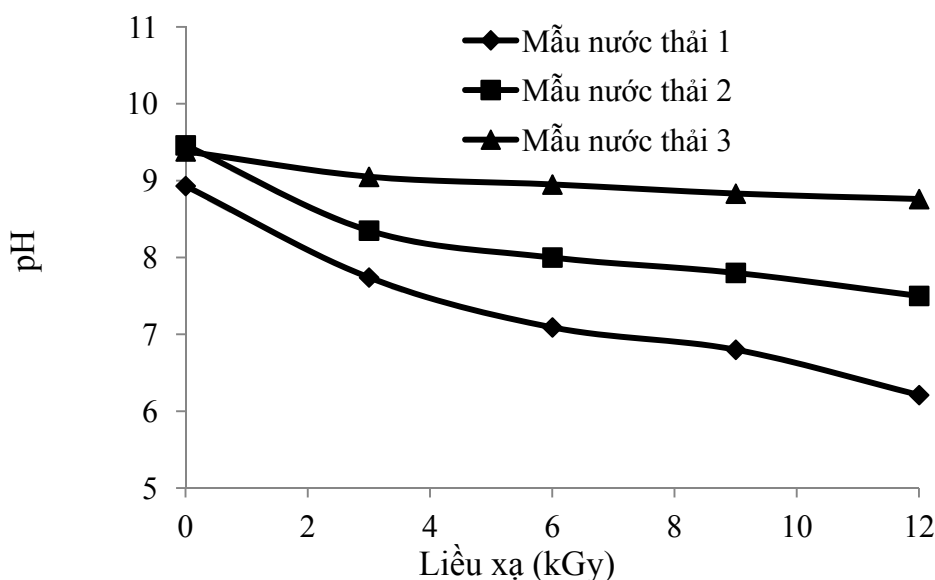


**Hình 3.23.** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM đến  $BOD_5$  của các mẫu nước thải

Kết quả ảnh hưởng của liều xạ đến hàm lượng  $BOD_5$  của các mẫu nước thải được thể hiện trong bảng 3.3 và hình 3.23 cho thấy  $BOD_5$  của các mẫu giảm khi tăng liều xạ. Mẫu nước thải 1  $BOD_5$  giảm từ 77 mg/l xuống 33, 21, 14 và 6 mg/l tương ứng với phần trăm suy giảm là 57%, 73%, 82% và 92%. Mẫu nước thải 2  $BOD_5$  giảm từ 80 mg/l xuống 41, 30, 21 và 14 mg/l tương ứng với phần trăm suy giảm là 49%, 63%, 75% và 83%. Mẫu nước thải 3  $BOD_5$  giảm từ 90 mg/l xuống 68, 48, 40 và 36 mg/l tương ứng với phần trăm suy giảm là 24%, 47%, 56% và 60%.

và 6 mg/l tương ứng với phần trăm suy giảm là 57%, 73%, 82% và 92% tại các liều xạ lần lượt là 3, 6, 9 và 12 kGy. Mẫu nước thải 2 và 3 BOD<sub>5</sub> giảm từ 80 và 90 mg/l xuống 14 và 36 mg/l tương ứng với phần trăm suy giảm là 83% và 60% tại liều xạ 12 kGy. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả trong nghiên cứu của Paul và cộng sự khi nghiên cứu xử lý màu Reactive Red-120 bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử tại nồng độ 147 ppm và 191 ppm. Kết quả cho thấy phần trăm suy giảm tăng khi tăng liều xạ. Cụ thể là phần trăm suy giảm BOD<sub>5</sub> tăng 16%, 35%, 42% và 50% tại nồng độ màu là 147 ppm và tăng 15%, 41%, 57% và 60% với nồng độ màu là 91% khi tăng liều xạ tương ứng là 1,5; 2,5; 5,0 và 10,0 kGy [34].

### 3.3.4. Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM đến pH của các mẫu nước thải



**Hình 3.24.** Ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM đến pH của các mẫu nước thải

Bảng 3.3 và hình 3.24 cho thấy giá trị pH của mẫu nước thải 1 giảm khi tăng liều xạ tại nồng độ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 mM. Cụ thể pH ban đầu là 8,93 giảm xuống còn 7,74; 7,09; 6,08 và 6,21. Trong khi đó pH của mẫu 2 giảm mạnh tại liều xạ 3 kGy, pH giảm từ 9,46 xuống còn 8,35, khi tiếp tục tăng liều xạ pH giảm chậm và đạt giá trị 7,5 tại liều 12 kGy. pH của mẫu nước thải 3 giảm không nhiều khi tăng liều xạ. pH ban đầu là 9,38 giảm xuống còn 8,76 tại liều 12 kGy. Giá trị pH của các mẫu nước thải sau khi chiếu xạ đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 13–MT 2015/BTNMT.

### 3.4. Quy trình xử lý chất màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử

Kết quả nghiên cứu xử lý màu trên ba loại nước thải dệt nhuộm với các màu nhuộm khác nhau bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử kết hợp với tác nhân oxi hóa hydro peroxit cho thấy việc lựa chọn nồng độ ban đầu, loại màu xử lý, liều xạ và nồng độ  $H_2O_2$  thích hợp là rất quan trọng, sẽ quyết định hiệu quả xử lý cũng như chi phí xử lý khi áp dụng vào thực tiễn. Do đó, quy trình chung cho quá trình xử lý màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm được đưa ra gồm bốn bước như trong hình 3.25. Tuy nhiên, các thông số cụ thể về liều xạ, nồng độ  $H_2O_2$ , nồng độ màu,.. sẽ được điều chỉnh phù hợp với từng loại nước thải ứng với các loại màu nhuộm khác nhau.

### 3.4.1. Sơ đồ quy trình xử lý nước thải nhà máy dệt nhuộm



**Hình 3.25.** Quy trình xử lý chất màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử

### 3.4.2. Mô tả chi tiết quy trình

- Bước 1: Lấy mẫu nước thải thực tế từ nhà máy theo theo TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006)
- Bước 2: Phân tích các thông số ban đầu của nước thải như: COD, BOD<sub>5</sub>, pH, độ màu, loại màu nhuộm,..



- Bước 3: Lựa chọn liều xạ và nồng độ  $H_2O_2$  phù hợp và tiến hành chiếu xạ
- Bước 4: Phân tích các chỉ tiêu (COD, BOD<sub>5</sub>, pH, độ màu,..) của nước thải sau khi chiếu xạ.

## **Phần IV: KẾT LUẬN**

### **4.1. Kết Luận**

Đã nghiên cứu xử lý màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử với kết quả như sau.

- Các thông số độ màu, pH, COD và BOD của cả 3 mẫu nước thải đều giảm khi tăng liều xạ từ 5 đến 20 kGy cụ thể là:
  - + Mẫu nước thải 1 đạt độ loại màu 93%, độ suy giảm pH, COD và BOD lần lượt là 18%, 75% và 66% tại liều xạ 20kGy
  - + Mẫu nước thải 2 đạt độ loại màu 98%, độ suy giảm pH, COD và BOD lần lượt là 14%, 77% và 66% tại liều xạ 20kGy
  - + Mẫu nước thải 3 đạt độ loại màu 78%, độ suy giảm pH, COD và BOD lần lượt là 5%, 68% và 58% tại liều xạ 20kGy
  - + Các thông số pH, COD, BOD và độ màu trong các mẫu nước thải đều nằm trong giới hạn của cột B của QCVN 13–MT 2015/BTNMT tại liều xạ 20 kGy.

Đã nghiên cứu xử lý màu trong nước thải nhà máy dệt nhuộm bằng phương pháp chiếu xạ chùm tia điện tử kết hợp với tác nhân oxi hóa  $H_2O_2$  với kết quả như sau:

- Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ  $H_2O_2$  tại liều xạ 5 kGy cho thấy nồng độ  $H_2O_2$  thích hợp dùng để xử lý màu đối với các mẫu nước thải trong nghiên cứu này là 5 mM.
- Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của liều xạ tại nồng độ  $H_2O_2$  là 10 mM cho thấy các thông số của các mẫu nước thải như độ màu, pH, COD và BOD giảm khi tăng liều xạ từ 3 đến 12 kGy cụ thể là:
  - + Đối với mẫu nước thải 1 và 2 liều xạ thích hợp là 3 kGy tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM với độ loại màu, độ suy giảm pH và BOD tương ứng là 98%, 13% và 57% với mẫu nước thải 1 và 86%, 12% và 49% với mẫu nước thải 2.
  - + Đối với mẫu nước thải 3 liều xạ thích hợp là 6 kGy tại nồng độ  $H_2O_2$  10 mM với độ loại màu, độ suy giảm pH và BOD tương ứng là 62%, 5% và 48%.

Các kết quả cho thấy, chiếu xạ chùm tia điện tử là phương pháp hiệu quả để xử lý nước thải dệt nhuộm với ưu điểm không tạo bùn thải thứ cấp và có tiềm năng áp dụng qui mô công nghiệp khi kết hợp với tác nhân oxi hóa hydrogen peroxit để gia tăng hiệu quả xử lý cũng như giảm liều xạ dẫn tới giảm giá thành xử lý.

#### **4.2. Kiến Nghị**

- Tiếp tục phát triển hướng nghiên cứu này lên đề tài cấp bộ.
- Nghiên cứu ảnh hưởng pH đến hiệu quả xử lý màu.
- Nghiên cứu nhiều hỗn hợp nước thải thực tế khác để đánh giá hiệu quả kinh tế và đưa ra quy trình xử lý nước thải dệt nhuộm quy mô pilot.

#### **TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Hoàng Văn Huệ, Trần Đức Hạ, Thoát nước – Tập II: Xử lý nước thải – Xử lý nước thải ngành công nghiệp dệt nhuộm. Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, 485-494, 2002.
2. Kim T.K. et al., Biodegradability enhancement of textile wastewater by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1037-1041, 2007.
3. Ghaly A.E et al., Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review, *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 5 (182), doi: 10.4172/2157-7048.1000182, 2014.
4. Al-Kdasi A. et al., Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes-A review, *Global Nest Journal: the International.*, 6 (3), 222-230, 2004.
5. Holkar C.R. et al., A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366, 2016.
6. Bhuiyan M.R. et al., Decolorization and degradation of textile wastewater by gamma irradiation in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Life Science Journal*, 13(10), 56-62, 2016.
7. Selambakkannu S. et al., Effect of gamma and electron beam irradiation on textile waste water, *Journal Sains Nuklear Malaysia*, 23(2), 67-73, 2011.
8. QCVN 13-MT:2015/BTNMT, National technical regulation on the effluent of textile industry.
9. Anvari F. et al., Treatment of synthetic textile wastewater by combination of coagulation/flocculation process and electron beam irradiation, *Journal of Community Health Research*, 3(1), 31-38, 2014.

10. Han B. et al., Development of mobile electron beam plant for environmental applications, *Radiation Physics and Chemistry* 124, 174-178, 2016.
11. Naimabadi A., et al., Decolorization and biological degradation of azo dye reactive Red 2 by anaerobic/aerobic sequential process, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 6 (2), 2009.
12. Sampa M.H.O. et al., Remediation of polluted waters and wastewater by radiation processing, *Nukleonika*, 52(4), 137-144, 2007.
13. Hossain K. et al., Irradiation of wastewater with electron beam is a key to sustainable smart/green cities: a review, *Applied Water Science*, 8 (6), 2018.
14. Han B et al., Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant, *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1475-1478, 2012.
15. Trần Văn Nhân và Ngô Thị Nga. Giáo trình công nghệ xử lý nước thải. NXB Khoa học và kỹ thuật, 2006.
16. Loan N.T. P. et al., Greening Textile Industry in Vietnam, Wageningen, Wageningen University, 2011.
17. Ha B.M. et al., Modeling the removal of Sunfix Red S3B from aqueous solution by electrocoagulation process using artificial neural network, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 81(5), 959-970, 2016.
18. Ha B.M. et al., The use of artificial neural network for modelling coagulation of reactive dyeing wastewater using Cassia Fistula gum, *Journal of Environmental Science and Management*, 19(2), 1-8, 2016.
19. Trần Mạnh Trí và Trần Mạnh Trung, Các quá trình oxy hóa nâng cao trong xử lý nước và nước thải. Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
20. Vahdat A. et al., Decomposition and decoloration of a direct dye by electron beam radiation, *Radiation Physics and Chemistry* 79, 33-35, 2010.
21. Vahdat A. et al., Decoloration and mineralization of reactive dyes using electron beam irradiation, Part I: Effect of the dye structure, concentration and absorbed dose (single, binary and ternary systems), *Radiation Physics and Chemistry*. 81, 851-856, 2012.

22. Sun W. et al., Degradation of a monoazo dye Alizarin Yellow GG in aqueous solutions by gamma irradiation: Decolorization and biodegradability enhancement, *Radiation Physics and Chemistry*, 83, 86-89, 2013.
23. Bhuiyan M.A et al.. Scope of reusing and recycling the textile wastewater after treatment with gamma radiation, *Journal of Cleaner Production* 112, 3063-3071, 2016.
24. Nobutake S. et al., The radiation-induced degradation of azo dyes in aqueous solutions, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 26, (12), 726-730, 1975.
25. Şolpan D. et al., High-energy irradiation treatment of aqueous solutions of azo dyes: steady-state gamma radiolysis experiments, *Radiation Physics and Chemistry* 67, (3–4), 531-534, 2003.
26. Muneer M. et al., Degradation study of reactive violet 1 by gamma radiation, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 34(4), 787-794, 2012.
27. HÀ B.M. et al., Nghiên cứu loại màu dung dịch nhuộm hoạt tính Red 24 bằng bức xạ Gamma Co-60, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, 19, 38-45, 2016.
28. Bộ Khoa học và Công nghệ, Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và Kỹ thuật lấy mẫu. *Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006)*, 2011.
29. Bộ Khoa học và Công nghệ, Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 3: Bảo quản và xử lý mẫu nước. *Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667-3:2003)*, 2008.
30. Bộ Khoa học và Công nghệ, Chất lượng nước – Kiểm tra và xác định độ màu. *Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6185:2008 (ISO 7887:1994)*, 2008.
31. Bộ Khoa học và Công nghệ, Chất lượng nước – xác định pH. *Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6492: 2011 (ISO 10523:2008)*, 2011.
32. Bộ Khoa học Công nghệ và Môi trường, Chất lượng nước – Xác định nhu cầu oxi hóa học. *Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6491:1999 (ISO 6060:1989)*, 1999.
33. Bộ Khoa học và Công nghệ, Chất lượng nước – xác định nhu cầu oxy sinh hóa sau n ngày (BOD<sub>n</sub>) – Phần 2: Phương pháp dùng cho mẫu không pha loãng. *Tiêu chuẩn Quốc gia TCVN 6001-2:2008 (ISO 5815-2:2003)*, 2008.
34. Paul J et al., Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution, *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 982-987, 2011.

35. He et al., Enhancement of biodegradability of real textile and dyeing wastewater by electron beam irradiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 203-207, 2016.
36. Abdou L.A.W. et al., Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions, *Chemical Engineering Journal*, 168, 752-758, 2011.