

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG CHIẾU XẠ CHÙM TIA ĐIỆN TỬ

NGUYỄN THỊ KIM LAN¹, NGUYỄN NGỌC DUY¹, NGUYỄN THÀNH ĐƯỢC¹, ĐẶNG VĂN PHÚ¹, PHẠM THỊ THU HỒNG¹, NGUYỄN ANH TUẤN¹, NGUYỄN QUỐC HIẾN¹, LÝ QUỐC LÂM²

1-Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt nam

202A, Đường 11, Phường Linh Xuân, Quận Thủ Đức, Tp. HCM

2-Trường Đại học Sài Gòn

273, An Dương Vương, Quận 5, Tp. HCM

Email: lktnguyen345@gmail.com

Tóm tắt: Ngành công nghiệp dệt nhuộm thải ra một lượng lớn nước có độ màu khá cao. Nước thải dệt nhuộm ảnh hưởng nghiêm trọng đến chức năng quang hợp của cây trồng, cũng như làm giảm khả năng hấp thụ ánh sáng và tiêu thụ oxy của sinh vật sống trong nước. Vì vậy, nước thải dệt nhuộm cần phải được xử lý trước khi thải ra môi trường. 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. Kết quả cho thấy mức độ ô nhiễm trong nước thải giảm rõ rệt khi chiếu xạ. Độ pH, độ màu và nhu cầu oxy hóa học (COD) của nước thải giảm khi liều xạ tăng. Kết hợp chiếu xạ EB và H₂O₂ nồng độ thích hợp 5 mM làm tăng hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm được nghiên cứu.

Từ khóa: Nước thải dệt nhuộm, chiếu xạ chùm tia điện tử, COD

I. MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp sản xuất, ngành dệt nhuộm là phân khúc quan trọng giải quyết việc làm cho một lượng lớn lao động. Tuy nhiên, một trong những vấn đề chính mà ngành công nghiệp dệt nhuộm phải đối mặt là xử lý nước thải [1-5]. Quá trình dệt nhuộm được thực hiện thông qua môi trường nước và tạo ra một lượng lớn nước thải. Cần khoảng 70-150 lít nước để xử lý 1 kg vải sợi [3, 6, 7]. Tính chất của nước thải dệt nhuộm phụ thuộc vào loại sợi, hóa chất và quy trình công nghệ sử dụng. 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. Thuốc nhuộm trong nước thải có thể tạo màu và gây ra một số bệnh như xuất huyết, viêm loét da, buồn nôn... 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 và thay đổi cơ chế chuyển oxy ở mặt nước [3, 5-8]. Vì vậy, nước thải dệt nhuộm cần được xử lý loại bỏ các chất ô nhiễm trước khi thải ra môi trường [9]. Các phương pháp hóa lý như hấp thụ, keo tụ, lọc, oxi hóa đã được ứng dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm cho thấy hiệu quả nhất định nhưng lại tạo ra bùn thải thứ cấp cần tiếp tục xử lý [1, 3, 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 [8]. Vì vậy, sử dụng công nghệ bức xạ năng lượng cao để xử lý chất ô nhiễm như nước thải, khí thải, bùn thải đang được quan tâm nghiên cứu. Ưu điểm chính của công nghệ bức xạ là gốc tự do hoạt tính được tạo ra trong quá trình xạ ly nước mà không cần sử dụng hóa chất độc hại, tốc độ xử lý cao và quá trình xử lý ở nhiệt độ thường. Trong quá trình chiếu xạ, các gốc tự do hydroxy (OH[•]) 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 [7, 8, 10-13]. Có nhiều nghiên cứu sử dụng chiếu xạ

nguồn gamma Co-60 [7, 8] và chiếu xạ chùm tia điện tử (EB) [2, 8, 10, 11, 13, 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 [8, 11]. 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 peroxid (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, 7]. Trong nghiên cứu này, khảo sát hiệu quả xử lý màu nước thải dệt nhuộm thực tế bằng phương pháp chiếu xạ EB cũng như hiệu quả kết hợp chiếu xạ EB và H_2O_2 đã được thực hiện.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

II.1. Lấy mẫu nước thải và chiếu xạ

Nước thải dệt nhuộm được lấy trực tiếp từ bể nước sau nhuộm của Công ty Cổ Phần May Việt Thắng, Tp.HCM là màu nhuộm hỗn hợp của 3 loại màu hoạt tính: Reactive Black 5, Reactive Red 10 và Reactive Orange 13. Thuốc nhuộm hoạt tính là thuốc nhuộm anion, được sử dụng nhiều trong ngành công nghiệp dệt may và rất khó loại bỏ do khả năng hoà tan tốt trong nước. Nước thải 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. Khảo sát hiệu quả xử lý nước thải theo liều xạ 5-20 kGy khi không có H_2O_2 và hiệu quả xử lý nước thải khi kết hợp chiếu xạ ở liều 5kGy và nồng độ H_2O_2 là 5-20mM. Chiếu xạ mẫu được thực hiện trên máy gia tốc chùm tia điện tử UELR-10-15S2 tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ. H_2O_2 (30%) của Merk, Đức. Các hóa chất sử dụng khác là dạng phân tích của Aldrich, Sigma.

II.2. Phân tích thí nghiệm

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

Độ giảm pH (%) = $\left[\frac{pH_o - pHi}{pH_o} \right] \times 100$, trong đó pH_o và pHi lần lượt là pH của nước thải trước và sau chiếu xạ khi không có H_2O_2 hay pH của nước thải theo nồng độ H_2O_2 là 0 và 5-20mM khi chiếu xạ 5 kGy.

Độ màu nước thải dệt nhuộm trước và sau khi chiếu xạ được khảo sát bằng phương pháp đo độ màu Pt-Co theo tiêu chuẩn SMEWW 2120B-2012 .

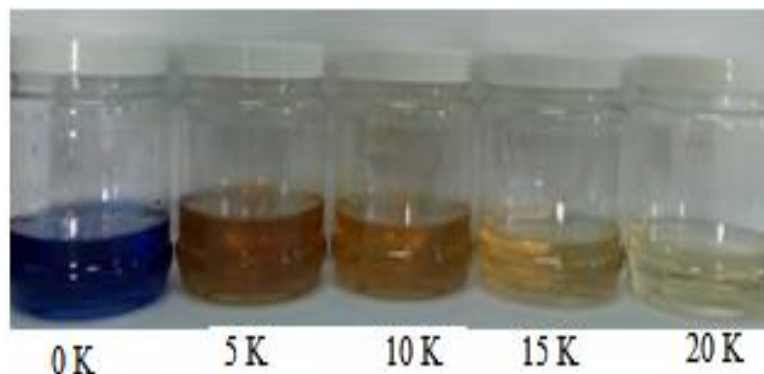
Độ loại màu (%) = $\left[\frac{A_o - A_i}{A_o} \right] \times 100$, với A_o và A_i lần lượt là độ màu của nước thải trước và sau chiếu xạ khi không có H_2O_2 hay độ màu của nước thải theo nồng độ H_2O_2 là 0 và 5-20mM khi chiếu xạ 5 kGy.

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 2-3h. Nhu cầu oxy hóa học là một trong những thông số được sử dụng phổ biến nhất để chỉ đặc tính của nước thải [7]. 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.

Độ giảm COD (%) = $\left[\frac{C_o - C_i}{C_o} \right] \times 100$, với C_o và C_i lần lượt là giá trị COD của nước thải trước và sau chiếu xạ khi không có H_2O_2 hay COD của nước thải theo nồng độ H_2O_2 là 0 và 5-20mM khi chiếu xạ 5 kGy.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Ảnh hưởng của liều xạ

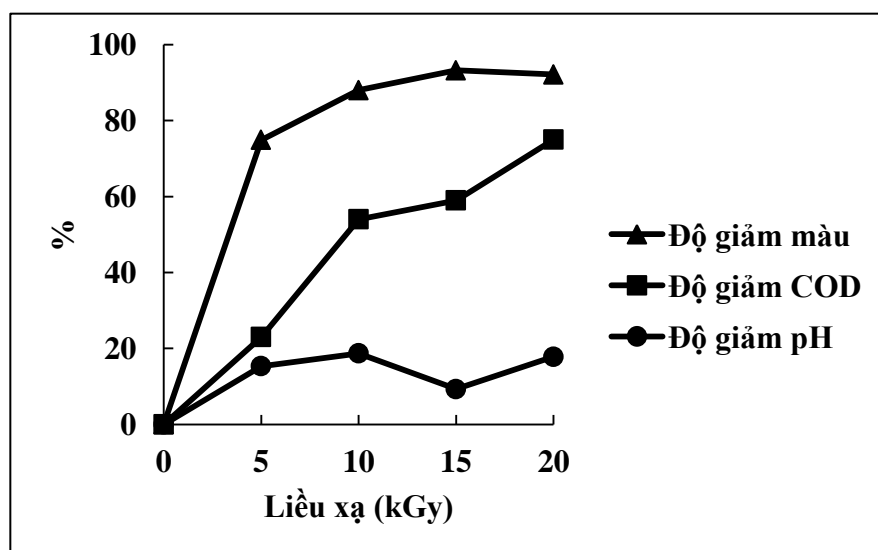


Hình 1. Ảnh chụp màu nước thải dệt nhuộm theo liều xạ

Kết quả hình 1 cho thấy, màu nước thải dệt nhuộm nhạt dần khi liều xạ tăng. Nước thải dệt nhuộm 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. Kết quả này được thể hiện rõ hơn trong bảng 1 và hình 2 .

Bảng 1. Ảnh hưởng của liều xạ đối với pH, COD và độ màu nước thải

Liều xạ (kGy)	pH	COD (mg/l)	Độ màu (Pt-Co)
0	8,9	100	267
5	7,6	77	67
10	7,3	46	32
15	8,1	41	18
20	7,3	25	21

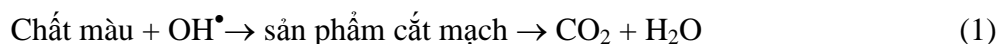


Hình 2. Ảnh hưởng của liều xạ đối với độ giảm pH, độ giảm COD và độ giảm màu nước thải

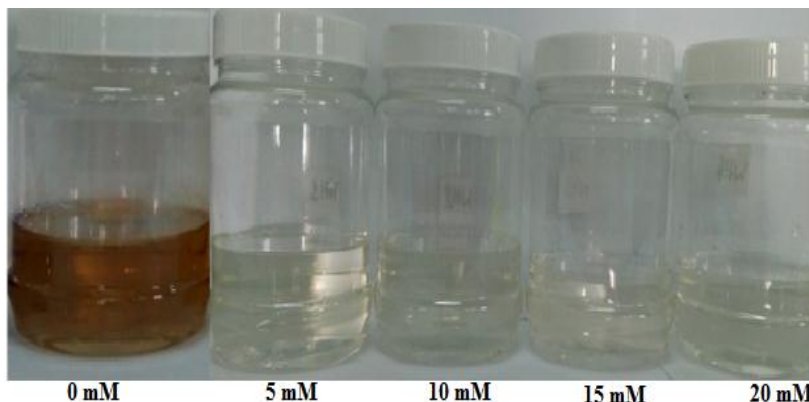
Các thông số pH, COD, độ màu của nước thải dệt nhuộm trước và sau chiếu xạ được chỉ ra trong bảng 1 và hình 2. Kết quả cho thấy các thông số pH, COD và độ màu của nước thải đều giảm khi liều xạ tăng. Trong đó, pH của nước thải trước khi chiếu xạ là 8,9. Sau chiếu xạ 5 kGy và 20 kGy, pH nước thải đạt giá trị lần lượt là 7,56 và 7,34 tương ứng với độ giảm pH 15,3% và 17,8%. Tuy nhiên, ở liều chiếu xạ 15 kGy, pH nước thải ghi nhận là 8,1 tương ứng với độ giảm pH là 9,3%, trong khi COD và độ màu giảm tuyến tính theo liều xạ. 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 có thể bị phân đoạn thành những phân tử nhỏ hơn và dẫn đến hình thành các acid hữu cơ như acid dicarboxylic, acid acetic, hợp chất benzoic hoặc acid cacbonic tạo thành do sự khoáng hóa hoàn toàn của một số phân tử chất màu [7, 15].

Giá trị COD của nước thải trước khi chiếu xạ là 100 mg/l. Độ giảm COD của nước thải tăng từ 23% đến 54%, 59% và 75% khi liều chiếu xạ tăng tương ứng từ 5 đến 10, 15 và 20 kGy. Kết quả cho thấy hiệu quả giảm COD phụ thuộc vào liều xạ. 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. Gốc 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 OH^\bullet tạo ra càng nhiều làm tăng phân hủy nhiều chất hữu cơ trong nước (phản ứng 1) [15]. 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% [8].

Ngoài ra, độ màu của nước thải ban đầu là 267 Pt-Co. Khi liều chiếu xạ tăng từ 5 đến 20 kGy, độ màu giảm lần lượt từ 75% đến 92%. Kết quả độ giảm màu cũng phù hợp với kết quả giảm COD theo liều xạ như trên. Tuy nhiên, có thể thấy khi liều chiếu xạ tăng đến 20 kGy, độ giảm màu của nước thải đạt được là 92% trong khi độ giảm COD chỉ là 75%. Điều này có thể là do độ màu được xác định từ sự cắt 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 [15]. Vì vậy, tốc độ giảm COD là thấp hơn so với tốc độ giảm màu.



III.2. Ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2



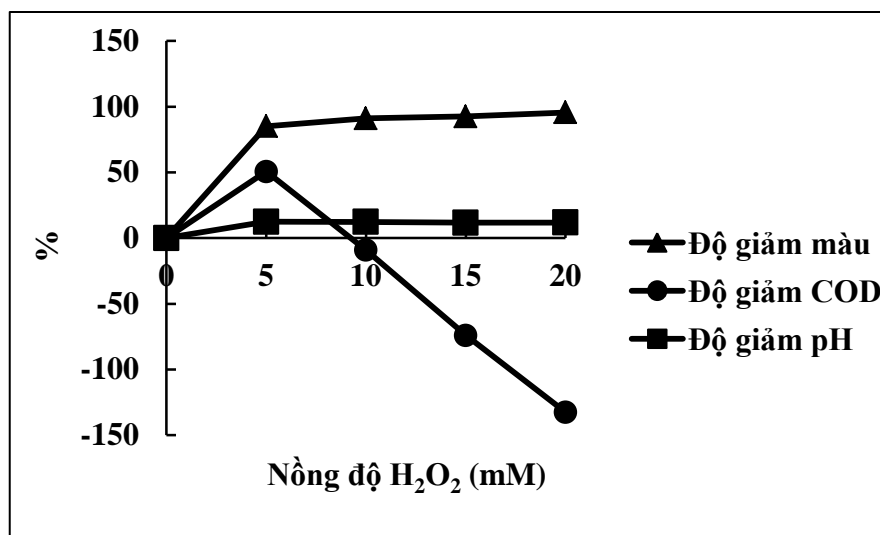
Hình 3. Ảnh chụp màu nước thải dệt nhuộm theo nồng độ H_2O_2 khi chiếu xạ 5 kGy

Hiệu quả kết hợp chiếu xạ EB và H_2O_2 xử lý nước thải dệt nhuộm được chỉ ra trong hình 3. Kết quả cho thấy các mẫu nước thải được chiếu cùng liều xạ 5 kGy mất màu hoàn toàn khi có sự hiện diện của 5 mM H_2O_2 . Vì vậy, đối với mẫu nước thải dệt nhuộm khảo sát, nồng độ H_2O_2 5

mM là phù hợp làm tăng hiệu quả xử lý nước thải. Điều này được thể hiện rõ hơn trong kết quả bảng 2 và hình 4.

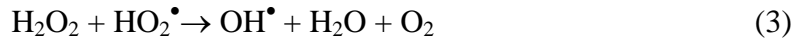
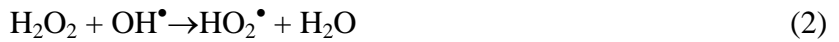
Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đối với pH, COD và độ màu nước thải được chiếu xạ 5 KGy

Nồng độ H ₂ O ₂ (mM)	pH	COD (mg/l)	Độ màu (Pt-Co)
0	7,6	77	67
5	6,6	38	10
10	6,6	84	6
15	6,7	134	5
20	6,7	179	3



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đối với độ giảm pH, độ giảm COD và độ giảm màu nước thải được chiếu xạ 5 KGy

Ảnh hưởng của nồng độ H₂O₂ đối với pH, COD, độ màu của nước thải dệt nhuộm chiếu xạ 5 kGy được chỉ ra trong bảng 2 và hình 4. Kết quả cho thấy, pH của mẫu nước thải không có H₂O₂ là 7,6. Khi thêm 5 mM H₂O₂, pH giảm đến giá trị 6,6 và giảm chậm đến 6,7 khi nồng độ H₂O₂ là 20 mM. Trong khi đó, COD của mẫu nước thải không có H₂O₂ là 77 mg/l. Khi thêm 5 mM H₂O₂, giá trị COD giảm đến 38 mg/l (51%). Tuy nhiên khi nồng độ H₂O₂ tiếp tục tăng đến 10, 15 và 20 mM thì giá trị COD tăng lần lượt đến giá trị 84, 134, 179 mg/l. Ngoài ra, độ màu của nước thải không có H₂O₂ là 67 Pt-Co. Khi thêm 5 mM H₂O₂, độ màu giảm đến 10 Pt-Co (85%) và độ màu tiếp tục giảm không đáng kể đến 6, 5 và 3 Pt-Co khi tăng nồng độ H₂O₂ tương ứng là 10, 15 và 20 mM. Từ kết quả này cho thấy, ở cùng liều chiếu xạ 5 kGy, hiệu quả xử lý nước thải tăng lên khi nồng độ H₂O₂ được sử dụng phù hợp là 5 mM. Điều này có thể là do khi có sự hiện diện của H₂O₂ trong quá trình chiếu xạ làm tăng nồng độ gốc hoạt tính OH[•]. Tuy nhiên, khi nồng độ H₂O₂ lớn hơn 5 mM, gốc OH[•] bị bẫy bởi các phân tử H₂O₂ dư tạo ra gốc HO₂[•] có hoạt tính oxy hóa thấp hơn gốc OH[•] (phản ứng 2, 3) [16].



Ngoài ra, trong nghiên cứu của Bhuiyan và cộng sự [7], nước thải dệt nhuộm được xử lý bằng phương pháp chiếu xạ gamma (10 kGy) kết hợp với H_2O_2 trong khoảng nồng độ 0%-3% cho thấy hiệu ứng tương tự. Độ pH của nước thải giảm nhanh khi tăng nồng độ H_2O_2 đến 2% và vượt giới hạn này, pH giảm không đáng kể. Bên cạnh đó, độ loại màu nước thải chiếu xạ tăng từ 82% đến 93% khi nồng độ H_2O_2 tăng tương ứng từ 0% đến 3%. Trong khi đó, COD của nước thải sau chiếu xạ giảm khi không có H_2O_2 . Tuy nhiên, giá trị COD của nước thải tăng mạnh khi có sự hiện diện của H_2O_2 và COD càng tăng khi nồng độ H_2O_2 tăng. Theo nhóm tác giả, lượng H_2O_2 dư có thể phản ứng với $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong thí nghiệm xác định COD. Mặc dù, H_2O_2 là chất oxy hóa mạnh nhưng khi gặp chất có hoạt tính oxy hóa mạnh hơn như ion dicromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), H_2O_2 có thể bị oxy hóa (phản ứng 4) và làm tăng chỉ số độc COD.



IV. KẾT LUẬN

Nghiên cứu xử lý nước thải dệt nhuộm thực tế bằng phương pháp chiếu xạ EB đã được thực hiện. Liều chiếu xạ EB có ảnh hưởng đến pH, COD và độ màu của nước thải nghiên cứu. Khi liều chiếu xạ tăng, các giá trị pH, COD và độ màu của nước thải giảm. Sự kết hợp phương pháp chiếu xạ EB và H_2O_2 ở nồng độ thích hợp 5mM cho thấy làm tăng hiệu quả xử lý nước thải dệt nhuộm. Vì vậy, chiếu xạ EB được xem là phương pháp hiệu quả để xử lý nước thải dệt nhuộm quy mô công nghiệp trước khi thải ra môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Fatemeh Anvari, Monire Kheirkhah, Reza Amraei, "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.
2. Tak-Hyun Kim, Jae-Kwang Lee, Myun-Joo Lee, "Biodegradability enhancement of textile wastewater by electron beam irradiation", *Radiation Physics and Chemistry*, 76, 1037-1041, 2007.
3. AE Ghaly, R Ananthashankar, M Alhattab and VV Ramakrishnan, "Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review", *J Chem Eng Process Technol*, 5 (182), doi: 10.4172/2157-7048.1000182, 2014.
4. Ha Bui Manh, Duy Nguyen Ngoc, Hien Nguyen Quoc, "Effects of gamma irradiation on color removal from reactive red 24 aqueous solutions", *Science & Technology Development*, 19, 38-45, 2016.
5. Adel Al-Kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan, "Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes-A review", *J.Global Nest: the Int.*, 6(3), 222-230, 2004.
6. Chandrakant R. Holkar, Ananda J. Jadhav, Dipak V. Pinjari, Naresh M. Mahamuni, Aniruddha B. Pandit, "A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches", *Journal of Environmental Management*, 182, 351-366, 2016.
7. M.A. Rahman Bhuiyan, Abu Shaid, M.A. Hossain, Mubarak A. Khan, "Decolorization and degradation of textile wastewater by gamma irradiation in presence of H_2O_2 ", *Life Science Journal*, 13(10), 56-62, 2016.

8. Sarala Selambakkannu, Khomsaton Abu Bakar, Ting Teo Ming, Jamaliah Sharif, "Effect of gamma and electron beam irradiation on textile waste water", *Journal Sains Nuklear Malaysia*, 23(2), 67-73, 2011.
9. QCVN 13-MT:2015/BTNMT, National technical regulation on the effluent of textile industry.
10. Bumsoo Han, Jinkyu Kim, Wongu Kang, Jang Seung Choi, Kwang-Young Jeong, "Development of mobile electron beam plant for environmental applications", *Radiation Physics and Chemistry* 124, 174-178, 2016.
11. Kaizar Hossain, Y. Avasn Maruthi, N. Lakshmana Das, K.P. Rawat, K.S.S. Sarma, "Irradiation of wastewater with electron beam is a key to sustainable smart/green cities: a review", *Applied Water Science*, 8 (6), 2018.
12. Bumsoo Han, Jin Kyu Kim, Yuri Kim, Jang Seung Choi, Kwang Young Jeong, "Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant", *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 1475-1478, 2012.
13. Maria H.O. Sampa, Erzsébet Takács, Peter Gehringer, Paulo R. Rela, Trajano Ramirez, Hasan Amro, Marek Trojanowicz, Maria L. Botelho, Bumsoo Han, Dilek Solpan, William J. Cooper, Salvatore S. Emmi, László Wojnárovits, "Remediation of polluted water and wastewater by radiation processing", *Nukleonika*, 52(4), 137-144, 2007.
14. K.P. Rawat, K.S.S. Sarma, "Enhanced biodegradation of wastewater with electron beam pretreatment", *Applied Radiation and Isotopes*, 74, 6-8, 2013.
15. Jhimli Paul, K.P. Rawat, K.S.S. Sarma, S. Sabharwal, "Decoloration and degradation of Reactive Red-120 dye by electron beam irradiation in aqueous solution", *Applied Radiation and Isotopes*, 69, 982-987, 2011.
16. L.A.W. Abdou, O.A. Hakeim, M.S. Mahmoud, A.M. El-Naggar, "Comparative study between the efficiency of electron beam and gamma irradiation for treatment of dye solutions", *Chemical Engineering Journal*, 168, 752-758, 2011.

STUDY ON TEXTILE WASTEWATER TREATMENT BY ELECTRON BEAM IRRADIATION

Abstract: Textile industry discharges a large amount of highly colored wastewater. This highly colored textile wastewater severely affects photosynthetic function in plants, and also decreases efficiency of light absorption and oxygen consumption of aquatic life. So, textile wastewater must be treated before their discharge. In this study, textile wastewater was treated by electron beam irradiation method. The pH, coloration, and chemical oxygen demand (COD) of the wastewater decreased as the dose increased. Combination of EB and H₂O₂ with suitable concentrations of 5 mM increased the efficiency of investigated textile wastewater treatment.

Keywords: Textile wastewater, electron beam irradiation, COD