

Tiền xử lý nước thải sơ chế cao su thiên nhiên tách protein và đánh giá khả năng xử lý sinh học kỵ khí nước thải sau tiền xử lý

Trần Minh Đức, Trần Phương Thảo, Đàm Thúy Hằng, Nguyễn Lan Hương*

Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, phường Bạch Mai, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 8/1/2025; ngày chuyển phản biện 9/1/2025; ngày nhận phản biện 26/1/2025; ngày chấp nhận đăng 30/1/2025

Tóm tắt:

Nước thải từ quá trình sơ chế cao su thiên nhiên tách protein (DPNR) có tính kiềm, hàm lượng ô nhiễm hữu cơ cao, đặc biệt có chứa các hợp chất khó phân hủy như sodium dodecyl sulfate (SDS), acetone, cao su dư dạng huyền phù. Các hợp chất trên khiến nước thải sơ chế DPNR khó có thể xử lý sinh học theo các công nghệ hiện tại. Do đó, nghiên cứu này đề xuất phương án tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR bằng các chất keo tụ như CaCl_2 và Poly Aluminium Chloride (PAC) trước khi xử lý sinh học. Kết quả cho thấy, khi sử dụng CaCl_2 hoặc PAC ở nồng độ lần lượt là 4 và 10 g/l có khả năng loại bỏ chất rắn lơ lửng và SDS trong nước thải sơ chế DPNR. Trong đó, ở nồng độ CaCl_2 4 g/l có khả năng thu hồi cao su dư tốt nhất. Hiệu quả loại bỏ COD, SDS, chất rắn lơ lửng (TS), nitơ tổng (TN) và N-NH_4^+ lần lượt đạt 92,0; 98,8; 90,1; 58,8 và 64,1%. Nước thải sau quá trình tiền xử lý được pha loãng khoảng 15 lần, và được đánh giá khả năng xử lý sinh học bằng bùn kỵ khí có hiệu quả loại bỏ COD đạt 48,4% sau 7 ngày tại COD ban đầu là 994 ± 4 mg/l, với lượng CH_4 sinh ra 125,4 ml/l.

Từ khóa: natri dodecyl sulfat, nước thải sơ chế cao su thiên nhiên tách protein (DPNR), tiền xử lý, xử lý sinh học kỵ khí.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.7, 2.8

Pretreatment of deproteinised natural rubber wastewater and evaluation of its anaerobic treatment performance

Minh Duc Tran, Phuong Thao Tran, Thuy Hang Dam, Lan Huong Nguyen*

School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Mai Ward, Hanoi, Vietnam

Received 8 January 2025; revised 26 January 2025; accepted 30 January 2025

Abstract:

Deproteinised natural rubber (DPNR) wastewater has a high pH and contains high concentrations of organic compounds, particularly biodegradation-resistant compounds such as sodium dodecyl sulfate (SDS), acetone, and suspended residual rubber particles. These compounds hinder the biological treatment of DPNR wastewater using conventional methods. Therefore, this study proposes a pre-treatment method for DPNR wastewater using coagulants such as CaCl_2 and Poly Aluminium Chloride (PAC), prior to biological treatment. The results indicate that using CaCl_2 or PAC at concentrations of 4 and 10 g/l, respectively, effectively removes suspended solids and SDS from the DPNR wastewater. Among these, CaCl_2 at a concentration of 4 g/l achieved the best residual rubber recovery. The removal efficiencies for COD, SDS, total suspended solids (TS), total nitrogen (TN), and N-NH_4^+ were 92.0, 98.8, 90.1, 58.8, and 64.1%, respectively. After pre-treatment, the wastewater was diluted approximately 15 times and evaluated for its anaerobic biodegradation potential, showing a COD removal efficiency of 48.4% after 7 days at an initial COD of 994 ± 4 mg/l, with a methane production of 125.4 ml/l.

Keywords: anaerobic treatment, deproteinised natural rubber wastewater, pre-treatment, sodium dodecyl sulfate.

Classification numbers: 2.4, 2.7, 2.8

*Tác giả liên hệ: Email: huong.nguyenlan@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Cao su thiên nhiên có các ưu điểm nổi trội về độ đàn hồi, độ bền cơ học cao, và thân thiện với môi trường nên dù có giá cao hơn cao su nhân tạo vẫn được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp và đời sống [1]. Tuy nhiên, protein trong cao su thiên nhiên có thể gây dị ứng cho người sử dụng, đặc biệt là trong các sản phẩm y tế như găng tay, hay các dụng cụ phẫu thuật. Nhằm đảm bảo an toàn cho người sử dụng, các nghiên cứu sơ chế DPNR bằng phương pháp hoá học hoặc enzyme đã được thực hiện [2]. Việc tách protein cũng giúp cao su thiên nhiên mềm hơn, tạo màng tốt hơn, phù hợp để ứng dụng trong y dược [3, 4]. Một trong các phương pháp hiệu quả để loại protein khỏi cao su thiên nhiên là sử dụng ure, aceton và chất hoạt động bề mặt ion âm SDS kết hợp với quá trình ủ và ly tâm [5]. Tuy nhiên, các hợp chất trên cùng với protein và cao su còn sót lại trong nước thải từ quá trình sơ chế DPNR sẽ gây ô nhiễm môi trường nếu không được xử lý.

Hiện nay đã có rất nhiều nghiên cứu về xử lý nước thải sơ chế cao su bằng phương pháp sinh học, đặc biệt là xử lý kỵ khí, vừa hạn chế mùi hôi, vừa thu hồi được năng lượng dưới dạng khí metan [6], tuy nhiên với nước thải sơ chế DPNR thì còn khá hạn chế do thành phần nước thải khó phân huỷ. Do có chất hoạt động bề mặt như SDS, các hạt cao su được phân tán ổn định và không thể đánh đồng hiệu quả. Hơn nữa, SDS cũng gây ức chế sinh trưởng của vi sinh vật [7, 8], do đó, việc loại bỏ SDS khỏi nước thải sơ chế DPNR là cần thiết để tiếp tục xử lý sinh học kỵ khí. Phương pháp keo tụ bằng các chất keo tụ cation là một trong các phương pháp hiệu quả để loại bỏ chất hoạt động bề mặt ion âm này. M. Hatamoto và cs (2012) [9] đã sử dụng CaCl_2 làm chất keo tụ để tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR sau khi trung hoà pH về 7. Phần cao su dư và SDS được loại bỏ bằng cách bổ sung CaCl_2 với tỷ lệ $\text{Ca}^{2+}/\text{SDS}$ và $\text{Ca}^{2+}/\text{khối lượng cao su}$ tương ứng là 0,070 và 0,055. Sau đó, các chất hữu cơ trong nước thải sơ chế DPNR được chuyển hóa kỵ khí thành khí metan trong hệ thống xử lý kỵ khí với dòng chảy ngược qua lớp bùn hoạt tính (Upflow Anaerobic Sludge Blanket - UASB), với hiệu quả loại COD cao nhất đạt 92,2±1,7% với tải trọng hữu cơ là 6,8±1,8 kgCOD/m³/d và thời gian lưu nước là 12 giờ. Ngoài ra, việc bổ sung Ca^{2+} , hoá chất chứa ion Al^{3+} , như PAC ($[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$) cũng được sử dụng phổ biến trong xử lý nước thải. PAC chứa ion Al^{3+} có thể trung hòa các hạt lơ lửng mang điện tích âm, giúp chúng tạo bông và kết tủa, dễ dàng loại bỏ khỏi dung dịch. Ưu điểm của các hợp chất chứa nhôm là khả năng kết keo tụ cao, ít độc, chi phí thấp, dễ dàng kiểm soát trong quá trình keo tụ [10, 11]. PAC đã được ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp cao su để làm chất keo tụ, với các nồng độ từ 200 tới 1250 mg/l kết hợp với điều chỉnh tăng pH bằng NaOH tới 7,0 hoặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tới 6,5 trong nghiên cứu của I.P. Wimalaweera và cs (2024) [12], hiệu quả loại COD 10-55% và TSS 30-60%. Tuy nhiên, do quy trình sơ chế DPNR có bổ sung các hoá chất nhằm loại bỏ protein, nên nước thải sơ chế DPNR có pH kiềm và có chứa SDS cũng như hàm lượng ô nhiễm nitơ cao hơn so với nước thải công nghiệp cao su thông thường, vì vậy cần có thêm nghiên cứu về ứng dụng của PAC

với nước thải sơ chế DPNR. Bên cạnh đó, nhằm tăng hiệu quả loại protein, O. Chaikumpollert và cs (2012) [5] đã sử dụng thêm aceton làm dung môi để tăng khả năng kết tủa protein, ngoài SDS và ure. Nghiên cứu của N.P.H. Dao và cs (2023) [13] đã đánh giá khả năng phân huỷ aceton kỵ khí ở ngưỡng 0,05; 0,1; 0,15 và 0,25% trong nước thải cao su nhân tạo khi trộn cùng acetate và propionate, đồng thời nhận thấy aceton khó phân huỷ nhất trong ba nguồn hữu cơ, và chỉ có thể phân huỷ lượng nhỏ sau khi bổ sung thêm Fe_3O_4 . Nhưng nghiên cứu này chưa đánh giá được khả năng phân huỷ trong nước thải sơ chế DPNR thực tế khi có lẫn hoá chất khác như SDS và ure.

Hiện nay, ngoài nghiên cứu của M. Hatamoto và cs (2012) [9] về tiền xử lý và xử lý sinh học nước thải sơ chế DPNR chứa SDS và nghiên cứu của N.P.H. Dao và cs (2023) [13] về xử lý sinh học nước thải sơ chế cao su thiên nhiên chứa aceton, chưa có nghiên cứu nào về tiền xử lý và xử lý sinh học với nước thải sơ chế DPNR chứa cả SDS và aceton. Chính vì vậy, nghiên cứu này tập trung tìm ra phương án tiền xử lý hiệu quả cho nước thải sơ chế DPNR chứa các chất ô nhiễm khó phân huỷ là SDS và aceton từ đó đánh giá khả năng xử lý sinh học của nước thải sau tiền xử lý.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Mủ cao su thiên nhiên có hàm lượng chất khô 60% là sản phẩm thương mại của Công ty Cổ phần cao su Merufa, được sử dụng làm nguyên liệu thô để sơ chế, tạo cao su DPNR theo quy trình của T.T. Nghiem và cs (2022) [3] và nước thải từ quá trình này được thu hồi dùng trong nghiên cứu này. Thí nghiệm được tiến hành tại Phòng Thí nghiệm thuộc Trung tâm Khoa học và Công nghệ Cao su, Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội. Nước thải sơ chế DPNR dùng trong nghiên cứu này được thu hồi sau các lần ly tâm và chứa trong bình 5 l, bảo quản ở từ 4°C. Các thông số đặc tính nước thải sơ chế DPNR được mô tả ở bảng 1.

Bảng 1. Đặc tính nước thải sơ chế cao su thiên nhiên hóa thạch.

Thông số	Nước thải sơ chế DPNR		QCVN 01 - MT:2015/BTNMT [16]	
	Nghiên cứu này	M. Hatamoto và cs (2012) [9]	Loại A	Loại B
pH (mg/l)	10,2±0,1	10,3±0,1	6-9	6-9
COD (mg/l)	190300±39300	131700±31700	75 (a) 100 (b)	200 (a) 250 (b)
TS (mg/l)	52700±1300	49900±8880	50	100
TN (mg/l)	6700±700	3620±840	40 (a) 50 (b)	60 (a) 80 (b)
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	1121±298	1710±410	10 (a) 15 (b)	40 (a) 60 (b)
SDS (mg/l)	3517±104	6570±3280	-	-

(-) không áp dụng, (a) dành cho cơ sở mới, (b) dành cho cơ sở đang hoạt động, cột A: quy định giá trị của các thông số ô nhiễm trong nước thải sơ chế cao su thiên nhiên khi xả ra nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt; Cột B: quy định giá trị của các thông số ô nhiễm trong nước thải sơ chế cao su thiên nhiên khi xả ra nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

Bùn kỵ khí cho đánh giá khả năng phân huỷ sinh học của nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý được lấy từ hệ thống UASB tại phòng thí nghiệm ở Trung tâm Khoa học và Công nghệ Cao su, Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội. Nồng độ chất rắn lơ lửng (MLSS) và nồng độ chất rắn lơ lửng bay hơi (MLVSS) của bùn lần lượt là 27770 và 17460 mg/l. Hỗn hợp bùn sau đồng hóa mang đi ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút, 10 phút ở 4°C. Bùn được rửa bằng đệm phosphate ba lần, bỏ phần dịch trong có chất hữu cơ sẵn trong bùn, thu hồi bùn. Bùn sau rửa được pha loãng bằng đệm phosphaste đến MLSS 1000 mg/l.

2.2. Nghiên cứu điều kiện tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR

Lựa chọn hoá chất tiền xử lý: Nước thải sơ chế DPNR được tiền xử lý bước đầu bằng hoá chất keo tụ CaCl_2 hoặc PAC ($[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$, 26-30% Al_2O_3), theo các hàm lượng lần lượt là 5; 10; 15 và 20 g/l. Lần lượt bổ sung chất keo tụ vào 50ml nước thải sơ chế DPNR, khuấy trong 5 phút và để yên trong 12 giờ. Bước đầu, chất keo tụ với hàm lượng cho hiệu quả loại bỏ chất rắn cao nhất được lựa chọn để thực hiện thí nghiệm tiếp theo. Sau đó, tiến hành thử nghiệm giảm hàm lượng chất keo tụ PAC ở 5; 7; 9; 10 mg/l và CaCl_2 ở 3; 4; 5 mg/l và rút ngắn thời gian ủ hoá chất xuống 3 giờ và 1 giờ để tìm được điều kiện tiền xử lý tối ưu nhất.

Sau tiền xử lý, các mẫu được lọc bằng giấy lọc, phần nước sau lọc với thể tích nhất định đem sấy khô trong cốc sấy đến khối lượng không đổi. Các mẫu được lặp lại ba lần. Các mẫu thí nghiệm được đánh giá hiệu quả loại bỏ chất rắn theo công thức (1).

$$\text{Hiệu quả loại bỏ chất rắn (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

trong đó: m_0 : Hàm lượng chất rắn trong nước thải sơ chế DPNR (mg/l); m_1 : Hàm lượng chất rắn trong nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý và lọc (mg/l), nước thải thu được sau quá trình tiền xử lý với điều kiện đã tối ưu (chất keo tụ với hàm lượng ít nhất và thời gian ủ ngắn nhất) được đem đi phân tích các thông số pH, COD, BOD, SDS, TS, TN, và N-NH_4^+ .

2.3. Đánh giá khả năng xử lý sinh học kỵ khí nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý

Khả năng xử lý sinh học bằng bùn hoạt tính đối với nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý được xác định thông qua hiệu quả loại COD và lượng khí CH_4 sinh ra khi nuôi trong bình kỵ khí dựa theo phương pháp của H. Harada và cs (1994) [14]. Tổng thể tích của mỗi bình kỵ khí là 120 ml, chứa 25 ml nước thải sơ chế DPNR sau quá trình tiền xử lý được pha loãng 15 lần tới COD khoảng 1000 mg/l và 25 ml bùn giống (MLSS 1000 mg/l). Nước thải sơ chế DPNR được pha loãng nhằm giảm hàm lượng ô nhiễm, phù hợp khi khởi động hệ thống xử lý kỵ khí. Mẫu kiểm chứng chỉ chứa 50 ml nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý. Các bình này được đậy kín bằng nút nhôm và nút cao su, điều chỉnh pH đến 7,0 bằng NaOH 0,5 M hoặc HCl 0,5 M và loại oxy bằng sục khí nitơ trong 2 phút. Các mẫu được lặp ba lần, nuôi lắc 120 vòng/phút ở nhiệt độ 35°C. Thể tích khí sinh ra và thành phần khí được xác định 24 giờ/lần tới khi không thấy khí sinh thêm thì xác định COD còn lại trong bình.

2.4. Phương pháp phân tích

pH được xác định bằng máy đo pH meter (Sartorius, Nhật Bản). COD, TN và N-NH_4^+ được phân tích bằng cách sử dụng bộ kit (Hach, Mỹ) lần lượt theo phương pháp Dichromate, Persulfate Digestion và Nessler sử dụng máy phá mẫu DRB200 và máy so màu DR2800. Hàm lượng SDS được xác định bằng cách sử dụng kit PONAL KIT-ABS (Dojindo, Nhật Bản). TS được xác định bằng hàm lượng chất rắn còn trong cốc sấy sau khi sấy một lượng thể tích nước thải nhất định ở 105°C tới khối lượng không đổi [15]. MLSS được xác định bằng nồng độ bùn có trong một thể tích nhất định sau khi sấy ở 105°C tới khối lượng không đổi, MLVSS được xác định bằng nồng độ chất bay hơi có trong bùn trong một thể tích nhất sau khi nung ở 600°C tới khối lượng không đổi. Các bước xác định MLSS và MLVSS là được thực hiện theo quy trình [15]. Thể tích khí sinh ra được đo bằng xi lanh thủy tinh và thành phần khí được xác định bằng máy sắc kí khí GC-8A (Shimadzu, Nhật Bản).

3. Kết quả và bàn luận

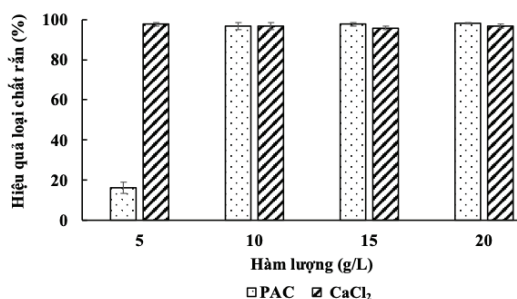
3.1. Đặc tính nước thải sơ chế DPNR

Đặc tính nước thải sơ chế DPNR được đánh giá và so sánh với nghiên cứu của H. Hatamoto và cs (2012) [9] cũng như quy chuẩn xả thải của nước thải sơ chế cao su thiên nhiên (QCVN 01-MT:2015/BTNMT) được thể hiện ở bảng 1. Số liệu trong bảng 1 cho thấy, nước thải sơ chế DPNR có mức độ ô nhiễm cao, pH trong nước thải đạt $10,2 \pm 0,1$. COD, TS và TN trong mẫu phân tích lần lượt đạt 190300 ± 39300 ; 52700 ± 1300 và 6700 ± 700 mg/l cao hơn so với nghiên cứu của M. Hatamoto và cs (2012) [9]. Lý do có thể giải thích là có thể do sự khác nhau về quy trình sơ chế DPNR cũng như loại cao su thiên nhiên sử dụng trong hai nghiên cứu. Trong nghiên cứu này, aceton được bổ sung vào DPNR để tăng khả năng loại protein trong quá trình xuất DPNR dẫn đến sự gia tăng COD và TN, có thể là aceton dư và protein tách từ cao su thiên nhiên. Trong khi đó, hàm lượng SDS là 3517 ± 104 mg/l thấp bằng nửa so với nghiên cứu của M. Hatamoto và cs (2012) [9]. Nhìn chung, cả hai mẫu nước thải đều có mức độ ô nhiễm lớn vì vậy nước thải sơ chế DPNR cần được xử lý trước khi đi vào nguồn tiếp nhận để có thể đạt các thông số quy định xả thải theo QCVN 01-MT:2015/BTNMT [16].

3.2. Nghiên cứu điều kiện tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR

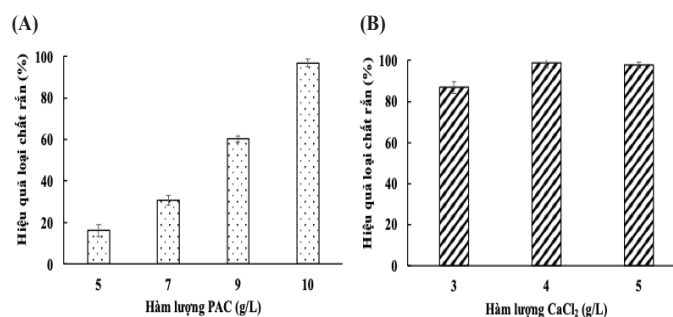
Nghiên cứu này sử dụng các chất keo tụ để loại bỏ phần chất rắn. Kết quả tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR sử dụng PAC hoặc CaCl_2 ở các hàm lượng khác nhau được thể hiện trong hình 1. Ở hàm lượng hoá chất tiền xử lý là 5 g/l, hiệu quả loại bỏ chất rắn ở mẫu sử dụng CaCl_2 thu được là lớn nhất đạt 97,7% và hiệu quả không tăng lên dù tăng hàm lượng CaCl_2 . Trong khi đó khi bổ sung 5 g/l PAC, hiệu quả loại bỏ chất rắn chỉ đạt 16,1%. Khi tăng hàm lượng PAC lên 10 g/l, hiệu quả chất rắn được loại bỏ được tăng lên rõ rệt tới 96,8%. Nhìn chung, hàm lượng PAC 10 g/l và CaCl_2 5 g/l trở lên là hiệu quả trong tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR. Tuy nhiên, mục tiêu của nghiên cứu là lựa chọn hoá chất có khả năng loại bỏ chất rắn cao trong khi hàm lượng hoá chất sử dụng

thấp. Vì vậy, ở thí nghiệm tiếp theo, tiến hành đánh giá khả năng tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR của PAC ở hàm lượng thấp hơn 10 g/l hoặc CaCl₂ ở hàm lượng thấp hơn 5 g/l.



Hình 1. Hiệu quả loại bỏ chất rắn (%) của các mẫu nước thải sau khi tiền xử lý với PAC và CaCl₂ ở các hàm lượng 5; 10; 15 và 20 g/l sau 12 giờ.

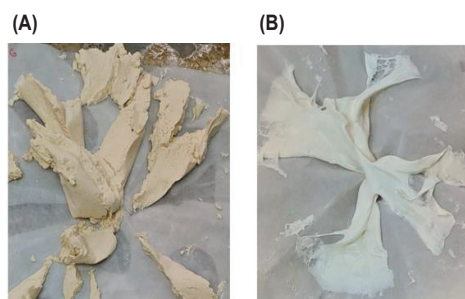
Hiệu quả loại bỏ chất rắn của các mẫu nước thải sau khi tiền xử lý với PAC ≤ 10 g/l và CaCl₂ ≤ 5 g/l sau 12 giờ được chỉ ra trong hình 2.



Hình 2. Hiệu quả loại bỏ chất rắn (%) của các mẫu nước thải sau khi tiền xử lý với PAC ≤ 10 g/l (A) và CaCl₂ ≤ 5 g/l (B) sau 12 giờ.

Khi tăng hàm lượng PAC từ 5 đến 7 g/l hiệu quả loại bỏ chất rắn được cải thiện tăng từ 16,1 đến 30,8% và tăng tới 60,2% ở hàm lượng PAC sử dụng là 9 g/l. Tuy nhiên, hiệu quả loại bỏ chất rắn của mẫu nước thải sơ chế DPNR tiền xử lý với PAC vẫn đạt cao nhất ở hàm lượng PAC sử dụng là 10 g/l. Trong khi đó, với mẫu nước thải sơ chế DPNR tiền xử lý với CaCl₂ ở hàm lượng 3; 4 và 5 g/l hiệu quả loại bỏ chất rắn đạt 86,8; 98,7 và 97,7%. Như vậy, với mẫu CaCl₂ ở hàm lượng 4 g/l tương đương hàm lượng Ca²⁺ là 1441 mg/l cho hiệu quả loại bỏ chất rắn trong nước thải sơ chế DPNR tốt nhất. Tỷ lệ Ca²⁺/SDS_{loại bỏ} trong nghiên cứu này là 0,42 (g/g), trong khi tỷ lệ này ở nghiên cứu của M. Hatamoto và cs (2012) [9] là 0,36 (g/g) (tính từ 2380 mgCa²⁺/l loại được 6570 mgSDS/l). Vì aceton là dung môi kỵ nước, nên sự tồn tại của aceton trong nước thải có thể dẫn đến những thay đổi về tính kỵ nước của các chất rắn lơ lửng trong nước thải sơ chế DPNR. Tính kỵ nước tăng có thể dẫn đến giảm tương tác với các chất keo tụ dạng ion như PAC và CaCl₂. Ngoài ra, trong quá trình thí nghiệm, nhận thấy cao su thu hồi sau lọc của khi bổ sung CaCl₂ vẫn màu trắng và giữ được độ đàn hồi, trong khi bổ sung PAC cao su có màu vàng và cứng (hình 3). Trong sản xuất cao su, CaCl₂ ngoài đóng vai trò là chất keo tụ, còn là chất ổn định, chất làm đặc, chất điều chỉnh pH và chất hút ẩm [17]. Vì vậy lựa chọn CaCl₂ 4g/l để tiền xử lý nước thải sơ chế

DPNR. Để tối ưu phương án tiền xử lý, thời gian ủ mẫu tiếp tục được rút ngắn từ 12 giờ xuống còn 3 giờ và 1 giờ. Kết quả cho thấy, thời gian ủ mẫu 1 giờ là đủ để phân lớp cao su trong dung dịch và có thể lọc loại bỏ chất rắn.



Hình 3. Chất rắn thu hồi sau tiền xử lý với PAC (A) và CaCl₂ (B).

Đặc tính nước thải sơ chế DPNR sau quá trình tiền xử lý với CaCl₂ 4 g/l được thể hiện ở bảng 2.

Bảng 2. Đặc tính nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý.

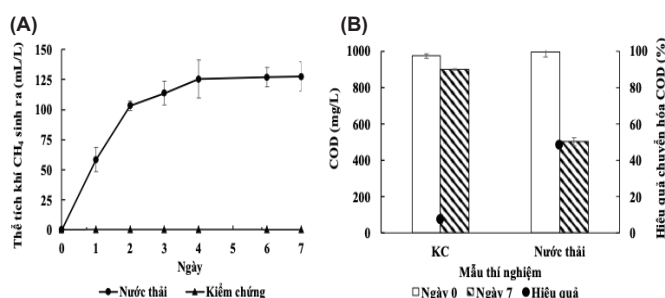
Thông số	Nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý trong nghiên cứu này		M. Hatamoto và cs (2012) [9]	
	Hàm lượng (mg/l, trừ pH)	Hiệu quả (%)	Hàm lượng (mg/l, trừ pH)	Hiệu quả (%)*
pH	8,8±0,1	-	6,5±0,1	-
COD	15210±4761	92,0±2,5	9690±380	92,6
SDS	56±6	98,8±0,1	0	100,0
TS	5200±1800	90,1±3,4	33200±5340	33,5
TN	2758±358	58,8±5,3	2600±250	28,2
N-NH ₄ ⁺	2528±9	64,1±0,3	1750±340	-2,3

Tính toán dựa trên hàm lượng của các thông số trước và sau tiền xử lý trong nghiên cứu của M. Hatamoto và cs (2012) [9].

Bảng 2 chỉ ra rằng, các thông số pH, COD, SDS, TS, TN và N-NH₄⁺ trong nước thải sau tiền xử lý đã giảm đi đáng kể so với nước thải ban đầu, tuy nhiên vẫn vượt quá QCVN 01-MT:2015/BTNMT. Hiệu quả loại bỏ TS, TN và N-NH₄⁺ lần lượt đạt 90,1; 58,8 và 64,1%, cao hơn nghiên cứu của M. Hatamoto và cs (2012) [9] với hiệu quả loại bỏ TS, TN và N-NH₄⁺ lần lượt là 33,5; 28,2 và -2,3%. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý COD (92,0±2,5%) và SDS (98,8±0,1%) chưa cao bằng nghiên cứu trước của M. Hatamoto và cs (2012) [9], COD - 92,6%, SDS - 100%. Các thông số của nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý vẫn còn vượt quá QCVN 01-MT:2015/BTNMT [16], hàm lượng ô nhiễm hữu cơ và nitơ trong nước thải còn khá cao, cần được tiếp tục xử lý trước khi thải ra môi trường. Phương pháp xử lý sinh học bằng hệ vi sinh vật kỵ khí đã được sử dụng rộng rãi đối với nước thải cao su thiên nhiên [6, 18], nên nghiên cứu này sẽ tiếp tục đánh giá khả năng xử lý kỵ khí của nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý.

3.3. Đánh giá hiệu quả xử lý kỵ khí nước thải sơ chế DPNR

Nước thải sơ chế DPNR sau khi tiền xử lý với CaCl₂ ở hàm lượng 4 g/l trong 1 giờ được đánh giá khả năng xử lý kỵ khí. Kết quả được chỉ ra ở hình 4.



Hình 4. Thể tích khí CH₄ sinh ra (A) và hiệu quả chuyển hóa COD (B) sau 7 ngày xử lý kỵ khí nước thải sau tiền xử lý.

Thể tích khí CH₄ sinh ra khi ủ kỵ khí nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý tăng dần theo thời gian khảo sát. Sau 24 giờ đầu tiên, thể tích CH₄ đo được là 58,4 ml, rồi tiếp tục tăng dần cho đến ngày thứ 4 và không sinh thêm khí nhiều. Trong khi đó, với mẫu kiểm chứng không phát hiện CH₄ được sinh ra (hình 4A). COD trong mẫu kiểm chứng, từ ngày 0 đến ngày 7, giảm nhẹ chỉ 7,7%. Trong khi đó, với mẫu nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý COD giảm từ 994±4 mg/l còn 502,5±22,5 mg/l, đạt hiệu quả 48,4% sau 7 ngày khảo sát. Nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý có COD khó xử lý có thể bao gồm aceton, SDS dư và các hợp chất hữu cơ khác trong cao su thiên nhiên. Trong đó aceton rất khó phân hủy sinh học, N.P.H. Dao và cs (2023) [13] cũng quan sát thấy trong các chất hữu cơ có thể có trong DPNR, chỉ aceton là không thể chuyển hoá thành CH₄ sau 5 ngày nuôi kỵ khí tại 35°C. Do đó, lượng COD còn lại chưa thể chuyển hoá thành khí CH₄ sau 7 ngày nuôi trong nghiên cứu này có thể là aceton còn dư trong nước thải. N.P.H. Dao và cs (2023) [13] đề xuất bổ sung thêm chất dẫn điện như Fe₃O₄ giúp đẩy mạnh quá trình metan hoá.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã sử dụng phương pháp kết tủa hoá học để tiền xử lý nước thải sơ chế DPNR bằng CaCl₂ và PAC. Kết quả chỉ ra phương án tiền xử lý bằng cách bổ sung CaCl₂ là khả thi nhất ở hàm lượng 4 g/l CaCl₂, hiệu quả loại bỏ SDS và chất rắn lơ lửng là 98,8% và 90,1%. Bên cạnh đó, chất hữu cơ có trong nước thải sơ chế DPNR sau tiền xử lý đã được pha loãng 15 lần, được phân hủy kỵ khí loại bỏ 48,4% COD chuyển thành khí metan sau 7 ngày khảo sát. COD còn dư nhưng không thể thu hồi dưới dạng khí CH₄ có thể là aceton khó phân hủy. Các nghiên cứu về ảnh hưởng của aceton và SDS có trong nước thải sơ chế DPNR với hệ thống xử lý sinh học cần được tiếp tục đánh giá toàn diện trong các nghiên cứu tiếp theo, với hệ thống xử lý liên tục và tăng dần tải trọng xử lý, tới khi đạt được hàm lượng ô nhiễm cao như nước thải không pha loãng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 106.04-2021.58. Bên cạnh đó, các tác giả cảm ơn sự hỗ trợ mẫu nước thải và các thiết bị phân tích của dự án INBERBON được tài trợ bởi JICA và JST, Nhật Bản.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. Kurian, N.M. Mathew (2011), "Natural rubber: Production, properties and applications", *Biopolymers*, pp.403-436, DOI: 10.1002/9781118164792.ch14.
- [2] Y. Tanaka, L. Tarachiwin (2009), "Recent advances in structural characterization of natural rubber", *Rubber Chemistry and Technology*, **82(3)**, pp.283-314, DOI: 10.5254/1.3548250.
- [3] T.T. Nghiem, T.N. Phan, S. Kawahara (2022), "Removal of proteins and its effect on molecular structure and properties of natural rubber", *JST: Engineering and Technology for Sustainable Development*, **32(2)**, pp.8-15, DOI: 10.51316/jst.157.etsd.2022.32.2.2.
- [4] W. Pichayakorn, P. Maneewattanapinyo, C. Monton, et al. (2023), "Porous deproteinized natural rubber film loaded with silver nanoparticles for topical drug delivery", *Pharmaceutics*, **15(11)**, DOI: 10.3390/pharmaceutics15112603.
- [5] O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, et al. (2012), "Protein-free natural rubber", *Colloid. Polym. Sci.*, **290(4)**, pp.331-338, DOI: 10.1007/s00396-011-2549-y.
- [6] W. Wijerathna, T.I.P. Wimalaweera, D.R. Samarajeewa, et al. (2023), "Imperative assessment on the current status of rubber wastewater treatment: Research development and future perspectives", *Chemosphere*, **338**, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139512.
- [7] E.M. Furmanczyk, M.A. Kaminski, G. Spolnik, et al. (2017), "Isolation and characterization of *Pseudomonas* spp. Strains that efficiently decompose sodium dodecyl sulfate", *Front. Microbiol.*, **8**, DOI: 10.3389/fmicb.2017.01872.
- [8] Q. Zhu, Z. Fan, L. Zeng, et al. (2024), "Effect of sodium dodecyl sulfate (SDS) on microbial community structure and function in lake-terrestrial ecotones: A simulation experiment", *Environ. Technol. Innov.*, **34**, DOI: 10.1016/j.eti.2024.103594.
- [9] M. Hatamoto, H. Nagai, S. Sato, et al. (2012), "Rubber and methane recovery from deproteinized natural rubber wastewater by coagulation pre-treatment and anaerobic treatment", *Int. J. Environ. Res.*, **6(3)**, pp.577-584.
- [10] M.R. Audria, T. Joko, S. Sulistiyani (2022), "The effectiveness of poly aluminium chloride (PAC) on chemical oxygen demand (cod) levels of laundry wastewater in Batam city, Indonesia", *International Journal of Environment, Agriculture and Biotechnology*, **7(2)**, DOI: 10.22161/ijeab.
- [11] M. Lapointe, I. Papineau, S. Peldszus, et al. (2021), "Identifying the best coagulant for simultaneous water treatment objectives: Interactions of mononuclear and polynuclear aluminum species with different natural organic matter fractions", *Journal of Water Process Engineering*, **40**, DOI: 10.1016/j.jwpe.2020.101829.
- [12] I.P. Wimalaweera, Y. Wei, T. Ritigala, et al. (2024), "Enhanced pretreatment of natural rubber industrial wastewater using magnetic seed coagulation with Ca(OH)₂", *Water (Switzerland)*, **16(6)**, DOI: 10.3390/w16060847.
- [13] N.P.H. Dao, T.H. Nguyen, T. Watari, et al. (2023), "Investigate the anaerobic degradation of high-acetone latex wastewater with magnetite supplement", *Chemosphere*, **339**, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139626.
- [14] H. Harada, S. Uemura, K. Momonoi (1994), "Interaction between sulfate-reducing bacteria and methane-producing bacteria in UASB reactors fed with low strength wastes containing different levels of sulfate", *Water Res.*, **28(2)**, pp.355-367, DOI: 10.1016/0043-1354(94)90273-9.
- [15] American Public Health Association (1998), *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*.
- [16] Ministry of Natural Resources and Environment (2015), *National Technical Regulation on Wastewater from Natural Rubber Processing (QCVN 01-MT: 2015/BTNMT)* (in Vietnamese).
- [17] P. Kantasa, A. Obormkul, N. Tangboriboon (2025), "Multifunctional role of calcium chloride in improving the chemical, mechanical, and physical properties of natural and synthetic rubber latex for gloves and transdermal patch films", *Ind. Crops. Prod.*, **223**, DOI: 10.1016/j.indcrop.2024.120183.
- [18] D. Tanikawa, T. Kataoka, Y. Hirakata, et al. (2020), "Pre-treatment and post-treatment systems for enhancing natural rubber industrial wastewater treatment", *Process Safety and Environmental Protection*, **138**, pp.256-262, DOI: 10.1016/j.psep.2020.03.030.