

## XỬ LÝ NƯỚC THẢI THỦY SẢN: LOẠI BỎ HỢP CHẤT NITƠ TRONG KỸ THUẬT GIÁN ĐOẠN

Đến Tòa soạn 20-11-2002

LÊ VĂN CÁT, TRẦN HỮU QUANG, TRẦN MAI PHƯƠNG

Viện Hóa học, Trung tâm KHTN&CNQG

### SUMMARY

*SBR technology was applied for nutrient removal from fish processing wastewater with the high efficiency. COD and nitrogen compounds removal are independent of the ratio of aeration and mixing phases beyond a certain time. High concentration of nitrite exists during the aeration phase and was denitrified faster than nitrate. This effect can be utilized for the treatment of wastewater when short cycle is applied.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Đối tượng rất được quan tâm hiện nay trong xử lý nước thải là hai thành phần chất dinh dưỡng (nitơ và photpho). Trong nước thải nitơ, và photpho tồn tại ở nhiều dạng hợp chất khác nhau (hợp chất hữu cơ, vô cơ), và các hợp chất này được thủy phân về dạng amoni ( $\text{NH}_4^+$ ) photphat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) là dạng rất thích hợp cho sự phát triển của vi sinh vật, tảo, thực vật thủy sinh... Sau các giai đoạn xử lý, hàm lượng nitơ, photpho trong nước thải đầu ra cao sẽ gây ra hiện tượng phú dưỡng (sự bùng nổ của tảo) và gây nên sự ô nhiễm thứ cấp cho nguồn nhận. Một kg photpho có thể tạo ra 111 kg sinh khối, tương ứng với 138 kg COD, còn một kg nitơ tạo ra 20 kg COD dưới dạng tảo chết [1].

Loại bỏ nitơ, photpho ra khỏi nước thải khó khăn hơn nhiều so với loại bỏ các hợp chất hữu cơ (COD) cả về phương diện kỹ thuật lẫn giá thành. Chẳng hạn, để oxy hóa 1 kg N- $\text{NH}_4^+$  về tới  $\text{NO}_3^-$  cần tới 4,57 kg  $\text{O}_2$ , trong khi đối với chất hữu cơ cần 1,2 kg  $\text{O}_2$  [2, 3]. Thông thường loại bỏ nitơ trong nước thải được thực hiện bằng phương pháp vi sinh thông qua các tổ hợp giữa hiếu khí và thiếu khí. Xử lý nitơ trong nước thải được thực hiện trong hệ thống hai giai

đoạn thông qua hai quá trình nitrat hóa (nitrification) và khử nitrat hóa (denitrification). Dưới điều kiện hiếu khí, amoni được oxy hóa thành nitrit, nitrat bởi hai chủng vi sinh tự dưỡng nitrosomonas và nitrobacter. Dưới điều kiện thiếu khí, cùng với sự có mặt của chất hữu cơ, nitrit và nitrat được chuyển hóa thành dạng khí nitơ ( $\text{N}_2$ ).

Trong điều kiện hiếu khí, song song với quá trình oxy hóa amoni thành nitrit và tiếp theo thành nitrat, quá trình oxy hóa chất hữu cơ cũng xảy ra với tốc độ nhanh hơn nhiều do các chủng vi sinh dị dưỡng. Nitrit, nitrat được khử về dạng khí nitơ cần các điều kiện thiếu khí oxy và chất hữu cơ (1 g  $\text{NO}_3^-$  cần khoảng 3 - 4 g chất hữu cơ), vì vậy giai đoạn xử lý thiếu khí thường được lắp đặt trước giai đoạn hiếu khí (predenitrification) nhằm tận dụng nguồn chất hữu cơ từ nước thải chưa qua xử lý hiếu khí hoặc nếu lắp đặt sau giai đoạn hiếu khí (post-denitrification) thì phải bổ sung thêm nguồn cacbon (ví dụ rượu metanol).

Hệ thống lắp nối tiếp nhiều cặp hiếu khí - thiếu khí ngoài lợi thế sử dụng chất hữu cơ của nguồn thải còn tận dụng được điều kiện khử nitrit (hợp chất trung gian của quá trình oxy hóa amoni thành nitrat) về dạng khí nitơ, tức là tiết

kiệm được oxi cho quá trình oxi hóa nitrit và cho lượng chất hữu cơ phân hủy trong thời gian tương ứng. Nhiều công trình nghiên cứu chỉ ra rằng hàm lượng nitrit thấp (nhỏ hơn 0,1 mg/l) [2], song cũng có nhiều loại nước thải chứa hàm lượng nitrit rất cao trong quá trình xử lý hiếu khí [4], với nước thải chứa nhiều nitrit thì hệ lắp ghép nhiều cặp hiếu khí - thiếu khí sẽ có hiệu quả cao hơn các hệ thống thường.

Để dễ áp dụng kết quả từ phòng thí nghiệm vào thực tế xử lý nước thải chế biến thủy sản, quá trình xử lý đồng thời COD và hợp chất nitơ được nghiên cứu theo phương pháp giai đoạn kế tiếp trong cùng thiết bị (Sequence Batch Reactor - SBR technology), chúng có tính tương đồng như sơ đồ lắp ghép nhiều cặp hiếu khí - thiếu khí.

Tận dụng sự oxi hóa chưa triệt để (chỉ đến nitrit) để khử COD và hợp chất nitơ là nội dung sẽ trình bày trong bài báo.

## II - THỰC NGHIỆM

Thiết bị phản ứng tiến hành theo kỹ thuật bùn hoạt tính áp dụng chế độ sục khí gián đoạn gọi là thiết bị hoạt động gián đoạn cũng diễn ra trong thiết bị hoạt động gián đoạn cũng tương tự như trong thiết bị sục khí với bùn hoạt tính - bùn được phân bố đều trong thiết bị. Một điểm khác biệt của thiết bị hoạt động gián đoạn là có sự xen kẽ giữa các giai đoạn sục khí (cung cấp oxi hòa tan) và khuấy trộn (không cung cấp oxi hòa tan, tạo môi trường thiếu khí). Thiết bị được sử dụng để đánh giá khả năng loại bỏ các tạp chất trong nước thải, đặc biệt là khả năng loại bỏ nitơ cùng với cacbon.

Thí nghiệm được tiến hành song song trong hai thiết bị phản ứng có cùng thể tích là 10 lít, cùng mật độ sinh khối 4 g/l và thời gian thực hiện trong 360 phút. Không khí được cấp vào thiết bị phản ứng nhờ máy nén khí, giai đoạn khuấy trộn được thực hiện bằng máy khuấy. Hai thiết bị được thực hiện với hai tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy trộn khác nhau, cụ thể là 2 : 1 và 3 : 1.

Diễn biến của các quá trình hiếu khí (giai

đoạn sục khí) và thiếu khí (giai đoạn khuấy trộn) được đánh giá thông qua các thông số: pH, độ kiềm tổng, amoni, nitrit, nitrat và nitơ Kjeldahl.

pH được tiến hành đo trên máy đo pH Metler Toledo MP220. Độ kiềm tổng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ và tính theo  $\text{mgCaCO}_3/\text{l}$ . Các thông số khác được đánh giá theo các phương pháp tiêu chuẩn của APHA [5]. COD được tính theo  $\text{mgO}_2/\text{l}$ , nồng độ của các hợp chất nitơ tính theo  $\text{mgN/l}$ .

Số liệu đo đạc được tiến hành trong từng ngày và các giá trị dùng để so sánh là các giá trị trung bình của các ngày thí nghiệm.

## III - KẾT QUẢ VÀ THỰC NGHIỆM

Kết quả thí nghiệm thu được từ xử lý nước thải theo chế độ sục khí gián đoạn với tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy trộn khác nhau được ghi lại ở bảng 1 và 2.

Từ bảng kết quả, cho phép nhận xét hiệu quả xử lý với chế độ hoạt động hiếu khí và thiếu khí khác nhau.

### 1. Hiệu quả xử lý COD

Bảng kết quả 1, 2, 3 và hình 1, 2 cho thấy kết quả xử lý COD của thiết bị xử lý.

Hiệu quả xử lý COD của cả hai thiết bị xử lý là rất cao, đạt trên 90% (93,8 và 94,8%) sau 360 phút thí nghiệm. Hiệu quả xử lý COD ở hai thiết bị sau 360 phút không khác nhau. Ở giai đoạn đầu của sục khí, thiết bị hoạt động với tỉ lệ thời gian 3 : 1 có hiệu suất xử lý COD cao và đạt 52,5% sau 90 phút, còn thiết bị hoạt động với tỉ lệ thời gian 2 : 1 đạt 43,5% sau 60 phút. Khi thời gian hoạt động kéo dài thì hiệu quả xử lý của cả hai thiết bị đều tăng lên, nhưng tốc độ phân hủy chất hữu cơ của hai thiết bị cũng giảm dần. Trong thiết bị hoạt động với tỉ lệ thời gian 3 : 1, sau 90 phút hiệu quả đạt 52,5% nhưng sau thời gian 210 và 330 phút chỉ tăng lên tương ứng 26% và 9,8%. Trong thiết bị hoạt động với tỉ lệ thời gian 2 : 1, sau thời gian 60, 150, 240, 330 phút hiệu suất xử lý COD tăng tương ứng là 43,5%, 22,5%, 16,5% và 6,2%.

Bảng 1: Sự thay đổi thành phần nước thải trong điều kiện hiếu khí : thiếu khí là 2 : 1 theo thời gian trong 360 phút

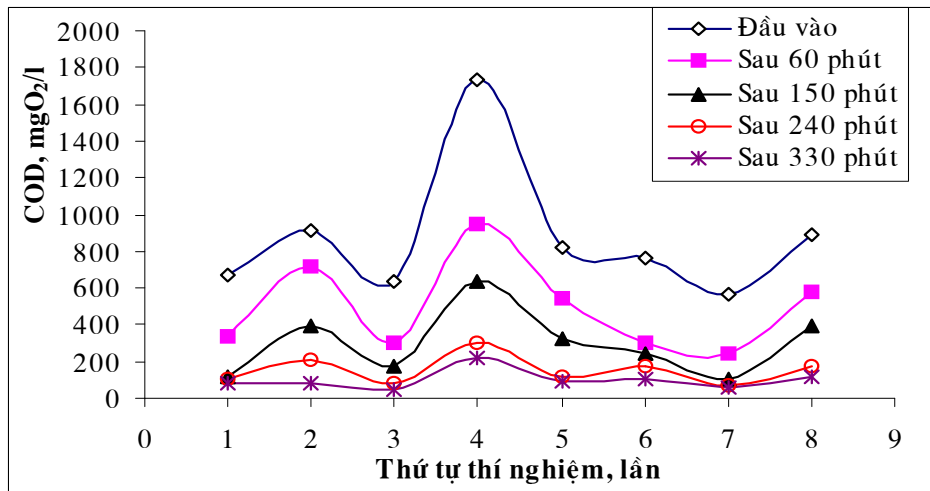
Thông số		pH	Kiềm, mgCaCO <sub>3</sub> /l	COD, mgO <sub>2</sub> /l	N-NH <sub>3</sub> , mgN/l	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , mgN/l	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mgN/l	NKT, mgN/l	Oxi hòa tan, mg/l
Thời gian TN									
Đầu vào	<b>6,87</b> (6,43-7,19)	<b>244</b> (196-360)	<b>876</b> (567-1730)	<b>21,3</b> (9,4-37,5)	-	-	<b>41,7</b> (32,6 -72,3)	-	
60 phút	<b>7,42</b> (7,28-7,63)	<b>254</b> (210-412)	<b>594</b> (240-946)	<b>26,9</b> (17,7-46,9)	<b>0,72</b> (0,21-1,28)	<b>4,58</b> (2,55-7,1)	-	<b>2,24</b> (0,7-3,85)	
90 phút	<b>7,27</b> (7,14-7,39)	<b>257</b> (212-418)	<b>469</b> (222-865)	<b>26,8</b> (18,3-47,7)	<b>0,29</b> (0,08-0,7)	<b>3,26</b> (2,35-4,6)	-	<b>0,16</b> (0,13- 0,2)	
150 phút	<b>7,48</b> (7,33-7,56)	<b>242</b> (200-414)	<b>298</b> (107-639)	<b>25,9</b> (17,0-46,4)	<b>1,46</b> (0,23-2,89)	<b>5,11</b> (2,3-11,6)	-	<b>3,48</b> (1,2-5,3)	
180 phút	<b>7,47</b> (7,29-7,63)	<b>253</b> (204-424)	<b>280</b> (105-574)	<b>25,5</b> (16,3-46,8)	<b>0,32</b> (0,12-0,85)	<b>3,5</b> (1,8-7,2)	-	<b>0,12</b> (0,1-0,14)	
240 phút	<b>7,57</b> (7,39-7,74)	<b>224</b> (160-388)	<b>153</b> (70-295)	<b>20,5</b> (11,3-40,4)	<b>2,33</b> (1,18-4,57)	<b>5,49</b> (2,1-10,2)	-	<b>5,48</b> (3,5-6,3)	
270 phút	<b>7,54</b> (7,36-7,73)	<b>235</b> (168-396)	<b>146</b> (63-284)	<b>20,3</b> (11,7-40,7)	<b>0,89</b> (0,12-3,59)	<b>3,49</b> (1,7-6,8)	-	<b>0,14</b> (0,11-0,19)	
330 phút	<b>7,62</b> (7,54-7,72)	<b>214</b> (162-380)	<b>99</b> (50-218)	<b>15,5</b> (9,2-33,8)	<b>3,04</b> (0,88-6,15)	<b>6,14</b> (2,0-12,4)	<b>21,1</b> (14,4 - 37,8)	<b>5,68</b> (4,9-6,5)	
360 phút	<b>7,63</b> (7,42-7,73)	<b>223</b> (172-370)	<b>93</b> (41-216)	<b>15,4</b> (9,3-34,0)	<b>1,39</b> (0,15-3,7)	<b>3,73</b> (0,8-8,7)	-	<b>0,14</b> (0,1-0,18)	

Bảng 2: Sự thay đổi thành phần nước thải trong điều kiện hiếu khí : thiếu khí là 3 : 1 theo thời gian trong 360 phút

Thông số		pH	Kiềm, mgCaCO <sub>3</sub> /l	COD, mgO <sub>2</sub> /l	N-NH <sub>3</sub> , mgN/l	N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , mgN/l	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , mgN/l	NKT, mgN/l	Oxi hòa tan, mg/l
Thời gian TN									
Đầu vào	<b>6,87</b> (6,43-7,19)	<b>244</b> (196-360)	<b>876</b> (567-1730)	<b>21,3</b> (9,4-37,5)	-	-	<b>41,7</b> (32,6-72,3)	-	
90 phút	<b>7,53</b> (7,37-7,7)	<b>254</b> (218-408)	<b>41</b> (195-781)	<b>27,0</b> (19,7-47,8)	<b>1,25</b> (0,33-1,98)	<b>5,36</b> (2,75-8,7)	-	<b>3,48</b> (0,8-5,3)	
120 phút	<b>7,52</b> (7,28-7,75)	<b>258</b> (214-420)	<b>398</b> (183-751)	<b>27,0</b> (19,1-48,2)	<b>0,24</b> (0,08-0,5)	<b>3,72</b> (2,45-4,8)	-	<b>0,14</b> (0,12-0,18)	
210 phút	<b>7,51</b> (7,37-7,72)	<b>236</b> (198-410)	<b>186</b> (63-318)	<b>23,9</b> (12,2-45,9)	<b>1,74</b> (0,23-2,74)	<b>5,03</b> (2,0-10,6)	-	<b>4,6</b> (2,3-6,2)	
240 phút	<b>7,51</b> (7,29-7,67)	<b>347</b> (192-420)	<b>175</b> (61-308)	<b>23,5</b> (14,4-43,6)	<b>0,52</b> (0,08-1,46)	<b>3,24</b> (1,9-5,8)	-	<b>0,16</b> (0,12-0,2)	
330 phút	<b>7,56</b> (7,42-7,66)	<b>211</b> (156-372)	<b>102</b> (43-202)	<b>15,7</b> (9,2-34,6)	<b>2,61</b> (1,11-4,72)	<b>5,36</b> (2,5-9,8)	<b>20,5</b> (13,6-34,9)	<b>5,29</b> (3,85-6,7)	
360 phút	<b>7,53</b> (7,47-7,66)	<b>217</b> (160-370)	<b>97</b> (34-201)	<b>15,7</b> (9,4-33,9)	<b>1,53</b> (0,08-4,11)	<b>3,56</b> (1,0-7,5)	-	<b>0,15</b> (0,11-0,21)	

Bảng 3: Hiệu quả xử lý COD (%) theo thời gian trong giai đoạn hiếu khí và thiếu khí

Tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 2 : 1		Tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 3 : 1	
Thời gian thí nghiệm	Hiệu suất xử lý COD trung bình, %	Thời gian thí nghiệm	Hiệu suất xử lý COD trung bình, %
60 phút	43,5	90 phút	52,5
90 phút	48,8	120 phút	56,8
150 phút	66,0	210 phút	78,8
180 phút	72,0	240 phút	84,7
240 phút	82,5	330 phút	88,9
270 phút	87,1	360 phút	93,8
330 phút	88,7		
360 phút	94,8		



Hình 1: Sự biến thiên COD của nước thải trong thí nghiệm với tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 2 : 1

Từ số liệu của bảng 1 và 2 cho thấy, trong giai đoạn thiếu khí COD của nước thải cũng giảm. Với thí nghiệm có tỉ lệ thời gian sục khí - khuấy trộn là 2 : 1 thì trong 30 phút ở các pha khuấy khác nhau COD giảm 5,3%, 6,0%, 4,6% và 6,1%, với thí nghiệm có tỉ lệ thời gian sục khí - khuấy trộn là 3 : 1 các giá trị tương ứng là 4,3%, 5,9% và 4,9%. Giai đoạn thiếu khí đóng góp 22% trong thí nghiệm với tỉ lệ 2 : 1 và 15,1% trong thí nghiệm với tỉ lệ 3 : 1 của khoảng 90% hiệu quả loại bỏ COD của cả quá trình.

Phần COD giảm đi trong giai đoạn khuấy

trộn (giai đoạn thiếu khí) chính là phần COD đã tham gia vào phản ứng khử nitrit, nitrat. Trong thí nghiệm với tỉ lệ 2 : 1 hiệu quả xử lý COD cao hơn chút ít so với thí nghiệm kia.

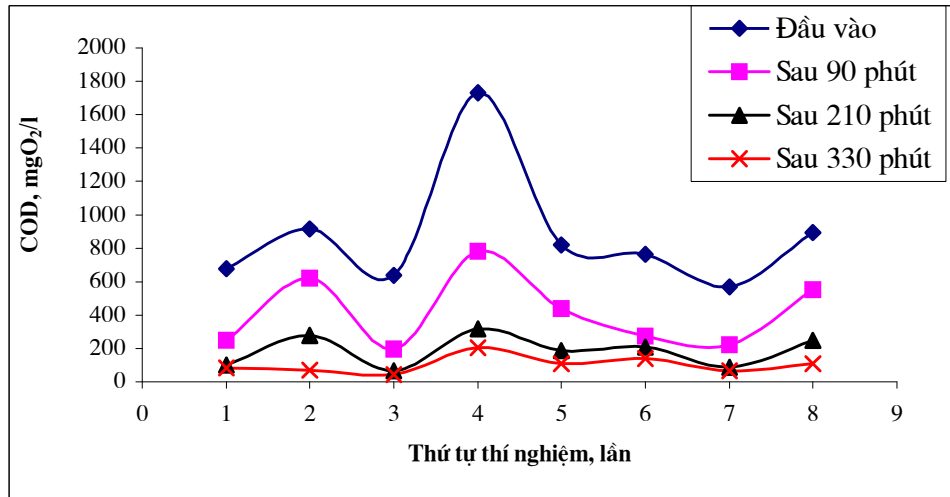
## 2. Hiệu quả xử lý hợp chất nitơ

Mục đích của thí nghiệm sử dụng thiết bị hoạt động gián đoạn để loại bỏ nitơ, dựa vào nguồn cacbon sẵn có trong nước thải. Quá trình loại bỏ nitơ được thực hiện qua hai giai đoạn: sục khí (điều kiện hiếu khí) và khuấy trộn (điều kiện thiếu khí).

Trong điều kiện hiếu khí với đầy đủ oxi hòa

tan, hai chủng vi sinh dị dưỡng (xử lý chất hữu cơ, COD) và vi sinh tự dưỡng (chuyển hóa amoni thành nitrat) cùng tồn tại trong thiết bị. Tỷ lệ giữa hai chủng vi sinh này phụ thuộc nhiều vào tỷ lệ giữa hợp chất hữu cơ với hợp chất chứa nitơ (COD/NKT) [3]. Giai đoạn này, chất hữu cơ và amoni đều được oxi hóa, amoni

chuyển thành nitrit và nitrat. Trong điều kiện thiếu khí, vi sinh khử nitrat (denitrifier) sẽ phát triển và dựa vào nguồn cacbon trong nước thải, chúng chuyển hóa nitrit, nitrat thành khí nitơ. Yếu tố oxi hòa tan có mặt trong nước thải ở giai đoạn này sẽ ức chế khả năng hoạt động của chúng.



Hình 2: Sự biến thiên COD của nước thải trong thí nghiệm với tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 3 : 1

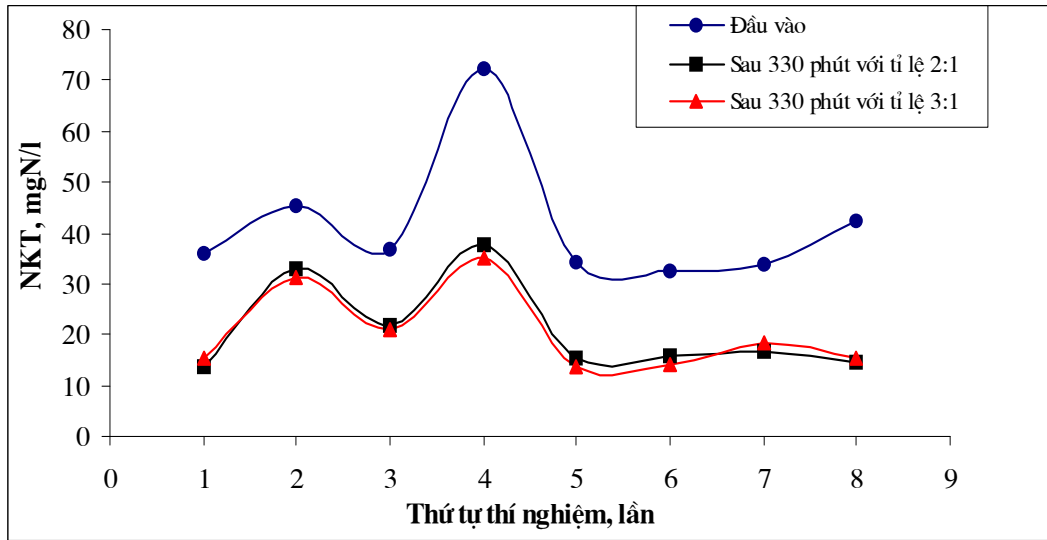
So sánh các giá trị amoni và NKT (tổng nitơ Kjeldahl là nitơ nằm trong các hợp chất hữu cơ và trong amoni) sau 360 phút, cho thấy rằng quá trình chuyển hóa các hợp chất nitơ ở cả hai thiết bị hoạt động gián đoạn là gần tương tự nhau (hình 3). Sau 360 phút thí nghiệm, giá trị amoni ở các thiết bị giảm không nhiều, từ 21,3 xuống 15,5 - 15,7 mgN/l, nhưng hiệu suất loại bỏ NKT đạt tới 50% (giảm từ 41,7 xuống 20,5 - 21,1 mgN/l). Điều này chứng tỏ các hợp chất

chứa nitơ được thủy phân thành amoni, một phần amoni chuyển hóa thành nitrit, nitrat và tham gia vào cấu tạo tế bào vi sinh.

Ở các giai đoạn sục khí, sự hình thành nitrit, nitrat đều có xu hướng tăng lên theo thời gian và theo sự giảm nồng độ chất hữu cơ (bảng 1 và 2). Điều này xảy ra là do sau khi loại bỏ được phần lớn COD, vi sinh vật tự dưỡng oxi hóa amoni có điều kiện phát triển không bị cạnh tranh bởi vi sinh vật dị dưỡng.

Bảng 4: Hiệu suất khử nitrit, nitrat

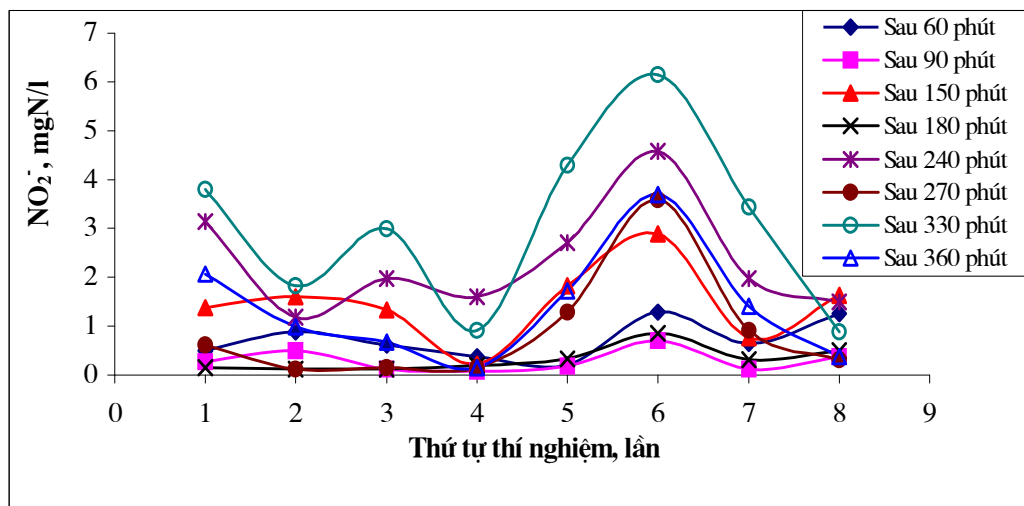
Tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 2 : 1			Tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 3 : 1		
Giai đoạn thiếu khí	Hiệu suất khử trung bình, %		Giai đoạn thiếu khí	Hiệu suất khử trung bình, %	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Pha 1: 30phút	59,7	28,2	Pha 1: 30phút	80,8	35,6
Pha 2: 30phút	78,1	31,5	Pha 2: 30phút	70,1	35,6
Pha 3: 30phút	61,8	36,4	Pha 3: 30phút	41,4	33,8
Pha 4: 30phút	54,3	39,3			



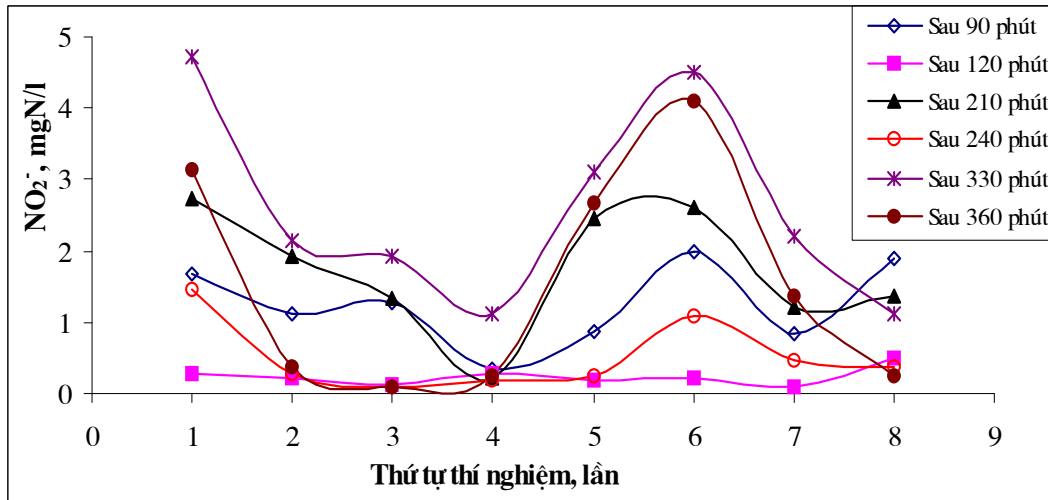
Hình 3: Sự biến thiên NKT của nước thải trong thí nghiệm với tỉ lệ thời gian sục khí : khuấy là 2 : 1 và 3 : 1

Trong giai đoạn thiếu khí, để xảy ra được quá trình khử nitrit và nitrat cần có chất hữu cơ. Từ số liệu bảng 4 cho thấy hiệu suất khử nitrit là tương đối cao và hơn hiệu suất khử nitrat. Trong thời gian 30 phút của chu kỳ thiếu khí, hiệu quả khử nitrit đạt từ 54,3% đến 78,1% ở thí nghiệm với tỉ lệ 2 : 1 và từ 41,4% đến 80,8%

ở thí nghiệm với tỉ lệ 3 : 1 (hình 4 và 5), trong khi hiệu quả khử nitrat chỉ đạt cao nhất là 39,3%. Điều đó chứng tỏ quá trình khử nitrit xảy ra nhanh hơn so với nitrat. Đó là yếu tố có lợi về phương diện vận hành: đỡ tốn oxi cấp cho quá trình oxi hóa nitrit thành nitrat và lượng chất hữu cơ tương ứng.



Hình 4: Sự biến thiên NO<sub>2</sub><sup>-</sup> của nước thải trong thí nghiệm với tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 2 : 1



Hình 5: Sự biến thiên NO<sub>2</sub><sup>-</sup> của nước thải trong thí nghiệm với tỉ lệ thời gian sục khí và khuấy là 3 : 1

#### IV - KẾT LUẬN

Xử lý nước thải thủy sản trong một thiết bị xử lý dựa theo kỹ thuật bùn hoạt tính có áp dụng chế độ sục khí gián đoạn, có thể xử lý được đồng thời các hợp chất cacbon và nitơ trong nước thải.

- Hiệu suất xử lý COD đạt hơn 90% với mật độ vi sinh vật 4g/l, đây đủ oxi hòa tan. Hiệu quả xử lý (hay tốc độ phân hủy) COD giảm dần theo thời gian.

- Một phần chất hữu cơ (COD) đã giảm đi trong giai đoạn khuấy trộn, chính là phần đã tham gia vào phản ứng khử nitrit và nitrat.

- Trong điều kiện hiếu khí (sục khí), sự hình thành nitrit và nitrat có xu hướng tăng lên với sự giảm đi của chất hữu cơ.

- Quá trình khử nitrit và nitrat xảy ra với tốc

độ cao, tốc độ khử nitrit nhanh hơn khử nitrat.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Young-Dae Lee, Ph. D. BNR (Biological Nutrient Removal) Tech.-Concept & Design. Workshop on wastewater treatment. Ha Noi, 28/7/2001.
2. WEF. Biological and chemical systems for nutrient removal, WEF-USA (1998).
3. Metcalf&EDDY. Wastewater engineering, treatment, disposal and reuse, Mc Graw-Hill, Inc. (1991).
4. J. Doyle, S. Watts, D. Solley. Wat. Sci. Tech., Vol. 43, No. 3, P. 315 - 322 (2001).
5. APHA. Standard methods for examination of water and wastewater. 19<sup>th</sup> Edition Washington D. C. (1995).