

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG KẾT HỢP QUÁ TRÌNH HIẾU KHÍ BÁN PHẦN /ANAMMOX ĐỂ XỬ LÝ COD, AMONI TRONG NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN MỦ CAO SU

Phạm Hồng Tuân, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Thị Thủy, Ngô Văn Thanh Huy*

Tóm tắt: Nước thải phát sinh từ ngành công nghiệp chế biến mủ cao su thường có lưu lượng lớn, chứa nhiều thành phần ô nhiễm, hàm lượng COD trong nước thải khá cao (có thể lên đến 15.000mg/l), ngoài ra còn chứa một lượng lớn protein hòa tan, axit formic và Amoni. Các phương pháp xử lý nước thải chế biến mủ cao su hiện nay chủ yếu ứng dụng công nghệ truyền thống, tuy nhiên hiệu quả loại bỏ COD và amoni không cao. Ngoài ra, tiêu tốn nhiều năng lượng để xử lý. Bài báo nghiên cứu ứng dụng kết hợp qu trình hiếu khí bán phần theo sau là quá trình oxy hóa kỵ khí ammonium (Anammox) để xử lý amoni đạt hiệu quả cao đối với nước thải ngành chế biến mủ cao su. Kết quả cho thấy hiệu suất loại bỏ Amoni và COD đạt 83% và 80% theo thứ tự, sau 6 tháng vận hành, với năng lượng tiêu thụ thấp hơn rất nhiều so với các quy trình nitrat hóa và khử nitrat (nitrification và denitrification) truyền thống.

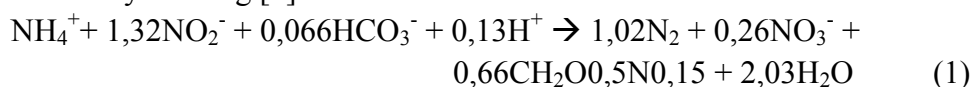
Từ khóa: Nước thải chế biến mủ cao su, Hiếu khí bán phần, Anammox.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

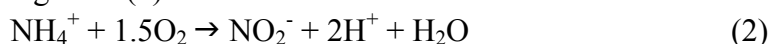
Nitơ là một trong những nguyên tố cơ bản của sự sống và liên quan đến phần lớn hoạt động sản xuất và sinh hoạt của con người. Amoni là một trong những sản phẩm cuối cùng của quá trình phân hủy sinh học các hợp chất nitơ hữu cơ. Việc phát thải các hợp chất của nitơ vào các nguồn nước đem đến nhiều hậu quả xấu đến môi trường và sức khỏe con người. Amoni có thể là chất độc đối với hệ thủy sinh nếu nồng độ lớn hơn 0,03mg/L (Solbe và Shurben, 1989) [1].

Thông thường để xử lý nitơ bằng phương pháp sinh học thường trải qua các giai đoạn nitrat hóa và khử nitrat. Tuy nhiên đối với nước thải giàu nitơ, để nitrat hóa hoàn toàn và khử nitrat với nồng độ nitơ cao đòi hỏi thời gian lưu nước trong hệ thống rất dài (tiêu tốn chi phí năng lượng) và chi phí bổ sung hóa chất, dinh dưỡng cho quá trình là rất lớn. Đây là hạn chế của phương pháp xử lý nitơ truyền thống này.

Quá trình oxy hóa kỵ khí amoni (Anaerobic Ammonium Oxidation) sử dụng vi sinh vật tự dưỡng oxy hóa kỵ khí amoni thành khí nitơ và một phần thành NO_3^- dưới sự hiện diện của nitrit như là chất nhận điện tử mà không phải cung cấp thêm nguồn carbon hữu cơ nào. Hiện nay quá trình Anammox đã được ứng dụng để xử lý nước thải giàu amoni và hứa hẹn sẽ là công nghệ thay thế cho quá trình nitrat hóa/khử nitrat truyền thống [2].



Quá trình nitrit hóa bán phần/Anammox được thực hiện theo 2 bước. Bước thứ nhất, một nửa ammonia sẽ được oxy hóa thành NO_2^- bởi các AOB (quá trình nitrit hóa bán phần) theo phương trình (2) :



Sản phẩm NO_2^- được sinh ra sẽ kết hợp với NH_4^+ còn lại để tạo thành khí nitơ bởi vi khuẩn Anammox (1).

So với các quy trình loại bỏ amoni sinh học thông thường, quá trình Anammox không có nhu cầu bổ sung nguồn carbon bên ngoài, hơn nữa là có lượng sinh khối thấp, điều này dẫn đến lượng bùn sinh ra thấp. Nhu cầu O₂ thấp hơn giúp tiết kiệm chi phí hoạt động của hệ thống, hơn nữa lượng khí thải CO₂ ra môi trường cũng thấp hơn so với các phương pháp thông thường [3].

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nước thải

Nước thải dùng làm thí nghiệm là nước thải sau công đoạn tách mủ cao su của Nhà máy chế biến mủ cao su Công ty 74 – Bình đoàn 15. Tổng hợp số liệu tính chất nước thải đầu vào được mô tả trong bảng 1 dưới đây

Bảng 1. Đặc tính nước thải của nhà máy chế biến mủ cao su 74 – Bình đoàn 15 (sau công đoạn tách mủ).

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	pH		7,5 - 8,5
2	COD	mg/L	300 - 600
3	BOD5	mg/L	200 - 400
4	N-NH ₄	mg/L	150 - 200
5	P tổng	mg/L	20 - 40

Nguồn: Viện Nhiệt đới môi trường 12/2016

2.2. Giá thể

Bên trong bể nitrit hóa và bể Anammox đặt các giá thể là các sợi nylon song song với chiều đứng của bể có diện tích bề mặt riêng khoảng 300 m²/m³.

2.3. Vi sinh vật

Bùn hoạt tính Anammox một phần được cung cấp từ Phòng Vi sinh và Ứng dụng – Viện Sinh học Nhiệt đới, phần còn lại lấy từ vi khuẩn đã được làm giàu từ Viện Nhiệt đới môi trường với hàm lượng VSS là 30g/lít.

2.4. Các thông số vận hành thí nghiệm

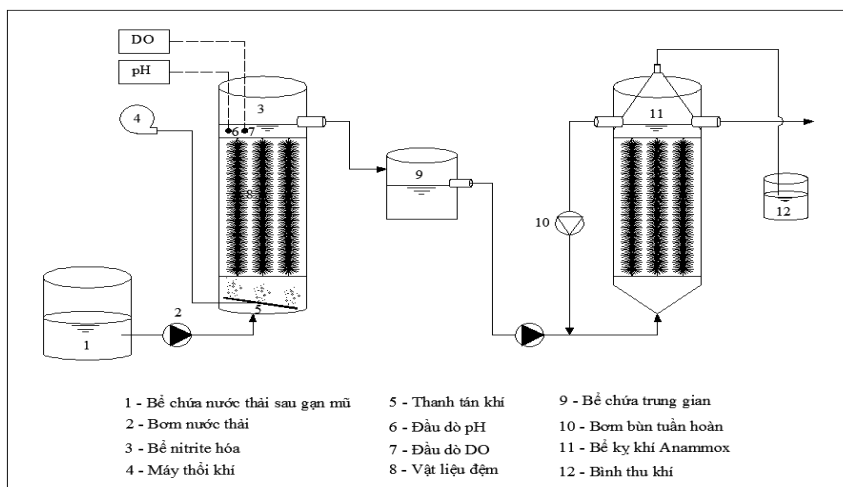
Thí nghiệm được tiến hành theo các thông số vận hành như bảng 2 bên dưới.

Bảng 2. Các thông số vận hành thí nghiệm.

TT	Quá trình Nitrite hóa	Giá trị	Quá trình Anammox	Giá trị
1	Thể tích cột phản ứng (lít)	5	Thể tích cột phản ứng (lít)	5
2	pH	7.0 - 8.5	pH	6.8 - 8.5
3	Nhiệt độ (°C)	25-32	Nhiệt độ (°C)	25 - 32
4	HRT (h)	20 - 24	HRT (h)	20 - 24
5	COD inf (mg/l)	300-600	COD inf (mg/l)	100 - 150
6	N-NH ₄ inf (mg/l)	50 - 200	N-NH ₄ inf (mg/l)	10 - 100
7	DO	1.5 ÷ 2.5		

2.5. Mô hình thí nghiệm

Quy trình của mô hình được thể hiện dưới ở hình 1.



Hình 1. Mô hình nghiên cứu tại phòng thí nghiệm.

2.6. Phương pháp phân tích mẫu

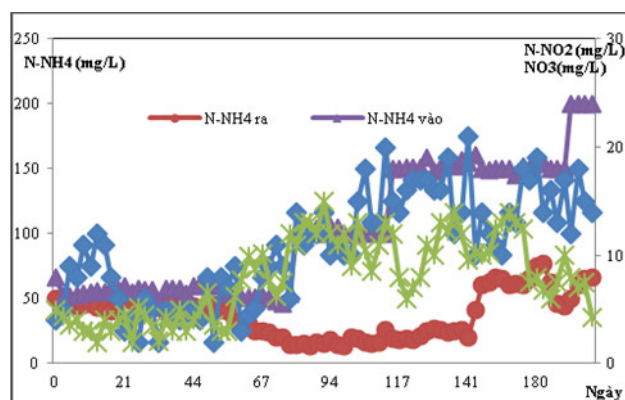
Định kỳ các mẫu nước thải sẽ được lấy khoảng 3 lần/tuần và phân tích các chỉ tiêu: pH, COD, N-NO₂, N-NO₃, N-NH₄ tại phòng Kiểm soát ô nhiễm nước, Viện Nhiệt đới môi trường.

Các chỉ tiêu NO₂, COD được xác định dựa vào phương pháp so màu theo Standard Methods (APHA). Chỉ tiêu N-NH₄ được xác định dựa vào phương pháp phenat sử dụng ortho-phenyl phenol. Độ pH được đo bằng máy đo pH cầm tay (JENCO 6173).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu quả chuyển hóa nitrit của quá trình nitrit hóa bán phần

Thí nghiệm được vận hành với nước thải có nồng độ NH₄⁺ trong khoảng 50 – 200 mg/l, pH = 7,0 – 8,0 (thích hợp cho quá trình nitrit hóa), giá trị COD trong khoảng 300 - 600 mg/l, thời gian lưu nước (HRT) dao động từ 20 – 22h. Nồng độ DO duy trì trong khoảng giá trị DO 1,5 ± 2,5 mg/l. Kết quả chuyển hóa amoni thành nitrit của giai đoạn nitrit hóa thể hiện như hình 2.



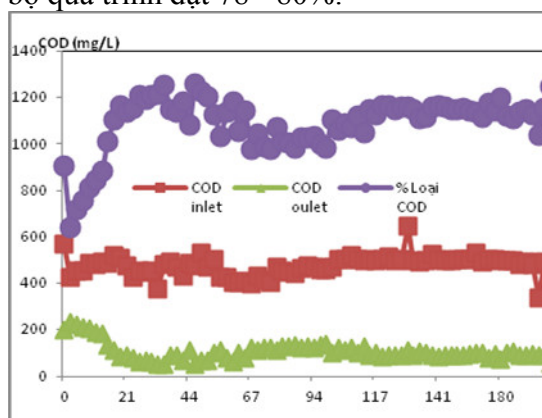
Hình 2. Biến thiên nồng độ NH₄-N vào, NH₄-N ra và NO₂-N, NO₃-N sinh ra từ quá trình nitrit hóa.

Trong 100 ngày đầu tiên, DO của quá trình được duy trì ở nồng độ 1,5 – 2,5 mg/l để tạo điều kiện thuận lợi cho sự thích nghi của vi khuẩn oxy hóa amoni (AOB). Nồng độ N-NH₄ đầu ra sau quá trình nitrit hóa bán phần dao động từ 4 đến 60 mg/l. Bên cạnh đó, nồng độ N-NO₂ tạo thành dao động từ 2 – 23 mg/l. Tỷ lệ nitrit và amoni của giai đoạn này là 0,5:1. Có thể thấy giai đoạn này lượng nitrit tạo thành khá thấp. Nguyên nhân có thể do nhóm vi khuẩn AOB chưa thích nghi với đặc tính nước thải và mật độ chưa cao [3]. Một lượng nitrit chuyển hóa thành nitrat (hình 2) cho thấy sự xuất hiện có nhóm vi khuẩn NOB trong giai đoạn thí nghiệm này. Việc kiểm soát tỷ lệ N-NO₂/N-NH₄ của giai đoạn nitrit hóa đóng vai trò quan trọng đối với hiệu quả xử lý quá trình Anammox. Nhóm vi khuẩn NOB sẽ bị ức chế hoạt động trong điều kiện DO thấp [6]. Việc cấp khí cho bể phản ứng nitrit hóa được điều chỉnh giảm để giảm hàm lượng DO, duy trì ổn định ở nồng độ 1,5-2,5 mg/l trong giai đoạn thí nghiệm tiếp theo.

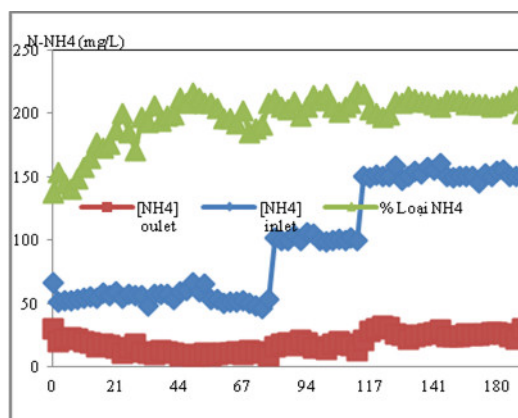
Tại ngày thứ 100 trở đi của mô hình thí nghiệm, hiệu suất chuyển hóa amoni thành nitrit của quá trình nitrit hóa bán phần dao động từ 45 - 55% và đạt ổn định 60 - 64% sau thời gian vận hành khoảng 200 ngày.

3.2. Hiệu quả loại COD của quá trình kết hợp

Quá trình nitrit hóa bán phần kết hợp anammox cho hiệu suất loại bỏ COD tương đối cao (khoảng 80%). Trên thực tế, COD không tham gia vào quá trình chuyển hóa N-NH₄ bởi vi khuẩn *Nitrosomonas*, thậm chí sự tồn tại của COD cao có ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất loại N-NH₄ bởi sự cạnh tranh ưu tiên của nhóm vi khuẩn oxy chất hữu cơ. Tuy nhiên, sau thời gian theo dõi thí nghiệm, kết quả cho thấy hiệu suất loại COD của toàn bộ quá trình tương đối cao, chủ yếu xảy ra tại bể phản ứng nitrit hóa. Trong giai đoạn này, hiệu suất loại COD của quá trình tăng liên tục từ ngày 1 đến ngày 20 và ổn định từ ngày 50 trở đi, hiệu suất của toàn bộ quá trình đạt 78 - 80%.



Hình 3. Biến thiên nồng độ COD vào, ra và hiệu quả loại COD của 2 quá trình kết hợp.



Hình 4. Biến thiên nồng độ N-NH₄ vào, ra và hiệu quả loại NH₄-N của 2 quá trình kết hợp.

Hiệu suất loại COD của quá trình cao nhờ vào sự phát triển mạnh mẽ của chủng vi khuẩn dị dưỡng trong bể phản ứng nitrit hóa. Vì đặc tính của nước thải cao su có hàm lượng chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học cao, COD có thể được sử dụng như một phần cơ chất cho quá trình khử nitrat. Điều này cho thấy khả năng

xử lý COD của quá trình nitrit hóa bán phần/anammox 2 giai đoạn (thực hiện trong 2 bể phản ứng khác nhau) tốt hơn bể phản ứng 1 giai đoạn. Việc giảm COD trong giai đoạn đầu tiên của quá trình nitrit hóa/anammox kết hợp đóng vai trò quan trọng đến hiệu suất của quá trình anammox [5, 7].

3.3. Hiệu quả loại amoni của cả hai quá trình kết hợp

Hình 4 mô tả hiệu suất xử lý N-NH₄ của toàn bộ quá trình thí nghiệm. Trong giai đoạn đầu của thí nghiệm, hiệu suất xử lý N-NH₄ không cao do tỷ lệ N-NO₂/N-NH₄ duy trì không ổn định sau quá trình nitrit hóa. Hiệu suất loại bỏ N-NH₄ của giai đoạn này tương đối thấp, chỉ từ 40-55%, do đó hàm lượng N-NH₄ đầu ra cao, dao động từ 32-46 mg/l.

Hiệu suất xử lý N-NH₄ bắt đầu tăng dần trong 50 ngày tiếp theo và bắt đầu ổn định ở ngày thứ 100, đạt xấp xỉ 82%. Điều này cho thấy vi khuẩn anammox đã thích nghi với môi trường nước thải chế biến mù cao su. Trong giai đoạn cuối cùng của thí nghiệm, hàm lượng N-NH₄ đầu vào tiếp tục được nâng lên từ 150 mg/l đến 200 mg/l. Kết quả cho thấy sự tăng nhẹ hàm lượng đầu ra của N-NH₄ tuy nhiên hiệu suất xử lý N-NH₄ của quá trình vẫn duy trì ổn định ở mức 83% và không tăng thêm ở các ngày tiếp theo, hàm lượng N-NH₄ sau xử lý của mô hình dao động từ 22-24,5 mg/l, đạt mức xả thải cho phép đối với nước thải ngành cao su.

Từ kết quả thí nghiệm có thể thấy rằng hiệu quả xử lý amoni của quá trình anammox không cao, điều này chứng minh rằng: vi khuẩn dị dưỡng cạnh tranh với vi khuẩn tự dưỡng Anammox tồn tại trong bể phản ứng Anammox. Vì vi khuẩn dị dưỡng phát triển nhanh hơn vi khuẩn tự dưỡng Anammox dưới nồng độ chất hữu cơ cao, vi khuẩn dị dưỡng sẽ ức chế vi khuẩn anammox và làm giảm khả năng loại bỏ nitơ (Kartal và cộng sự, 2006; Molinuevo và cộng sự, 2009). Điều này được xem như là hiện tượng “cạnh tranh” [3, 4].

4. KẾT LUẬN

Đặc tính chung của nước thải cao su là hàm lượng chất hữu cơ cao và giàu amoni. Các phương pháp xử lý chủ yếu hiện nay chủ yếu tập trung vào công nghệ sinh học truyền thống và hệ thống các hồ sinh học, nhược điểm của phương pháp này là cần diện tích mặt bằng lớn, tiêu tốn nhiều năng lượng và làm tăng chi phí vận hành.

Theo kết quả từ mô hình thí nghiệm, trong giai đoạn nitrit hóa bán phần, hiệu suất chuyển hóa N-NH₄ thành N-NO₂ được kiểm soát bằng cách điều chỉnh DO ở mức 2,5 mg/l, trong điều kiện này tỷ lệ N-NO₂/N-NH₄ tạo thành là 1.2 ± 0.3 , hiệu suất chuyển hóa N-NH₄ tương ứng 45-55%. Giai đoạn kết hợp với quá trình anammox cho hiệu quả xử lý COD và N-NH₄ của toàn bộ quá trình tương đối cao, lần lượt là 80 và 83%, hiệu suất trên luôn duy trì ổn định sau 120 ngày đầu của quá trình thí nghiệm và nước thải sau xử lý đạt quy chuẩn xả thải cho phép. Kết quả nghiên cứu cho thấy kết hợp quá trình nitrit hóa bán phần/anammox có thể xem xét để xử lý hiệu quả các thành phần ô nhiễm, đặc biệt là COD và N-NH₄ có trong nước thải cao su.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả cảm ơn Viện Khoa học Công nghệ quân sự đã cung cấp kinh phí cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. A. Olav Sliemers, N. Derwort, J. L. Campos Gomez, M. Strous, J. G. Kuenen. *Completely autotrophic nitrogen removal over nitrite in one single reactor*; Water Research, 36, 2475-2482 (2002).
- [2]. Cervantes FJ, De la Rosa D, Gómez J (2001) *Nitrogen removal from wastewater at low C/N ratios with ammonium and acetate as electron donors*, Bioresource Technology 79, 165 -170.
- [3]. Kartal B., Rattray J., Van Niftrik L., Van de Vossenberg J., Schmid M., Webb R.I (2007), *Candidatus "Anammoxoglobus propionicus" a new propionate oxidising species of anaerobic ammonium oxidising bacteria*, Syst. Appl. Microbiol, 30, 39-49.
- [4]. Molinuevo B., García M.C., Karakashev D., Angelidaki I (2009), *Anammox for ammonia removal from pig manure effluents: effect of organic matter content on process performance*, Bioresour. Technol, 100 (7), 2171–2175.
- [5]. Razia Sultana, (2014), *Partial nitrification/anammox process in a moving bed biofilm reactor operated at low temperatures*, Licentiate thesis, TRITA-LWR LIC-2014:05, 33p.
- [6]. Sen Qiao (2007), *Application of novel acrylic resin biomass carrier for partial nitrification-anammox processes*, Kumamoto University-Japan.
- [7]. Strous M.E., Pelletier S., Mangenot T., Rattei A., Lehner M.W., Taylor M (2006), *Deciphering the evolution and metabolism of an Anammox bacterium from a community genome*, Nature (London), 440, 790–794.

ABSTRACT

RESEARCH ON PARTIAL NITRITATION/ANAMMOX PROCESS FOR TREATMENT AMMONIUM FROM WASTEWATER RUBBER PLANT

Wastewater from the rubber latex processing industry is often high in volume, containing high levels of pollutants such as organic pollution, especially nitrogen-enriched nutrient compounds and phosphorus. The methods of treatment for latex processing wastewater mainly use traditional technology, however, the removal efficiency of COD and ammonium is not high. Also, it consumes a lot of energy to process. The paper research on partial nitrification/Anammox for high efficiency ammonium removal from wastewater rubber plant. The results showed that the removal efficiency of Ammonium and COD was 83% and 80% respectively, after 6 months of operation, with the energy consumed for treatment much lower than that of nitrification /denitrification (traditional technology).

Keywords: Rubber wastewater, Ammonium removal, Anammox process.

*Nhận bài ngày 16 tháng 07 năm 2017
Hoàn thiện ngày 06 tháng 09 năm 2017
Chấp nhận đăng ngày 15 tháng 09 năm 2017*

Địa chỉ: Viện Nhiệt đới môi trường (ITE)/ Viện KH-CNQS.
* Email: huynvt2000@yahoo.com.