

Nghiên cứu xử lý chất ô nhiễm hữu cơ và nitơ trong nước thải chế biến thủy sản bằng hệ thống kết hợp bể thiếu khí (ANOXIC) và bể sinh học màng (MBR)

○ LÊ HOÀNG NGHIÊM

Khoa Môi trường Đại học Tài nguyên và Môi trường TP. Hồ Chí Minh

TRẦN NGỌC BẢO LUÂN

Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh

Nước thải chế biến thủy sản có thành phần ô nhiễm chủ yếu là các chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học cao (BOD/COD từ 0,57 đến 0,9) và nồng độ các chất dinh dưỡng nitơ rất cao có thể lên đến trên 100 mg/l. Hiện nay, các hệ thống xử lý nước thải chế biến thủy sản chưa được thiết kế đầy đủ để xử lý loại bỏ thành phần dinh dưỡng nitơ. Do đó, việc nghiên cứu và áp dụng các công nghệ xử lý đồng thời chất hữu cơ và chất dinh dưỡng trong nước thải chế biến thủy sản là rất cần thiết.

Công nghệ sinh học màng (Membrane Bioreactor - MBR) kết hợp với quá trình thiếu khí (Anoxic) quy mô phòng thí nghiệm (lab-scale) được lựa chọn để nghiên cứu đánh giá khả năng xử lý chất hữu cơ (COD) và nitơ trong nước thải chế biến thủy sản. Nghiên cứu này sử dụng nước thải chế biến thủy sản thực tế có nồng độ COD nhỏ hơn 1.500 mg/L, TKN khoảng 109,54mg/L và TP khoảng 10,68mg/L. Bể MBR trong hệ thống thí nghiệm được tiến hành thí nghiệm với 5 tải trọng hữu cơ 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; and 3,0 kgCOD/m³.ngày tương ứng với các thời gian lưu nước (Hydraulic retention times - HRT) là 15,6; 10,4; 7,8; 6,24; và 5,2 giờ. Bên cạnh đó, bể thiếu khí (anoxic) được vận hành với các thời gian lưu nước HRT = 2,0, 1,8, 1,7; 1,2; 1,2 giờ. Kết quả nghiên cứu cho thấy chất lượng nước sau xử lý có nồng độ COD nhỏ hơn 30mg/L và nồng độ TN thấp hơn 11,19mg/L đạt yêu cầu cho phép theo mức A của quy chuẩn QCVN 11: 2008/BTNMT.

1. GIỚI THIỆU

Hiện nay, tại Việt Nam ngành thủy sản là 1 trong những ngành mới nhộn nhịp để phát triển đất nước, tiềm năng tăng trưởng rất cao. Do đó, vấn đề tiêu thụ nước sử dụng cho ngành thủy sản và nước thải thủy sản thải ra là một nhân tố quan trọng cho phát triển và BVMT. Do nguồn tài nguyên nước ngày càng khan hiếm, việc tái sử dụng nước

được quan tâm ứng dụng và vấn đề ô nhiễm môi trường được coi trọng, vì nước thải ngành thủy sản chứa rất nhiều chất ô nhiễm như COD dao động từ 550 – 93.000mg/L [1], Nitơ dao động từ 45.92 - 392mg/L [2]. Công nghệ màng MBR (Membrane Bio-Reactor) và công nghệ Anoxic kết hợp với màng MBR đang được lựa chọn nghiên cứu, ứng dụng để xử lý nhiều loại nước thải như nước thải: Công nghiệp [3], khách sạn, thủy sản, chế biến thực phẩm. Lưu ý điểm của các công nghệ này là i) Màng MBR có thể tách các chất rắn lơ lửng, hạt keo, vi khuẩn và một số virus và các phân tử hữu cơ có kích thước lớn; ii) giảm diện tích đất xây dựng công trình, iii) bể MBR có thể tăng nồng độ bùn vi sinh cao; iv) thời gian lưu bùn dài tạo điều kiện cho vi sinh có tốc độ phát triển thấp có khả năng tăng trưởng và duy trì ổn định hệ thống... Để tài này được thực hiện nhằm đạt mục tiêu chính là đánh giá hiệu quả xử lý COD và khử Nitơ của hệ thống bể Anoxic kết hợp MBR quy mô phòng thí nghiệm (Lab scale) với các tải trọng nồng độ chất ô nhiễm khác nhau của nước thải thủy sản.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nước thải đầu vào là nước thải ở khâu làm và rửa chế biến (bổ đầu, vảy, vay, đuôi...) của các tiểu thương bán cá tại chợ Bà Hạt, Quận 10, TP Hồ Chí Minh với nồng độ COD \leq 1.500mg/L và nồng độ TKN <109 54mg/L.

Bùn hoạt tính sử dụng trong mô hình MBR và mô hình Anoxic là bùn sinh trưởng lơ lửng, được lấy từ bùn hiếu khí của nhà máy xử lý nước thải Tân Bình, với nồng độ bùn khoảng 5,000 – 6,000 mg/L.

Nước thải lấy từ chợ được cho vào thùng chứa nước thải (1) (với nồng độ COD <1,500mg/L). Sau đó, được bơm định lượng (2) (đã được tinh toán lưu lượng trước phù hợp với lượng tải trọng nghiên cứu) bơm vào bể thiếu khí Anoxic (3). Tại bể thiếu khí (đã được đậy kín hạn chế Oxy không khí hoà tan vào nước, giữ cho nồng độ Oxy trong nước luôn dưới 0,6 mgO₂/L), dùng 1 máy bơm chìm (16) đặt dưới đáy bể nhằm khuấy trộn đều bùn trong bể. Lượng bùn trong bể thiếu khí khoảng 4,000 – 5,000 mg/L. Tại bể thiếu khí này xảy ra quá trình khử Nitrat chuyển NO₃⁻ thành N₂.

Sau đó, nước được cho tự chảy qua bể lọc sinh học màng MBR (6) để khử các chất ô nhiễm như COD, BOD, chuyển NH₃ thành NO₂⁻ rồi thành NO₃⁻. Lượng bùn trong bể MBR khoảng trên 8,000 – 10,000mg/L. Bể MBR được lắp đặt 1 hệ thống màng phục vụ cho quá trình khử các chất ô nhiễm bao gồm: Các van điện rửa ngược (8), (9) (nhằm rửa hệ thống màng khi áp suất chuyển màng đạt đến áp suất cho phép đã được định trước), van điện đóng ra (4), (11) hỗ trợ cho bơm nước thải đầu ra (13), đóng hồ đo áp (5) để biết được trở lực của màng MBR (7), máy thổi khí (14) nhằm cung cấp oxy cho vi sinh vật hoạt động, máy bơm tuần hoàn (10) dùng để bơm bùn từ bể MBR về bể Anoxic với lưu lượng tuần hoàn từ 200% - 400%, máy bơm nước thải đầu ra (13) và hệ thống ống van nhựa khác phục vụ cho công tác lấy nước đầu ra đi phân tích.

Mô hình được thực hiện theo các thông số vận hành như bảng 1 và 2, được đặt tại phòng thí nghiệm Khoa

Môi trường – Đại học Bách Khoa, nhiệt độ ngoài trời. Quá trình thí nghiệm được thực hiện các bước như sau:

Bước 1: Tiến hành chạy thích nghi với tải trọng hữu cơ tăng dần là 0.3 - 0.5 kg/m³.ngày với thời gian lưu nước 24 giờ trong thời gian là 7 ngày.

Bể MBR: Nồng độ bùn ban đầu khoảng 8,000 mgMLSS/L, với nồng độ COD khoảng 500 – 800 mgCOD/L, sau đó sục khí liên tục trong 7 ngày đầu tiên. Mỗi ngày cần thay 5 lít nước (trong đó lấy 1L nước xả đổ vào bể Anoxic).

Bể Anoxic: Nồng độ bùn ban đầu khoảng 4,000 mgMLSS/L, với nồng độ COD khoảng 500 – 800 mgCOD/L, sau đó cho bơm chìm khuấy trộn liên tục trong 7 ngày đầu tiên trong điều kiện không có oxy hoà tan. Mỗi ngày cần thay 2 lít nước. Sau 7 ngày, lắp đặt hệ thống cho chạy tuần hoàn khép kín, tức là: Mở bơm bùn tuần hoàn để bơm bùn và nước từ bể MBR qua bể Anoxic. Mở bơm nước thải đầu vào để đưa nước thải từ thùng chứa nước thải đầu vào với nồng độ COD khoảng 500 – 800mg/L. Mở bơm đầu ra để lấy nước phân tích.

Mỗi ngày, cần đo các chỉ tiêu MLSS, pH, COD. DO trong 7 ngày của nước thải dòng vào và dòng ra sau khi qua màng MBR.

Bước 2: Chạy mô hình với các tải trọng hữu cơ (OLR: Organic Loading Rate) tại các mức: 1, 1.5, 2, 2.5, 3 kgCOD/m³.ngày với thời gian lưu nước là từ 5 – 16 giờ. Mỗi tải trọng hữu cơ chạy trong 15 ngày.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Giai đoạn thích nghi OLR = 0.5kgCOD/m³.ngày

Trong 7 ngày liên tục vận hành thích nghi, chỉ châm nước thải vào và hút nước ra, không phân tích. Lúc này, bọt khí N₂ tại bể Anoxic xuất hiện nhiều. Trong

Bảng 1. Các thông số tính toán để chạy mô hình nghiên cứu bể MBR

TT	Tải trọng hữu cơ (kgCOD/m ³ .ngày)	Thể tích V _{bb} (L)	Nồng độ COD (mg/L)	Lưu lượng nước thải đầu vào Q _i (L/ngày)	Thời gian lưu t _{MBR} = (V _{bb} /Q _i)*24 (giờ)
1	0.5	20	650	15	31.2
2	1	20	650	31	15.6
3	1.5	20	650	46	10.4
4	2	20	650	62	7.8
5	2.5	20	650	77	6.24
6	3	20	650	92	5.2

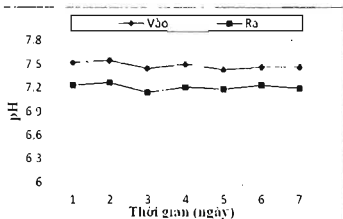
Bảng 2. Các thông số đã tính toán để chạy mô hình nghiên cứu bể Anoxic

TT	Tải trọng hữu cơ OLR (kgCOD/m ³ .ngày)	Thể tích tính toán chạy theo từng tải trọng V _{ai} (L)	Lưu lượng tuần hoàn Q _i (L/giờ)	Tổng lưu lượng (vào + tuần hoàn) Q _{tt} = Q _i + Q _i (L/giờ)	Tỉ lệ tuần hoàn = (Q _{tt} /Q _i)*100 (%)	Thời gian lưu t _{an} V _{ai} /Q _{tt} (giờ)
1	0.5	9.54	2.5	3.14	390	3.0
2	1	9.54	5	4.78	390	2.0
3	1.5	15.84	7	8.92	364	1.8
4	2	15.84	7	9.56	273	1.7
5	2.5	18.36	12	15.21	374	1.2
6	3	18.36	12	15.85	312	1.2

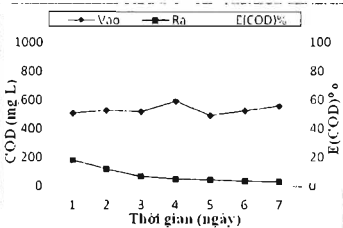
Bảng 3. Các phương pháp phân tích các thông số tại phòng thí nghiệm

Thông số	Phương pháp/Tài liệu sử dụng	Hoà chất/Thiết bị sử dụng
pH	pH meter	pH meter
COD	Standard Methods 5220 B	Định phân
TKN	Standard Methods 4500-N	Chung cất - định phân Macro - Kjeldahl
TP	Standard Methods 4500-P D	UV - visible spectrophotomete
N-NH ₄	Standard Methods 4500-NH3-B.	Hệ thống chung cất Kieldal, máy so màu

thời gian này nhận thấy không có các dấu hiệu như sốc tải, bùn chết nổi lên, cho thấy vi sinh đã thích nghi, pH và biến thiên nồng độ COD được chơ ở *bảng 3.1* và *3.2*.



Hình 3.1. pH ở thí nghiệm thích nghi

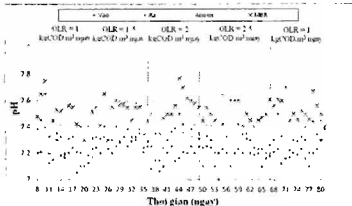


Hình 3.2. Biến thiên COD ở thí nghiệm thích nghi

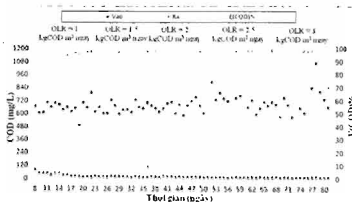
Biểu đồ trên *hình 3.1* cho thấy pH dòng vào và dòng ra lần lượt là 7.45 – 7.55, 7.14 – 7.27, cho thấy pH không chênh lệch nhiều giữa dòng vào và dòng ra và vẫn nằm trong khoảng pH cho phép để cho vi sinh hoạt động. Biểu đồ trên *hình 3.2* thể hiện nồng độ COD dòng vào và dòng ra lần lượt là 490 – 560 mg/L và 180 – 30.6 mg/L, cho thấy ngày thứ 1 đến ngày thứ 4, hiệu suất khử COD chưa cao nhưng càng dần về cuối tải thí hiệu suất đã tăng lên 90%. Chứng tỏ rằng vi sinh vật đã thích nghi và hoạt động tốt.

3.2. pH ở 5 thí nghiệm

Nhìn vào đồ thị *hình 3.3* cho thấy, pH dòng vào luôn cho nằm trong khoảng từ 7.1 - 7.5 pH bể Anoxic từ 7.1 – 7.65, pH bể MBR từ 7.2 – 7.9, pH dòng ra từ 7 – 7.65. Nhìn chung pH dòng ra có sự dao động nhưng vẫn bảo đảm chỉ vi sinh vật phát triển ổn định và đạt QCVN 11:2008/BTNMT cột A, với pH = 6 - 9.



Hình 3.3. pH ở 5 thí nghiệm
3.3. Biến thiên COD ở 5 thí nghiệm



Hình 3.4. COD ở 5 thí nghiệm

Quan sát biểu đồ *hình 3.4*, ta có thể thấy được mặc dù nồng độ COD dòng vào của các tải có sự dao động lớn nhưng nồng độ dòng ra và hiệu quả xử lý trung bình của OLR = 1, 1.5, 2, 2.5, 3 kgCOD/m³.ngày lần lượt là 34.09, 15.25, 16, 10.72, 10.64 mg/L và 94.76, 97.63, 97.67, 98.48, 98.46%. Đối với OLR= 1, từ ngày thứ 8 đến ngày thứ 14, nồng độ COD dòng ra vẫn còn cao vì vi sinh và mới thích nghi với tải này, nhưng các ngày cuối tải

nồng độ COD đã giảm rõ rệt và ổn định hơn. Các tải OLR= 2.5 và 3, nồng độ COD dòng vào có sự dao động lớn nhưng dòng ra vẫn ổn định và có sự tăng dần về hiệu quả xử lý ở các thí nghiệm và nồng độ COD dòng ra đạt QCVN 11: 2008/BTNMT, loại A - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp chế biến thủy sản.

3.4. Biến thiên TKN ở 5 thí nghiệm

Thí nghiệm cho thấy nồng độ TKN dòng vào có sự dao động lớn giữa các tải, đối với tải OLR = 1, 1.5 và 2 nồng độ TKN dao động trong khoảng 38 – 78 mg/L, OLR = 2.5, nồng độ TKN thấp từ 20 – 48mg/L. OLR = 3 thì nồng độ TKN có tăng lên ở mức dao động 45 – 107mg/L, điều này cho thấy mức độ dao động Nitơ của nước thải thủy sản cao không đều giữa các ngày. Dù như thế, nồng độ TKN dòng ra ở các tải chỉ dao động <10mg/L và ổn định giữa các tải. Điều đó cho thấy, hệ thống đã xử lý N-NH₄⁺ có trong nước thải tốt.

3.5. Biến thiên N-NO₃⁻ ở 5 thí nghiệm

Nghiên cứu cho thấy nồng độ N-NO₃⁻ dòng vào ở các tải rất nhỏ <1mg/L không đáng kể. Đối với OLR = 1, nồng độ N-NO₃⁻ ở Anoxic và dòng ra từ ngày 8 đến ngày 14 có sự dao động lớn, không ổn định vì vi sinh vừa mới thích nghi chưa hoạt động tốt, các ngày gần cuối tải nồng độ N-NO₃⁻ đã có dấu hiệu giảm đối với dòng ra, đặc biệt là bể Anoxic N-NO₃⁻ giảm đáng kể so với những ngày đầu, chứng tỏ vi sinh khử N-NO₃⁻ đã hoạt động tốt và ổn định cho đến tải OLR = 1.5. Đến tải OLR, do có sự cố về mô hình nên vi sinh hoạt động kém đi, do đó nồng độ N-NO₃⁻ dòng ra có sự biến động lớn và nồng độ N-NO₃⁻ rất cao so với các tải đầu, nhưng nồng độ N-NO₃⁻ bể Anoxic vẫn thấp và xấp xỉ các tải đầu. OLR=2.5 và 3, do vi sinh đã phục hồi và hoạt động tốt nên nồng độ N-NO₃⁻ ở bể Anoxic và dòng ra thấp và ổn định từ ngày 50 đến ngày cuối thí nghiệm. Điều đó cho thấy, quá trình khử N-NO₃⁻ ở bể Anoxic diễn ra tốt và ổn định.

Nồng độ N-NO₃⁻ và N-NO₂⁻ dòng vào ở các tải rất nhỏ không đáng kể, do vậy diễn biến nồng độ TN (đồ thị hình 3.7) ở các tải cũng giống như diễn biến nồng độ dòng vào TKN. Ở 3 tải đầu, nồng độ TN dòng vào lượng đổi cao và ổn định. Ở OLR=2.5, vì có sự biến động nước thải dòng vào nên nồng độ TN thấp nhưng sau đó tăng dần và dao nhậy vào những ngày cuối tải OLR = 3. Dù có sự dao động TN lớn giữa các tải, nồng độ TN dòng ra ở các tải luôn luôn <30mg/L và đạt QCVN 11: 2008/BTNMT, loại A - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp chế biến thủy sản.

Nhìn vào biểu đồ hình 3.8, ở thí nghiệm với OLR = 1 và 1.5 kgCOD/m³.ngày, TMP trong khoảng 0.5 – 1.2 và 1.8 – 3.5 kPa, vi thông lượng qua 2 tải này thấp là 3.08 và 4.56L/m².h đồng thời MLSS ở tải OLR = 1 và 1.5 trong khoảng 8,200 – 9,200 và 9,500 – 10,500mg/L, tốc độ bẩn màng trung bình ngày của 2 tải thí nghiệm là 0.015 và 0.041kPa/ngày và ổn định, hệ số góc đặc

trung cho quá trình bẩn màng là 0.0798 và 0.1951, do đó tốc độ bẩn màng diễn ra chậm. Với OLR = 2 kgCOD/m³.ngày, hệ số góc đặc trung cho bẩn màng đã tăng lên rõ so với 2 tải trước đó là 0.6144 và TMP nằm trong khoảng 5.32 – 11.97kPa, điều này cho thấy sự bẩn màng đã diễn ra nhưng chưa cao và tốc độ bẩn màng trung bình ngày 0.1277kPa/ngày và có dấu hiệu không ổn định, do thông lượng qua màng đã tăng lên 6.15L/m².h và MLSS dao động là 9,000 – 10,500mg/L. Với OLR = 2.5 và 3 kgCOD/m³.ngày, hệ số góc cho quá trình bẩn màng gần như ngang nhau là 0.9437 và 0.9753, rất cao so với các tải đầu, mặt khác tốc độ bẩn màng trung bình ngày của 2 tải thí nghiệm là 0.1478 và 0.2177kPa/ngày và không ổn định, tuy rằng MLSS 2 tải này được giữ ổn định dao động trong khoảng 10,000 – 500mg/L, do thông lượng chuyển màng qua 2 tải này tăng lên là 7.64 và 9.13 L/m².h làm cho TMP qua 2 tải này tăng lên là 20.08 và 33.05kPa, đây là giai đoạn bẩn màng nhanh nhưng khi kết thúc tải OLR = 3 thì TMP chưa đạt 40kPa để diễn ra quá trình rửa ngược màng.

4. KẾT LUẬN

Với hệ sinh học màng MBR kết hợp với bể Anoxic đã cho thấy khả năng khử Nitơ và COD của nước thải thủy sản đạt hiệu quả cao. Đối với chỉ tiêu COD, nồng độ dòng ra trung bình và hiệu suất xử lý của OLR = 1, 1.5, 2, 2.5, 3 kgCOD/m³.ngày lần lượt là 34.09, 15.25, 16, 10.72, 10.64 mg/L và 94.76, 97.63, 97.67, 98.48, 98.46%, với nồng độ TN dòng ra và hiệu suất xử lý lần lượt là 11.19, 10.4, 10.63, 5.68, 5.76 mg/L và 82.08, 81.08, 79.19, 83.58, 91.73%. Chỉ tiêu SS và độ đục trong nước thải dòng ra sau khi qua bể sinh học màng gần bằng không, Coliform dòng ra dao động trong khoảng 43 – 520 MPN/100ml, đạt QCVN 11: 2008/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp chế biến thủy sản, cột A. Qua đó cho thấy sự kết hợp hệ sinh học này rất phù hợp với khả năng khử các chất ô nhiễm hữu cơ và chất dinh dưỡng nitơ có trong nước thải thủy sản

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Nguyễn Văn Phước. *Giào trình xử lý nước thải sinh hoạt và công nghiệp bằng phương pháp sinh học*. Nhà xuất bản Xây dựng, 2005.
- [2] Lê Thị Cẩm Chi. *Nghiên cứu ứng dụng bể kỹ khí dòng chảy ngược với chất mang hạt PVA – GEL xử lý nước thải thủy sản*. Luận văn Thạc sĩ, Đại học Bách khoa TP. HCM, 2011
- [3] Phan Bá Bình, Trà Văn Tung, Bùi Xuân Thành, Nguyễn Phước Dân. *Đánh giá hiệu quả xử lý của mô hình sinh học màng khí năng (Airlift Membrain Bioreactor) và hệ thống bùn hoạt tính xử lý nước thải khu công nghiệp*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ. 49, 5C (2011), 28-56. ■