

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ NƯỚC THẢI LƯỢNG CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ CAO TRONG BỂ UASB CỦA BÙN HẠT ĐƯỢC ĐIỀU CHẾ TỪ HỖN HỢP CHITOSAN VỚI BÙN KỶ KHÍ

Hoàng Thị Tuyết Nhung

Nguyễn Văn Sức

TÓM TẮT

Bùn hạt kỵ khí được điều chế từ hỗn hợp chitosan – lignosulfonate với bùn kỵ khí trong điều kiện phòng thí nghiệm. Sau khi xử lý nước thải chăn nuôi heo bằng bể phản ứng UASB sử dụng bùn hạt điều chế được, kết quả nhận được chứng tỏ các hệ số đặc trưng trong quá trình UASB như là độ kiềm, axit béo bay hơi (VFA) rất ổn định mặc dù lượng chất hữu cơ của nước thải thay đổi rất lớn (từ 1.5 kg COD/m³ – 10 kg COD/m³ nước thải) trong thời gian xử lý. Hiệu quả khử COD trong nước thải đạt trên 85%.

ABSTRACT

Anaerobic sludge granular was prepared from the mixture of chitosan with anaerobic sludge in laboratory conditions. After treatment the piggery wastewater by UASB reactor using prepared sludge granular, the results shown that the characteristic factors in UASB process such as alkali, volatile fatty acid (VFA) are very stable although organic loading rate was changed (from 1.5kgCOD/m³ to 10 kg COD/m³ of wastewater) in the treatment time. COD reducing efficient in wastewater was attained more than 85 %.

I. MỞ ĐẦU

Chăn nuôi heo là một nghề khá phát triển ở Việt nam. Do nhu cầu thực phẩm tăng cao, trong những năm gần đây một số trang trại chăn nuôi heo được thành lập và chủ yếu tập trung ở các vùng ngoại thành của các đô thị lớn. Song song với quy mô chăn nuôi mở rộng, một lượng nước thải khổng lồ chứa chất ô nhiễm hữu cơ cao không được xử lý đổ ra kênh rạch làm ô nhiễm môi trường nước và không khí.

Để xử lý chất thải có lượng chất ô nhiễm hữu cơ cao, phương pháp xử lý chảy qua lớp bùn hạt kỵ khí (UASB) được nghiên cứu và áp dụng [2,3,4,6]. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý nước thải bằng phương pháp UASB luôn phụ thuộc vào khả năng tạo bùn hạt vi sinh vật. Sự tập trung lượng lớn vi sinh vật dưới dạng hạt làm cho khả năng tiếp xúc giữa nước thải và vi sinh vật tăng lên. Mặt khác, tỷ trọng của bùn hạt khá lớn nên ít bị rửa trôi theo dòng ra của hệ thống xử lý. Để tạo được bùn hạt trong bể UASB cần phải kiểm soát hết sức nghiêm ngặt các thông số của quá trình xử lý như lượng chất hữu cơ của nước thải (OLR), thời gian lưu nước (HRT), độ kiềm, pH, nồng độ axit béo bay hơi-VFA [7,12]. Thông thường, khi bắt đầu vận hành một bể phản ứng UASB mới, một lượng bùn kỵ khí lấy từ các bể UASB cũ được sử dụng để làm nguồn tạo bùn. Sau một thời gian thích nghi thường từ 2-4 tháng bể UASB với lượng bùn kỵ khí có sẵn mới thích nghi để hoạt động ổn định. Tuy nhiên, bùn hạt trong giai đoạn này vẫn chưa thể hình thành và rất dễ bị rửa trôi theo dòng ra trong điều kiện thủy lực của dòng chảy nước thải trong bể UASB [9,11,12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20].

Việc tạo bùn kỵ khí dạng hạt có thể thực hiện được nếu sử dụng một môi trường thích hợp vi sinh vừa có thể bám dính và phát triển. Chitosan, một polymer sinh học được trích ly từ chitin, một hợp chất rất giàu trong vỏ của các loại giáp xác đã được nghiên cứu sử dụng để làm chất cố định enzyme [5,8,10]. Trong công trình này, chúng tôi đã điều chế hạt bùn kỵ khí bằng cách sử dụng hỗn hợp chitosan và bùn kỵ khí được lấy từ các bể xử lý kỵ khí trước đó, với mục đích để nâng cao tính hiệu quả xử lý nước thải có lượng chất hữu cơ cao.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Thu thập và phân tích thành phần nước thải

Nước thải chăn nuôi heo được lấy từ làng chăn nuôi heo phường Tân Phú, Quận 9, Tp.HCM Phương pháp thu gom nước thải theo tiêu chuẩn Việt nam: TCVN 4556-88, TCVN 6663-13: 2000). Các chỉ tiêu trong nước thải được phân tích tại Phòng thí nghiệm Công nghệ Môi trường, trường đại học Sư phạm kỹ thuật TP.HCM theo phương pháp chuẩn của Việt nam:TCVN 6625: 2000, TCVN 6624 – 2: 2000, TCVN 6636 –1: 2000, TCVN 4566 – 88. Thành phần axit béo bay hơi VFA được phân tích theo phương pháp chuẩn độ [7]. Kết quả các thành phần của nước thải thu được được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1: Các thành phần trong nước thải chăn nuôi heo

STT	Thông số	Đầu vào
1	Nhiệt độ	31-33°C
2	pH	7-7.2
3	Độ đục	280 - 318 Ntu
4	DO	0 – 0.2 mg/l
5	COD	2850 – 3040 mg/l
6	BOD	1430 – 1750 mg/l
7	SS	2.35 – 3.07 g/l
8	VSS	5.65 – 6.05 g/l
9	Độ kiềm	638 – 975 mg/l
10	TKN	52.7 – 75.3 mg/l
11	N-NH ₄ ⁺	27 – 60 mg/l
12	Tổng P	26.5 – 31.3 mg/l
13	VFA	50 – 175 mg/l

2. Điều chế hạt bùn kỵ khí cố định bởi chitosan/lignosulfonate

Dung dịch gel chitosan: hòa tan với tỷ lệ 3g chitosan (độ deacetyl 70-75%+ 2.5ml axit acetic 10% + 50ml nước cất. Trộn đều hỗn hợp cho đến khi dạng gel trong suốt của chitosan tạo thành. Đây là dung dịch dự trữ để tạo hạt chitosan.

Dung dịch lignosulfonate: pha dung dịch lignosulfonate 15-20% (pH=7.5-8).

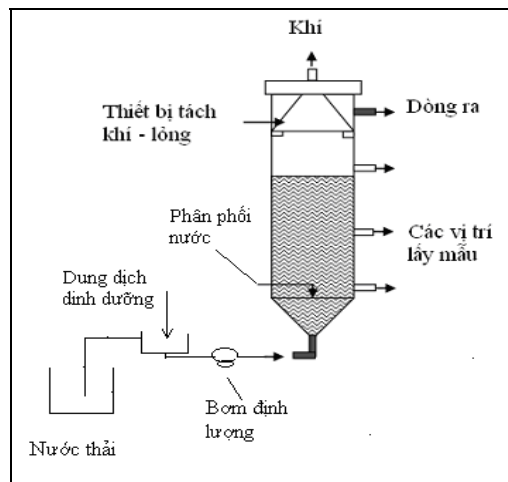
Điều chế bùn hạt: Bùn hạt (chitosan – bùn kỵ khí) được điều chế theo phương pháp của [12] với nhiều tỷ lệ chitosan và bùn kỵ khí (theo trọng lượng) khác nhau. Trong mỗi một mẻ thí nghiệm, lượng bùn thích hợp được cho vào bình nén áp lực. Điều chỉnh áp suất để bùn kỵ khí chảy ra khỏi bình theo từng giọt vào bể chứa dung dịch lignosulfonate. Bùn hạt kết rắn lại thành dạng cầu nhỏ kích thước khoảng 2 - 4 mm. Khuấy nhẹ hỗn hợp trong 3 giờ. Rửa sạch

bùn tạo được bằng nước cất vài lần. Cho bùn hạt vào bình kỵ khí và bổ sung hỗn hợp chất dinh dưỡng và nước cất để vi sinh vật trong bùn hoạt động.

Sau khi tạo được các hạt bùn, tiến hành cho các mẫu bùn thích nghi với nước thải chăn nuôi heo ở nồng độ COD thấp. Khảo sát khả năng khử COD của các mẫu bùn. Chọn mẫu bùn tốt nhất tiến hành làm bùn hạt để phục vụ cho mô hình nghiên cứu tiếp theo.

3. Bể phản ứng UASB

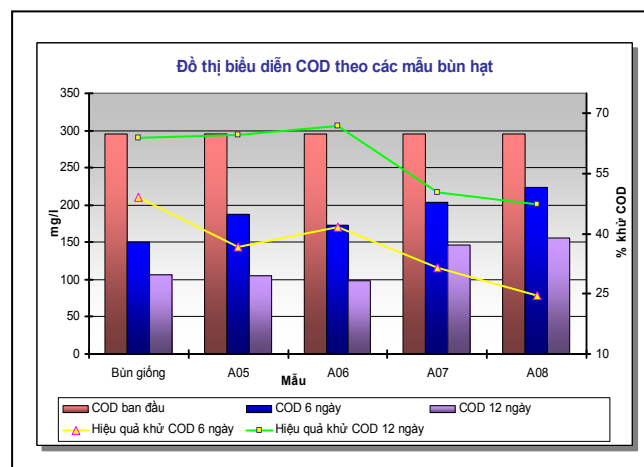
Bể phản ứng UASB (Hình 1) quy mô phòng thí nghiệm chế tạo bằng kính thủy tinh có kích thước 130mm x 130mm x 1200mm với một số vị trí lấy mẫu dọc theo thành bể. Thể tích làm việc của UASB bằng 15 lít. Không gian thu khí ở phía trên rãnh thu nước có thể tích bằng 1,5 dm³. Một bơm định lượng cung cấp nước thải vào bể.



Hình 1. Bể phản ứng UASB

4. Quy trình thí nghiệm

Tất cả các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện ổn định của bể UASB. Sau khi giai đoạn thích nghi nước thải được đưa vào bể bằng bơm định lượng. Thời gian lưu nước được điều chỉnh trong các khoảng thời gian: 48h, 16h, 10h, 7.2h. Sau giai đoạn thích nghi 26 ngày, hàng ngày thu mẫu nước từ các vị trí lấy mẫu để phân tích các chỉ số pH, độ kiềm, VFA, COD, BOD, TSS, VSS trong nước thải đầu ra.



Hình 2. Phần trăm khử COD của cc mẫu bùn hạt

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Giai đoạn tạo hạt bùn

Các mẫu bùn tạo với các tỷ lệ khác nhau được cho vào nước thải có nồng độ COD 296mg/l trong 12 ngày được kết quả như hình 3. Sau 6 ngày các mẫu bùn hạt khử tới 41.6% COD. Do bùn hạt tạo trong thời gian đầu vi sinh vật bên trong hạt chưa phát triển mạnh, chưa tiếp xúc với sinh khối. Tuy nhiên, sau 12 ngày lượng COD bị khử đã đạt đến 51%. Lúc này, vi sinh vật bên trong bùn hạt đã phát triển mạnh, bám với nhau tạo thành mối quan hệ hỗ trợ cho nhau trong quá trình phân hủy kỵ khí. Mẫu A06 (tỷ lệ bùn kỵ khí: chitosan gel là 2:1) được chọn.

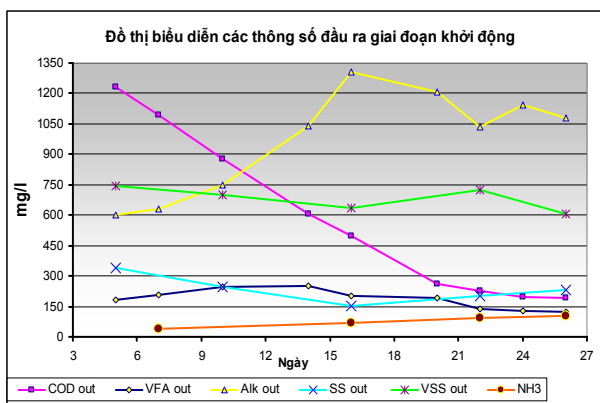
2. Giai đoạn khởi động bể UASB

Đây là giai đoạn rất quan trọng của bùn hạt vì vi khuẩn kỵ khí trong bùn hạt phải làm quen với môi trường nước thải có lượng chất hữu cơ lớn, thậm chí với các vi sinh vật ngoại vi. Ở giai đoạn này, COD giảm nhanh trong 3 tuần đầu và đạt hiệu quả ổn định trên 90% từ sau ngày 21. Điều này cho thấy bể UASB khởi động ở lượng 1.5 kgCOD/m³/ngày thích nghi nhanh và đạt hiệu quả rất cao. Khác với bể UASB hoạt động thông thường, UASB sử dụng bùn hạt ngay từ giai đoạn khởi động có hàm lượng SS và VSS trôi ra khỏi bể rất nhỏ và tương đối ổn định trong suốt thời gian khởi động. SS đầu ra giảm từ 338.9 mg/l xuống 231.3 mg/l. VSS đầu ra giảm từ 744.9 mg/l xuống 607.4 mg/l. VFA trong 10 ngày đầu khởi động tăng từ từ đến 253.5 mg/l sau đó giảm xuống đến 122.5 mg/l ở ngày 26. Lúc này, pH đầu ra cũng đạt mức ổn định trên 7.2 thích hợp cho vi khuẩn metan hoạt động (hình 3 và hình 4).

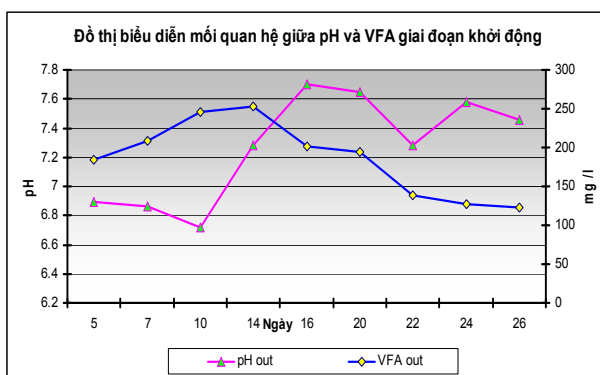
Nitơ ammonia cũng là một trong những thông số đánh giá khả năng hoạt động hiệu quả của quá trình phân hủy kỵ khí. Vi sinh vật kỵ khí phân hủy hợp chất N hữu cơ tạo thành nitơ ammonia N-NH₄ (gồm NH₄⁺ và NH₃). Các kết quả trong hình 5 cho thấy N-NH₄ trong giai đoạn khởi động có sự gia tăng N-ammonia đáng kể. Sau 20 ngày, lượng N-NH₄ trong bể tăng trên 70%. Đến cuối giai đoạn khởi động, lượng N-NH₄ sinh ra đạt trên 100 mg/l.

3. Giai đoạn vận hành mô hình

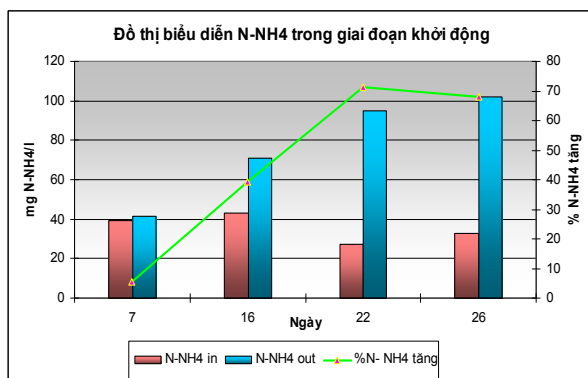
Trong giai đoạn này, chúng tôi chỉ quan tâm đến một số chỉ tiêu mang tính chất đặc trưng nhất cho quá trình xử lý kỵ khí UASB. Đó là độ kiềm và các axit béo



Hình 3. Các thông số đầu ra mô hình UASB trong giai đoạn khởi động



Hình 4. Mối quan hệ giữa pH và VFA trong giai đoạn khởi động



Hình 5. NH₄⁺ trong giai đoạn khởi động

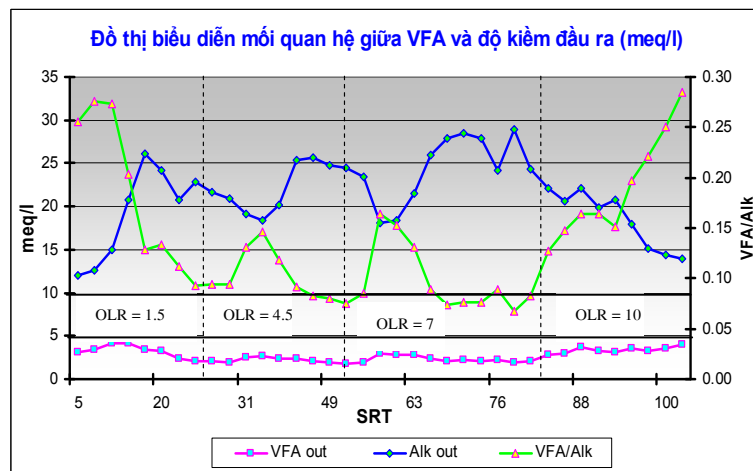
bay hơi (VFA). Tính ổn định hoạt động và hiệu quả xử lý nước thải của bể UASB thể hiện qua tỷ lệ VFA/TA (acid bay hơi/tổng kiềm)

3.1. Độ kiềm

Độ kiềm của nước thải đầu vào dao động trong khoảng 638 – 975 mg/l. Trong khi đó, nước thải đầu ra có độ kiềm tăng cao hơn rất nhiều, dao động từ 600 – 1445 mg/l. Ở giai đoạn khởi động, độ kiềm tăng rất nhanh từ 600 mg/l lên đến 1260 mg/l ở ngày thứ 20. Cuối giai đoạn khởi động, độ kiềm giảm và giữ mức ổn định khoảng 1000-1100 mg/l.

3.2. Axit béo bay hơi, VFA

Trong suốt thời kỳ vận hành, lượng ban đầu là 1.5 kgCOD/m³/ngày và thời gian lưu nước 48h, như đã phân tích ở phần giai đoạn khởi động, VFA tăng nhanh trong những ngày đầu sau đó giảm và giữ mức ổn định là khoảng 120 mg/l. Sau khi đạt ổn định, lượng tăng dần từ 1.5, 4.5, 7.0 và 10 kg COD/m³ bằng cách giảm thời gian lưu nước xuống 48, 16, 10 và 7.2 h. Kết quả cho thấy VFA tăng cùng với lượng (hình 6).

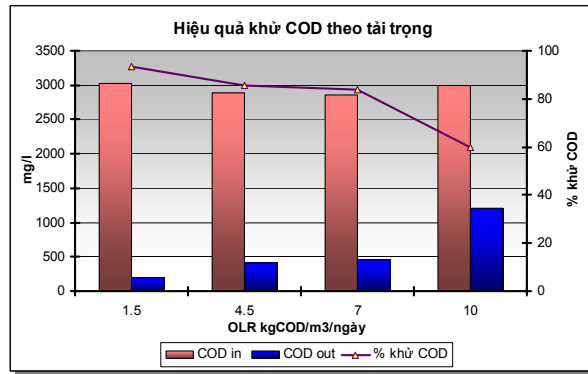


Hình 6. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ VFA và độ kiềm

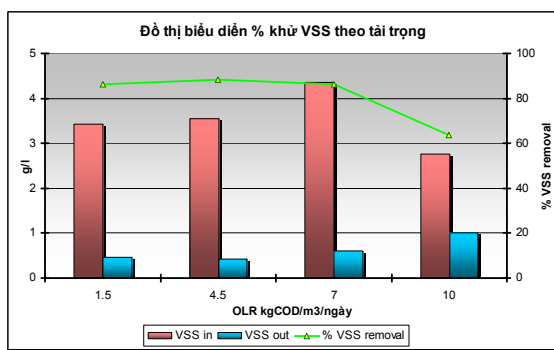
Trong giai đoạn khởi động, tỷ lệ VFA/TA tương đối cao trên 0.25. Điều này cho thấy bể đang trong tình trạng chủ yếu diễn ra quá trình acid hóa mà không thực hiện được quá trình metan hóa. Chính vì thế, VFA trong bể tăng cao còn độ kiềm thì tăng chậm hơn, theo VFA. Khi SRT=14, VFA/TA giảm xuống còn 0.2 cho thấy bể đang dần dần thích nghi. SRT = 16, VFA/TA chỉ còn 0.128 cho thấy bể đã bắt đầu hoạt động ổn định. Điều này cũng biểu hiện qua khả năng khử COD đạt 83%. Trong giai đoạn hoạt động ổn định, lượng 4.5, 7 kgCOD/m³/ngày, tỷ lệ VFA/TA dao động trong khoảng 0.067 – 0.163 phù hợp với điều kiện hoạt động hiệu quả của bể.

3.3. Hiệu quả khử COD

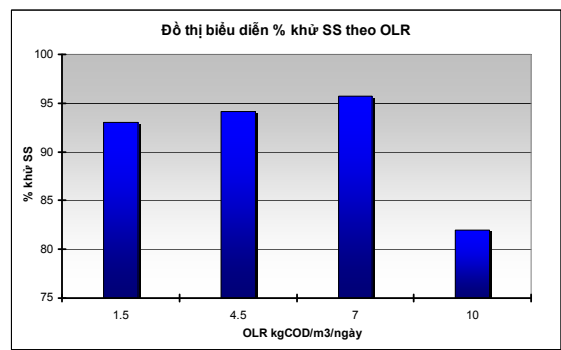
Lượng COD trong nước thải bị khử phụ thuộc vào lượng chất hữu cơ của nước thải. Ở lượng 4.5 kgCOD/m³/ngày, COD từ 192 mg/l tăng lên 637 mg/l (khử COD giảm từ 93.6% xuống còn 78.37%). Sau đó, hiệu quả xử lý tăng dần, đến ngày 43 thì đạt 88.94%, thấp hơn lượng 1.5 kgCOD/m³/ngày. Sau đó ổn định dần ở mức 85% ở ngày thứ 52. Lượng 7 kgCOD/m³/ngày, COD tăng từ 412 mg/l đến 794 mg/l (ngày thứ 63), hiệu quả giảm từ 85.74% xuống còn 73.82%. Sau đó, hiệu quả COD tăng dần đến cuối giai đoạn giữ mức ổn định 84% (thấp hơn lượng 1.5 và 4.5 kgCOD/m³/ngày).



Hình 7. Phần trăm khử COD theo lượng



Hình 8. Phần trăm khử VSS theo lượng



Hình 9. Phần trăm loại bỏ SS theo lượng

IV. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã tạo ra được lượng bùn hạt chitosan – bùn kỵ khí. Trong đó, dung dịch lignosulfonate đóng vai trò khâu mạch đối với mạng lưới phân tử chitosan. Hạt bùn tạo thành có độ bền và tăng khả năng phát triển của vi sinh vật. Trong điều kiện làm việc ổn định, thời gian thích nghi của bùn hạt rất ngắn so với bùn kỵ khí không tạo hạt là 12 ngày. Thời gian khởi động của của bùn hạt trong bể UASB đạt 26 ngày. Vi sinh vật trong bùn hạt chịu được sốc khi nước thải có lượng cao từ 1.5 kg COD/m³ nước thải đến 4.5 kg BOD/ m³ nước thải. Hiệu suất khử COD đạt trên 90%. Các chỉ số VFA. Độ kiềm tương đối ổn định trong quá trình xử lý.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Avadi M. R., Sadeghi A.M.M., Tahzibi A., Kh. Bayati Kh., M. Pouladzadeh M., Zohuriaan-Mehr M.J., and Rafiee-Tehrani M., Diethylmethyl chitosan as an antimicrobial agent: Synthesis, characterization and antibacterial effects, European Polymer Journal, Volume 40, Issue 7, 1355-1361(2004).
- [2]. Banu J.R., Kaliappan. S., Yeom I. T., *Treatment of domestic wastewater using upflow anaerobic sludge blanket reactor*, Environ. Sci. Tech, 363-370 (2007).
- [3]. Banik G.C.; Ellis T.G.; Dague R.R., *Structure and methanogenic activity of granules from an ASBR treating dilute wastewater at low temperatures*, Water Science and Technology, Volume 36, Number 6, 149-156 (1997).

- [4]. Bileen Wolmarans, Gideon H de Villiers, *Start-up of a UASB effluent treatment plant on distillery Wastewater*, Water SA Vol. 28 No. 1, 63-68 (2002).
- [5]. Braun. J., Le Chanu, F., Le Goffic, The immobilization of penicillin G acylase on chitosan, *Biotechnology and Bioengineering*, Volume 33 Issue 2, Pages 242 – 246, Published Online: 18 Feb (2004).
- [6]. Brito A. G., A.C. Rodrigues A.C., and L.F. Melo L.F., *Granulation during the start-up of a UASB reactor used in the treatment of low strength wastewaters*, *Biotechnology Letters*, Vol 19, No 4, pp. 363–367 (1997).
- [7]. Buchauer K., *A comparison of two simple titration procedures to determine volatile fatty acids in influents to wastewater and sludge treatment processes*, *Water SA* Vol.24 No.1, 49-56 (1998).
- [8]. Chen, Kuo-Cheng Lin, Ying-Feng, *Immobilization of microorganisms or enzymes in polyvinyl alcohol beads*, United States Patent 5290693 (1994).
- [9]. Chung, Koo-heung Davis, Gary L., Verhoff, Francis H., *Method of biopolymeric sludge dewatering*, United States Patent 4609470 (1986).
- [10]. Hong Lin, Haiying Wang, Changhu Xue and Mei Ye, *Preparation of chitosan oligomers by immobilized papain*, *Enzyme and Microbial Technology*, Volume 31, Issue 5, 3, Pages 588-592, (2002).
- [11]. Hyun Seong Jeong, Yong Hwan Kim, Sung Ho Yeom, Bong Keun Song, Sang Il Lee, *Facilitated UASB granule formation using organic–inorganic hybrid polymers*, *Process Biochemistry* 40, 89–94 (2005).
- [12]. Hulshoff Pol L.W., de Castro Lopes S. I., LettingaG., ; Lens P.N.L., *Anaerobic sludge granulation*, *Water Research* 38, 1376–1389 (2004).
- [13]. Imai T.; Ukita M.; Liu J.; Sekine M.; Nakanishi H.; Fukagawa M., *Advanced start up of UASB reactors by adding of water absorbing polymer*, *Water Science and Technology*, Volume 36, Number 6,, 399-406(1997).
- [14]. Jing-Song Wang, Yong-You Hu, Chun-De Wu, *Comparing the effect of bioflocculant with synthetic polymers on enhancing granulation in UASB reactors for low-strength wastewater treatment*, *Water SA* Vol. 31 No. 2, 177 – 182 (2005).
- [15]. Kaseamchochoung, C.; Lertsutthiwong, P.; Phalakornkule, 2006, *Influence of Chitosan Characteristics and Environmental Conditions on Flocculation of Anaerobic Sludge*, *Water Environ. Res.*, 78 (11), 2210–2216.
- [16]. Lertsittichai, Sittpong; Lertsutthiwong, Pranee; Phalakornkule, Chantaraporn, *Improvement of Upflow Anaerobic Sludge Bed Performance Using Chitosan*, *Water Environmetn Research*, Volume 79, 801-807(2007).
- [17]. Martin Hedström, Fatima Plieva, Igor Yu. Galaev and Bo Mattiasson, *Monolithic macroporous albumin/chitosan cryogel structure: a new matrix for enzyme immobilization*, *Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Volume 390, Number 3 / February (2008).
- [18]. Michael J. Cooney, Carolin Lau, Mona Windmeisser, Bor Yann Liaw, Tamara Klotzbach and Shelley D. Minter, *Design of chitosan gel pore structure: towards enzyme catalyzed flow-through electrodes*, *J. Mater. Chem.*, 18, 667 – 674 (2008).

- [19]. Visser A., Alphenaar P.A., Gao Y., van Rossum G., and Lettinga G., *Granulation and immobilisation of methanogenic and sulfate-reducing bacteria in high-rate anaerobic reactors*, Springer Berlin, Volume 40, Number 4, 575-581(1993).
- [20]. Ze Lettinga, Salih Rebac, Sofia Parshina, Alla Nozhevnikova, Jules B. van Lier, and Alfons J. M. Stams., *High-Rate Anaerobic Treatment of Wastewater at Low Temperatures*, *Applied and Environmental Microbiology*, p. 1696-1702, Vol. 65, No. 4 (1999).