

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Văn Tuyền

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN  
KẾT HỢP VỚI SINH KHỐI DẠNG HẠT ỨNG DỤNG ĐỂ  
XỬ LÝ AMONI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2023

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

Nguyễn Văn Tuyền

NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN  
KẾT HỢP VỚI SINH KHỐI DẠNG HẠT ỨNG DỤNG  
ĐỂ XỬ LÝ AMONI TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: HÓA MÔI TRƯỜNG

Mã số: 9440112.05

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS.TS. Đỗ Quang Trung
- TS. Trần Hùng Thuận

Hà Nội - 2023

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tác giả xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, được hoàn thành dưới sự hướng dẫn của PGS.TS Đỗ Quang Trung và TS. Trần Hùng Thuận.

Các số liệu, kết quả nghiên cứu và các kết luận trong Luận án này là trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác. Việc tham khảo các nguồn tài liệu đã được thực hiện trích dẫn và ghi nguồn tài liệu tham khảo đúng quy định.

Tác giả xin chịu trách nhiệm trước pháp luật cũng như đạo đức khoa học về lời cam đoan này.

**Tác giả luận án**

**Nguyễn Văn Tuyên**

## LỜI CẢM ƠN

Luận án này được thực hiện tại Phòng thí nghiệm Hóa môi trường, Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Đây không chỉ là nơi đào tạo giúp nghiên cứu sinh trưởng thành hơn trong hoạt động nghiên cứu khoa học, nghề nghiệp mà còn là nơi để nghiên cứu sinh chia sẻ những khúc mắc gặp phải trong quá trình học tập, thực hiện luận án.

Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc, tác giả xin gửi lời cảm ơn đặc biệt tới PGS.TS Đỗ Quang Trung và TS. Trần Hùng Thuận đã tận tình giúp đỡ tác giả từ những bước đầu tiên xây dựng hướng nghiên cứu, cũng như luôn ủng hộ, động viên và hỗ trợ những điều kiện tốt nhất trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thiện luận án.

Tác giả trân trọng cảm ơn Lãnh đạo, chuyên gia, các nhà khoa học của và các cơ quan hữu quan đã có những góp ý về khoa học cũng như hỗ trợ nguồn tài liệu, số liệu cho tác giả trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Xin chân thành cảm ơn thầy, cô của Phòng thí nghiệm Hóa Môi trường, Khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên và các anh chị em đồng nghiệp tại Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ đã tạo mọi điều kiện thuận lợi để tác giả hoàn thành bản luận án này.

Tác giả xin gửi lời tri ân tới mọi thành viên trong gia đình, người thân, bạn bè và đồng nghiệp về những động viên tinh thần, chia sẻ và những khó khăn mà mọi người đã có thể phải gánh vác trong quá trình nghiên cứu và hoàn thiện luận án của của nghiên cứu sinh.

**Tác giả luận án**

## MỤC LỤC

<b>MỤC LỤC</b> .....	<b>1</b>
<b>DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT</b> .....	<b>4</b>
<b>DANH MỤC BẢNG</b> .....	<b>6</b>
<b>DANH MỤC HÌNH</b> .....	<b>7</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>10</b>
<b>Chương 1: TỔNG QUAN</b> .....	<b>15</b>
1.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ AMONI TRONG MÔI TRƯỜNG .....	15
1.1.1. Các dạng tồn tại của amoni trong môi trường.....	15
1.1.2. Ô nhiễm amoni trong môi trường nước.....	16
1.1.3. Công nghệ xử lý amoni trong môi trường nước.....	17
1.2. QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN.....	21
1.2.1. Cơ chế của quá trình nitrat hóa bán phần.....	21
1.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình nitrat hóa bán phần .....	23
1.3. SINH KHỐI DẠNG HẠT TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI.....	37
1.3.1. Giới thiệu về công nghệ .....	37
1.3.2. Nguyên vật liệu chế tạo sinh khối dạng hạt .....	40
1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ NITRAT HÓA BÁN PHẦN KẾT HỢP VỚI SINH KHỐI DẠNG HẠT TRONG XỬ LÝ NƯỚC. ....	42
<b>Chương 2: VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>52</b>
2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU .....	52
2.2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ .....	52
2.2.1. Hóa chất thí nghiệm .....	52

2.2.2. Thiết bị thí nghiệm .....	52
2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....	53
2.3.1. Sơ đồ nghiên cứu.....	53
2.3.2. Nghiên cứu hoàn thiện quy trình vận hành quá trình PN.....	55
2.3.3. Nghiên cứu chế tạo sinh khối dạng hạt trên cơ sở hỗn hợp gel polyvinyl alcohol/natri alginate/graphen oxit.....	64
2.3.4. Khảo sát khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của quá trình nitrat hóa bán phần kết hợp sinh khối dạng hạt gel PVA/SA/GO.....	67
2.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH, TÍNH TOÁN VÀ XỬ LÝ SỐ LIỆU .....	69
2.4.1. Phương pháp phân tích chất lượng nước.....	69
2.4.2. Phương pháp đánh giá tính chất hóa lý của sinh khối dạng hạt. ....	69
2.4.3. Các phương pháp tính toán và xử lý số liệu.....	72
<b>Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>74</b>
3.1. HOÀN THIỆN QUY TRÌNH VẬN HÀNH QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN .....	74
3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và tỉ lệ độ kiềm/amoni tới giai đoạn thích nghi của quá trình PN .....	74
3.1.2. Ảnh hưởng của các thông số vận hành khác tới quá trình PN. ....	83
3.1.3. Tiểu kết 1 .....	104
3.2. CHẾ TẠO SINH KHỐI DẠNG HẠT BẰNG HỖN HỢP GEL POLYVINYL ALCOHOL/NATRI ALGINATE/GRAPHEN OXIT (PVA/SA/GO) .....	105
3.2.1. Ảnh hưởng của GO tới tính chất cơ lý của sinh khối dạng hạt .....	105
3.2.2. Ảnh hưởng của GO tới hoạt tính sinh học của sinh khối dạng hạt .....	115
3.2.3. Tiểu kết 2.....	120
3.3. KHẢ NĂNG XỬ LÝ AMONI CỦA QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN KẾT HỢP SINH KHỐI DẠNG HẠT GEL POLYVINYL ALCOHOL/NATRI ALGINATE/GRAPHEN OXIT .....	121

3.3.1. Hiệu quả xử lý với mẫu nước thải giả lập .....	121
3.3.2. Hiệu quả xử lý với mẫu nước thải chăn nuôi lợn sau biogas .....	124
3.3.3. Tiêu kết 3 .....	127
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>128</b>
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN .....</b>	<b>130</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>131</b>

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

<b>Kí hiệu</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
AOB	Ammonia-oxidizing bacteria	Vi sinh vật oxy hóa amoni
AOA	Ammonia-oxidizing archaea	Cổ khuẩn oxy hóa amoni
ARE	Ammonia removal efficiency	Hiệu quả xử lý amoni
A/O	Anoxic/oxic	Thiếu khí/hiếu khí
Anammox	Anaerobic ammonium oxidation	Oxy hóa kỵ khí amoni
BOD	Biochemical oxygen demand	Nhu cầu oxy hóa sinh học
C/N	Carbon/nitrogen ratio	Tỉ lệ carbon/nitơ
COD	Chemical oxygen demand	Nhu cầu oxy hóa học
CSTR	Continuous stirred tank reactors	Bể phản ứng dòng chảy liên tục
DO	Dissolved oxygen	Oxy hòa tan
EPS	Extracellular polymeric substances	Polyme ngoại bào
FA	Free ammonia	Amoniac
FNA	Free nitrous acid	Axit nitrous
GO	Graphene oxide	Graphen oxit
HRT	Hydraulic retention time	Thời gian thủy lực
K/A	Alkalinity/ammonia	Tỉ lệ kiềm/amoni
MBBR	Moving bed biofilm reactor	Bể phản ứng dùng giá thể vi sinh chuyển động
MBR	Membrane bioreactor	Bể phản ứng kiểu màng sinh học
MLSS	Mixed liquor suspended solid	Chất rắn lơ lửng trong bể xử lý
MLVSS	Mixed liquor volatile suspended solid	Tổng chất rắn lơ lửng bay hơi trong bể xử lý
NAR	Nitrite accumulation rate	Tỉ lệ tích lũy nitrit
NLR	Nitrogen loading rate	Tải lượng niơ
NOB	Nitrit-oxidizing bacteria	Vi sinh vật oxy hóa nitrit
OLR	Organic loading rate	Tải trọng hữu cơ
OUR	Oxygen uptake rate	Tốc độ tiêu thụ oxy



<b>Kí hiệu</b>	<b>Tiếng Anh</b>	<b>Tiếng Việt</b>
PVA	Polyvinyl alcohol	Rượu polyvinyl
PN	Partial nitrification	Nitrat hóa bán phần
BBD- RSM	Box – Behnken- Response surface methodology	Phương pháp bề mặt đáp ứng theo thiết kế Box – Behnken
SA	Sodium alginate	Natri alginate
SBR	Sequencing batch reactor	Bể xử lý hoạt động theo mẻ
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
SF	Spherical factor	Chỉ số hình thái
SHARON	Single reactor system for high ammonium removal over nitrite	Bể xử lý amoni hiệu suất cao
SNAP	Single-stage nitrogen removal using anammox and partial nitrification	Bể xử lý nitơ tích hợp quá trình anammox và nitrat hóa bán phần
SR	Swelling ratio	Độ trương nở
SRT	Sludge retention time	Thời gian lưu bùn
SS	Suspended solid	Chất rắn lơ lửng
SV30	Sludge volume after 30 minutes	Thể tích bùn lắng sau 30 phút
SVI	Sludge volume index	Chỉ số thể tích bùn
TN	Total nitrogen	Tổng nitơ
TP	Total phosphorus	Tổng photpho
UASB	Upflow anaerobic sludge blanket reactor	Bể xử lý sinh học dòng chảy lên qua tầng bùn kỵ khí
VSV		Vi sinh vật

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Nồng độ amoni trung bình của một số loại nước thải công nghiệp và nông nghiệp .....	16
Bảng 1.2: Giới hạn ức chế của FA tới AOB và NOB trong một số nghiên cứu.....	26
Bảng 1.3: Tổng hợp tỉ lệ độ kiềm/amoni trong một số nghiên cứu liên quan tới quá trình nitrat hóa bán phần .....	29
Bảng 1.4: Tổng hợp tỉ lệ C/N trong một số nghiên cứu liên quan tới quá trình PN .	34
Bảng 1.5: Tổng quan một số nghiên sử dụng sinh khối hoạt tính dạng hạt kết hợp với vi sinh vật tham gia quá trình PN .....	48
Bảng 2.1 Danh mục các thiết bị chính trong hệ xử lý.....	57
Bảng 2.2 Thông số vận hành để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.....	58
Bảng 2.3 Thông số vận hành quá trình PN theo 3 giai đoạn .....	60
Bảng 2.4 Các biến độc lập trong thiết kế Box – Behnken .....	63
Bảng 2.5 Ma trận kế hoạch thực nghiệm BBD - RSM .....	63
Bảng 2.6 Thông số của nước thải chăn nuôi sau biogas (n=37) .....	68
Bảng 3.1 Ma trận thực nghiệm với 3 yếu tố và kết quả thực nghiệm.....	94
Bảng 3.2 Kết quả phân tích ANOVA với hàm mục tiêu ARE .....	95
Bảng 3.3 Kết quả phân tích ANOVA với hàm mục tiêu NAR.....	96
Bảng 3.4 Giá trị thực nghiệm theo các thông số tối ưu .....	103
Bảng 3.5 Môi trường quan giữa nồng độ SR và GO trong hạt gel PVA/SA .....	108
Bảng 3.6 Môi trường quan giữa độ bền cơ học và hàm lượng GO trong hạt gel PVA/SA .....	108
Bảng 3.7 Diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước lỗ của các hạt gel GO1 và GO6.....	114
Bảng 3.8 So sánh OUR của hai loại hạt gel.....	116

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1 Ảnh hưởng của pH tới dạng tồn tại của amoni trong môi trường nước [65]	15
Hình 1.2 Các quá trình xử lý nitơ trong các hệ thống xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học.....	22
Hình 1.3 Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình nitrat hóa bán phần và mối quan hệ giữa các yếu tố.....	23
Hình 1.4. Phân loại công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật.....	38
Hình 2.1 Các bước nghiên cứu chính của luận án .....	54
Hình 2.2 Bể phản ứng sinh học theo mẻ quy mô phòng thí nghiệm (dung tích 5L)	56
Hình 2.3. Quy trình chế tạo sinh khối dạng hạt bằng hỗn hợp gel .....	65
Hình 3.1 Sự biến thiên của nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ trong bể xử lý 26°C .....	74
Hình 3.2 Sự biến thiên của nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ trong bể xử lý 32°C .....	75
Hình 3.3 Hiệu suất xử lý amoni (ARE) và tỉ lệ tích lũy nitrit (NAR) tại nhiệt độ vận hành khác nhau.....	76
Hình 3.4 Sự biến thiên của FA (mg/L) và NAR (%) trong điều kiện nhiệt độ vận hành khác nhau.....	78
Hình 3.5 Sự biến thiên của tỉ lệ NAR và ARE khi thay đổi tỉ lệ K/A .....	79
Hình 3.6 Sự biến thiên của nồng độ FA và FNA khi thay đổi tỉ lệ K/A.....	80
Hình 3.7 Sự biến thiên của nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ và $\text{NO}_3^-\text{-N}$ khi thay đổi tỉ lệ K/A .....	81
Hình 3.8 Mối liên hệ giữa pH đầu ra và lượng kiềm dư trong nước đầu ra.....	82
Hình 3.9 Sự biến thiên tỉ lệ mol của lượng kiềm đã tiêu thụ và lượng amoni được xử lý .....	83
Hình 3.10 Sự biến thiên nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , $\text{NO}_2^-\text{-N}$ trong bể xử lý.....	85
Hình 3.11 Sự biến thiên của FA, FNA và NAR trong bể xử lý tại 3 giai đoạn .....	86

Hình 3.12 Sự biến thiên của tỉ lệ tiêu thụ kiềm và hiệu suất xử lý amoni tại 3 giai đoạn.....	86
Hình 3.13 Sự biến thiên của độ kiềm và pH của bể xử lý tại 3 giai đoạn.....	89
Hình 3.14 Sự biến thiên độ mặn của nước thải đầu vào hệ thống xử lý.....	91
Hình 3.15 Sự biến thiên MLSS và SVI của bể xử lý tại 3 giai đoạn.....	93
Hình 3.16 Biểu đồ bề mặt đáp ứng 3d và biểu đồ đường bao biểu diễn mối quan hệ giữa các cặp yếu tố vận hành tới ARE: K/A và C/N (a, b); K/A và độ mặn (c,d); C/N và độ mặn (e, f).....	99
Hình 3.17 Biểu đồ bề mặt đáp ứng 3d và biểu đồ đường bao biểu diễn mối quan hệ giữa các cặp yếu tố vận hành tới NAR: K/A và C/N (a, b); K/A và độ mặn (c,d); C/N và độ mặn (e, f).....	101
Hình 3.18 Biểu đồ biểu diễn vùng tối ưu của mô hình.....	102
Hình 3.19 Các giá trị tối ưu được lựa chọn trong mối tương quan với khoảng giá trị khảo sát.....	103
Hình 3.20 SF hạt gel dưới hàm lượng GO khác nhau. Dữ liệu được trình bày dưới dạng giá trị trung bình (n=10).....	106
Hình 3.21 Hình dáng của hạt gel được chế tạo.....	106
Hình 3.22 SR của hạt gel có hàm lượng GO khác nhau. Dữ liệu được trình bày dưới dạng giá trị trung bình (n=10).....	107
Hình 3.23 Độ bền cơ học của hạt gel ở các hàm lượng GO khác nhau (n=3).....	109
Hình 3.24 Độ bền nén của các hạt gel.....	110
Hình 3.25 Mô đun đàn hồi của các hạt gel.....	110
Hình 3.26 Phổ FTIR của các mẫu PVA, SA, GO1, GO2, GO3, GO4, GO5, GO6.....	112
Hình 3.27 Hình ảnh SEM của hạt gel (A, B: Hình thái của GO1 và GO6; C, D bề mặt của GO1 và GO6; E, F: mặt cắt ngang của GO1 and GO6).....	113
Hình 3.28 Sinh khối vi sinh vật bám dính bên trong cấu trúc của hạt gel.....	114
Hình 3.29 Phân bố kích thước lỗ của hạt gel GO6.....	115

Hình 3.30 Đường cong DO-t của hạt gel từ GO1 đến GO6 trong môi trường nước .....	116
Hình 3.31 Hiệu quả xử lý của các loại gel từ GO1 đến GO6 .....	119
Hình 3.32 Hiệu quả xử lý COD và $\text{NH}_4^+\text{-N}$ của GO1 và GO6 trong 24 giờ .....	120
Hình 3.33 Sự biến thiên ARE và NAR của bể GO1 và GO6 .....	121
Hình 3.34 Sự biến thiên tỉ lệ mol kiềm tiêu thụ/mol amoni được xử lý .....	122
Hình 3.35 Hạt gel GO1 tại ngày thứ nhất (bên trái) và ngày thứ 60 của thí nghiệm (bên phải).....	123
Hình 3.36. Sự biến thiên nồng độ $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , và $\text{NO}_2^-\text{-N}$ trong nước thải trước và sau khi xử lý. ....	124
Hình 3.37. Sự biến thiên ARE, NAR, nồng độ FA và FNA của bể xử lý. ....	125
Hình 3.38 Sự biến thiên hiệu suất giảm COD.....	126

## MỞ ĐẦU

Amoni được coi là một trong những chất chính góp phần gây ra ô nhiễm môi trường nước. Việc tiếp xúc và hấp thụ các hợp chất amoni trong thời gian dài có thể gây ra những tác động xấu đến môi trường và các sinh vật sống. Phú dưỡng chính là một trong những hiện tượng đặc trưng nhất về ảnh hưởng của sự dư thừa các chất dinh dưỡng trong đó có amoni trong các nguồn nước tự nhiên. Hiện tượng này gây ra sự cạn kiệt oxy hòa tan và do đó, gây ra các tác động độc tính đối với sinh vật thủy sinh, làm suy giảm chất lượng nguồn nước và từ đó ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường sống của con người. Mặc dù phú dưỡng là hiện tượng tự nhiên, tuy nhiên quá trình công nghiệp hóa và đô thị hóa nhanh chóng có thể làm tăng sự phát thải amoni và dẫn tới sự gia tăng của hiện tượng phú dưỡng. Vì vậy, việc kiểm soát và giảm thiểu sự phát thải amoni từ hoạt động của con người là rất quan trọng để bảo vệ môi trường tự nhiên.

Nhiều phương pháp xử lý amoni trong nước và nước thải đã nghiên cứu và ứng dụng trên thế giới cũng như Việt Nam. Trong đó, các công nghệ sinh học được ứng dụng phổ biến do ưu điểm về mặt kỹ thuật và như kinh tế. Tuy nhiên, nhiều hệ thống xử lý sử dụng công nghệ sinh học đang gặp phải vấn đề đối với hiệu quả xử lý tổng nitơ do một số loại nước thải có nồng độ amoni ( $\text{NH}_4^+$ ) cao và hàm lượng chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học thấp dẫn tới chi phí vận hành cao do tiêu tốn năng lượng (sục khí cho quá trình nitrat hóa) và hóa chất (cung cấp bổ sung cacbon hữu cơ cho quá trình khử nitrat). Sinh khối của các vi sinh vật tham gia quá trình xử lý cũng có thể bị rửa trôi trong quá trình vận hành đặc biệt là các vi sinh vật tự dưỡng có tốc độ sinh trưởng chậm hơn so với các vi sinh vật dị dưỡng. Tuy nhiên, các vi sinh vật tự dưỡng lại là nhóm vi sinh vật chính tham gia quá trình chuyển hóa  $\text{NH}_4^+$  thành  $\text{NO}_x^-$  như vi sinh vật oxy hóa amoni thành nitrit (AOB) và oxy hóa nitrit thành nitrat (NOB). Sự suy giảm về nồng độ sinh khối của các nhóm vi sinh vật này có thể làm giảm hiệu quả xử lý nitơ của hệ thống. Trong nước, hiện đã có một số mô hình cải tiến về công nghệ và vận hành như sử dụng công nghệ màng vi sinh bám dính trên giá thể (biofilm) chuyển động (MBBR) hay quy trình xử lý theo mẻ

(SBR) được áp dụng thử nghiệm trên thực tế để hỗ trợ khắc phục hạn chế này. Tuy nhiên, hầu hết cho thấy chúng chỉ có hiệu quả và phù hợp với các loại nước thải có nồng độ ô nhiễm nitơ thấp.

Trong quá trình nitrat hóa bán phần (PN), amoni chủ yếu bị oxy hóa thành nitrit và sau đó bị khử thành khí  $N_2$  thông qua quá trình khử nitrit hóa hoặc anammox. Quá trình này phù hợp để xử lý nước thải với nồng độ amoni cao và có tỷ lệ carbon/nitơ (C/N) thấp và có thể giúp giảm được 25% năng lượng cần cho quá trình sục khí, giảm được 30% lượng bùn sinh ra từ đó giảm được 20% lượng  $CO_2$  thoát ra môi trường không khí trong khi có thể đem lại hiệu quả xử lý amoni cao và ổn định [25]. Ước chế các vi sinh vật NOB đồng thời thúc đẩy sự phát triển của các vi sinh vật AOB là cơ chế kiểm soát chính được sử dụng để vận hành quá trình PN. Cơ chế được thực hiện dựa trên kiểm soát đồng thời một số thông số vận hành chính như: nồng độ oxy hóa tan (DO), nhiệt độ, pH, nồng độ amoniac tự do ( $NH_3$  hoặc FA), nồng độ axit nitrit tự do ( $HNO_2$  hoặc FNA), độ kiềm, thời gian lưu thủy lực (HRT).

Gần đây, công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật sử dụng sinh khối dạng hạt gel đang được quan tâm nhờ những ưu điểm nổi bật so với các quá trình sinh trưởng lơ lửng như: i) sinh khối vi sinh vật chính được duy trì, khó bị rửa trôi; ii) vi sinh vật được cố định ở dạng hạt sẽ được bảo vệ khỏi các yếu tố bất lợi từ môi trường nước thải như sự thay đổi đột ngột của pH, nhiệt độ, và sự có mặt của các chất gây ngộ độc tế bào, iii) có thể tái sử dụng và hiệu quả tách các pha lỏng rắn cao từ đó duy trì được tính ổn định của quá trình xử lý. Polyvinyl alcohol (PVA) là loại vật liệu chính thường được sử dụng cho chế tạo sinh khối dạng hạt nhờ độ độc thấp, tương thích sinh học cao, hấp phụ chất nền tốt và chi phí sản xuất thấp [56, 93]. Tuy nhiên, gel PVA nguyên chất có đặc tính cơ học kém. Do đó, ứng dụng và phát triển của chúng bị giới hạn cho các ứng dụng trong thời gian dài. Gần đây, phương thức bổ sung các chất độn kích thước nano vào hỗn hợp thành phần của hạt gel cố định sinh học được coi là một cách hiệu quả để cải thiện nhược điểm này [21]. Trong đó,

graphen oxit (GO) là một vật liệu tiềm năng để làm chất độn do tính chất cơ học tốt, siêu tương thích sinh học, diện tích bề mặt riêng lớn.

Vì vậy, hướng nghiên cứu của luận án đó là: “*Nghiên cứu quá trình nitrat hóa bán phần kết hợp với sinh khối dạng hạt ứng dụng để xử lý amoni trong môi trường nước*”. Nghiên cứu tập trung vào việc khảo sát ảnh hưởng của các thông số vận hành nhằm tối ưu hóa hoạt động của quá trình nitrat hóa bán phần. Đồng thời, nghiên cứu sẽ khảo sát và phát triển sinh khối dạng hạt mới trên cơ sở hỗn hợp vật liệu polyvinyl alcohol/natri alginate (PVA/SA) và sử dụng GO làm chất gia cường. Sinh khối dạng hạt mới được ứng dụng kết hợp với quá trình PN giúp nâng cao hiệu quả ứng dụng của quá trình này. Đây là giải pháp công nghệ mới, nhiều tiềm năng và có thể ứng dụng linh hoạt trong nhiều quá trình xử lý nước thải trong điều kiện của Việt Nam.

### ***Mục tiêu nghiên cứu***

Nghiên cứu quá trình nitrat hóa bán phần kết hợp với sinh khối dạng hạt polyvinyl alcohol/natri alginate/graphen oxit (PVA/SA/GO) định hướng ứng dụng cho quá trình xử lý nước thải có nồng độ amoni cao và tỉ lệ carbon/nitơ thấp.

### ***Đối tượng và nội dung nghiên cứu***

#### ***Đối tượng nghiên cứu***

Đối tượng nghiên cứu của Luận án bao gồm amoni trong nước thải và công nghệ xử lý được thử nghiệm là quá trình PN và sinh khối dạng hạt gel. Đối với quá trình PN, luận án tập trung vào khảo sát một số thông số vận hành có ảnh hưởng lớn tới quá trình PN, từ đó tối ưu hóa các thông số này để ứng dụng trong vận hành ổn định quá trình. Đối với sinh khối dạng hạt được chế tạo dựa trên công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật, luận án tập trung vào đánh giá khả năng cải thiện các tính chất hóa lý sinh học của sinh khối dạng hạt được chế tạo từ hỗn hợp gel PVA/SA bằng GO để ứng dụng một cách hiệu quả trong quá trình xử lý nước thải.

#### ***Nội dung nghiên cứu***



- Nghiên cứu hoàn thiện quy trình vận hành quá trình nitrat hóa bán phần có hiệu quả xử lý cao và ổn định.
- Nghiên cứu chế tạo sinh khối dạng hạt trên cơ sở hỗn hợp gel PVA/SA/GO và đánh giá đặc trưng và tính chất của sinh khối dạng hạt.
- Khảo sát khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của quá trình nitrat hóa bán phần kết hợp sinh khối dạng hạt gel PVA/SA/GO

#### **4. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài nghiên cứu**

- Nghiên cứu đã chứng minh ưu điểm của quá trình nitrat hóa bán phần so với các quá trình xử lý sinh học truyền thống trong xử lý amoni, đặc biệt là trong các loại nước thải có nồng độ amoni cao và tỉ lệ carbon/nitơ thấp. Đồng thời, bổ sung thêm cơ sở khoa học về ảnh hưởng của các thông số với hành tởi quá trình nitrat hóa bán phần, góp phần vào việc hoàn thiện và nâng cao hiệu quả của quá trình.
- Góp phần hoàn thiện quy trình chế tạo sinh khối dạng hạt từ PVA/SA/GO với độ bền cơ học được tăng cường và hỗ trợ tốt cho sự phát triển của vi sinh vật. Từ đó, sinh khối dạng hạt có thể được ứng dụng trong việc nâng cao hiệu quả và tính ổn định cho các hệ thống xử lý nước thải bằng quá trình xử lý sinh học.
- Kết quả nghiên cứu đã chứng minh tiềm năng của công nghệ trong xử lý nước thải có mức độ ô nhiễm amoni cao nhưng tỉ lệ C/N thấp. Các thông số đã được khảo sát có thể được sử dụng làm cơ sở tham khảo cho các nghiên cứu và tính toán thiết kế các hệ thống xử lý cho đối tượng nước thải nêu trên.

#### **5. Đóng góp mới của luận án**

- Đã cải tiến quy trình vận hành quá trình nitrat hóa bán phần dựa trên việc kiểm soát linh hoạt DO (0,5 - 2 mg/L), nhiệt độ xung quanh, pH (7-8), FA, FNA, nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào (50 - 1000 mgN/), K/A (2) và HRT (8 -16 giờ). Đồng thời, xây dựng được phương trình hồi quy bằng phương pháp RSM nhằm mô tả ảnh hưởng của các yếu tố (K/A, C/N và độ mặn) đến hiệu quả quá trình PN và xác định được điều kiện tối ưu cho quá trình và thu được hiệu quả xử lý amoni cao nhất là 99,93%.

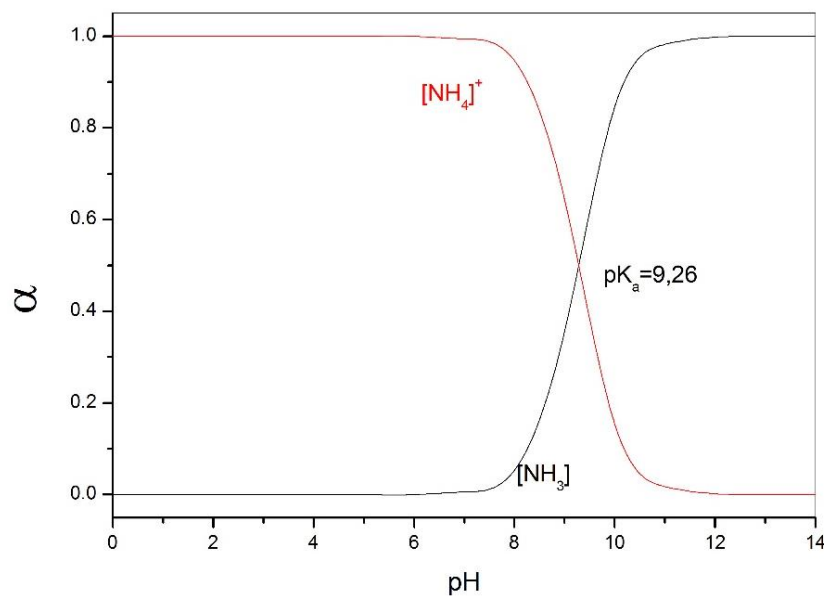
- Đã chế tạo được sinh khối hoạt tính dạng hạt từ hỗn hợp polyvinyl alcohol/natri alginate/graphen oxit (PVA/SA/GO), đánh giá được đặc trưng và tính chất cơ hóa lý của sinh khối, và hoạt động của vi sinh vật được cố định trong sinh khối. Bước đầu, đã thử nghiệm quá trình nitrat hóa bán phần bằng sinh khối dạng hạt để ứng dụng hiệu quả trong xử lý nước thải chăn nuôi lợn sau biogas có nồng độ amoni là  $379 \pm 65$  mgN/L và tỉ lệ C/N thấp (2,56). Hiệu quả xử lý amoni và tỉ lệ tích lũy nitrit của quá trình PN đã đạt được lần lượt là 94,53% và 96,08%.

## Chương 1: TỔNG QUAN

### 1.1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ AMONI TRONG MÔI TRƯỜNG

#### 1.1.1. Các dạng tồn tại của amoni trong môi trường

Trong môi trường nước, amoni tồn tại ở 2 dạng khác nhau: dạng chưa ion hóa là  $\text{NH}_3$  (un-ionized  $\text{NH}_3$ ) hay còn gọi là amoni tự do hoặc amoniac (free ammonia - FA) và dạng ion hóa  $\text{NH}_4^+$  (ionized  $\text{NH}_4^+$ ), tổng của 2 dạng tồn tại này được gọi là tổng amoni (Total ammonia nitrogen -TAN). 2 dạng này tồn tại đồng thời trong môi trường nước theo cân bằng thuận nghịch như phản ứng (1), trong đó 2 yếu tố chính ảnh hưởng tới cân bằng đó là pH và nhiệt độ.



Hình 1.1 Ảnh hưởng của pH tới dạng tồn tại của amoni trong môi trường nước [65]

Khi pH thấp phản ứng sẽ dịch chuyển về phía bên phải và ngược lại. Thông thường ở nhiệt độ phòng, với pH thấp hơn 6.0 thì nồng độ  $\text{NH}_3$  sẽ rất thấp trong khí nồng độ  $\text{NH}_4^+$  sẽ rất cao. Tại pH 8, tỉ lệ amoni ở dạng  $\text{NH}_3$  là khoảng 10% hoặc thấp hơn và giá trị này tăng lên 50% khi pH tăng từ 9 trở lên. Và khi pH đạt giá trị trên 11, tất cả sẽ chuyển về dạng  $\text{NH}_3$  và có thể thoát ra khỏi môi trường nước. Các

giá trị chính xác hơn được biểu diễn qua Hình 1.1. Trạng thái cân bằng của amoni cũng có thể bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Nồng độ  $\text{NH}_3$  tỉ lệ thuận với sự thay đổi của nhiệt độ. Nồng độ tương đối của từng dạng có thể được xác định giữa trên tính toán với hệ số cân bằng  $K_{eq}$  là  $10^{-9.52}$  tại nhiệt độ phòng [65].

### 1.1.2. Ô nhiễm amoni trong môi trường nước

Amoni là một trong những chất ô nhiễm phổ biến nhất trong các dòng thải với nguồn gốc từ nước thải công nghiệp, nông nghiệp tới nước thải sinh hoạt. Trong hoạt động công nghiệp, nồng độ amoni 5-1.000 mg/L có thể được thải ra từ các nhà máy than cốc, các nhà máy luyện kim, các mỏ khai thác, quá trình tổng hợp các hợp chất hóa học (axit nitric, monome tổng hợp, và nhựa), hoạt động sản xuất thuốc nổ, nhiên liệu tên lửa, sản xuất thiết bị điện lạnh, sản xuất chất tẩy rửa gia dụng, nhà máy lọc dầu và chế biến thực phẩm. Amoni cũng có thể được thải ra môi trường từ hoạt động nông nghiệp tại các khu vực canh tác khi các loại phân bón chứa amoni thất thoát từ quá trình sử dụng, hoặc được thải bỏ do dư thừa, và từ quá trình phân hủy của các loại chất thải chăn nuôi gia súc gia cầm. Đối với các khu vực dân cư, thành thị, amoni có thể phát sinh từ quá trình sử dụng các hóa chất tẩy rửa hoặc các loại hóa chất dân dụng, và từ chất thải sinh hoạt của con người. Các quá trình đốt cháy như đốt cháy chất thải rắn đô thị, khí thải từ các nhà máy xử lý nước thải, và quá trình sản xuất sử dụng phân bón cũng làm tăng nồng độ amoni trong khí quyển [4].

*Bảng 1.1: Nồng độ amoni trung bình của một số loại nước thải công nghiệp và nông nghiệp [42]*

STT	Loại nước thải	Nồng độ amoni (mgN/L)
1	Nước thải sản xuất chế biến cua	2300
2	Nhà máy lọc dầu	100
3	Chăn nuôi lợn	2740-4950
4	Tinh chế acetylene	125

Trong tự nhiên, amoni luôn được sinh ra từ hoạt động sống của các loài sinh vật và vi sinh vật. Vì vậy, con người có khả năng tiếp xúc với amoni ở nồng độ thấp hàng ngày qua các môi trường không khí, đất và nước và hấp thu vào cơ thể qua quá trình hô hấp, qua thức ăn hoặc nước uống và qua tiếp xúc trực tiếp với các nguồn hóa chất amoni. Amoni ít gây ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người hoặc gây độc ở nồng độ rất cao. Tuy nhiên, nếu amoni trong nước thải không được xử lý được triệt để trước khi xả ra môi trường thì có thể gây ra ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng sức khỏe. Trong môi trường tự nhiên, amoni có thể tham gia các quá trình chuyển hóa và bị biến đổi thành các dạng như nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ) và nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ). Đây chính là hợp chất nitơ có tính độc hại tới con người, vì chúng có thể chuyển hoá thành Nitrosamin. Chất này có khả năng gây ung thư và gây ra tình trạng thiếu máu, xanh da ở trẻ nhỏ.

### **1.1.3. Công nghệ xử lý amoni trong môi trường nước**

#### ***Thổi khí (Air stripping)***

Kỹ thuật sục khí hoặc thổi khí có thể được sử dụng để giải phóng  $\text{NH}_3$  khỏi môi trường nước. Tuy nhiên, hiệu quả của quá trình đuổi khí có thể bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố bao gồm nhiệt độ, pH, thời gian thổi khí và tỷ lệ không khí trên thể tích chất lỏng phải xử lý. Hiệu quả xử lý amoniac trong nước thải chăn nuôi lợn có thể đạt được 85 đến 90% bằng phương pháp thổi khí nước thải sau quá trình phân hủy kỵ khí [37]. Thổi khí có hiệu quả loại bỏ amoniac cao và dễ kiểm soát và vận hành, nhưng phương pháp này lại có thể gây ô nhiễm không khí thứ cấp nếu amoniac được thổi trực tiếp ra môi trường một cách không kiểm soát. Bên cạnh đó, phương pháp này cũng tiêu thụ lượng kiềm lớn để làm tăng pH của nước thải, trong khi hiệu quả sẽ giảm rõ rệt khi nồng độ amoniac giảm xuống mức thấp.

#### ***Trao đổi ion và hấp phụ***

Trao đổi ion là một quá trình hóa lý thuận nghịch trong đó xảy ra phản ứng trao đổi giữa các ion trong dung dịch điện ly với các ion trên bề mặt hoặc bên trong của pha rắn tiếp xúc với nó. Hiện nay, vật liệu trao đổi ion được sử dụng nhiều nhất

để loại bỏ amoni là zeolit clinoptilolite tự nhiên (ở dạng Na hoạt hóa) đã được chứng minh là có dung lượng đổi amoni lên đến 19 g  $\text{NH}_4^+\text{-N/kg}$  vật liệu khi xử lý nước thải sinh hoạt với nồng độ ban đầu là 27 mg  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  tại pH 7,7 [69]. Phương pháp trao đổi ion là phương pháp có hiệu quả xử lý cao. Tuy nhiên phương pháp này có chi phí đầu tư, chi phí vận hành cao, không phù hợp cho các công trình lớn hoặc được sử dụng cho quá trình xử lý nâng cao, và các hệ thống xử lý nước cấp.

Hấp phụ, trong hóa học là quá trình xảy ra khi một chất khí hay chất lỏng bị hút trên bề mặt một chất rắn xốp hoặc là sự gia tăng nồng độ của chất này trên bề mặt chất khác. Chất khí hay hơi được gọi là chất bị hấp phụ, chất rắn xốp dùng để hút khí hay hơi gọi là chất hấp phụ và những khí không bị hấp phụ gọi là khí trơ. Quá trình ngược lại của hấp phụ gọi là quá trình giải hấp phụ hay nhả hấp phụ. Các chất hấp phụ thường dùng là: than hoạt tính, đất sét hoạt tính, silicagen, keo nhôm, một số chất tổng hợp hoặc chất thải trong sản xuất như xỉ tro,... [4]. Than biến tính từ lõi ngô đã được chế tạo để xử lý amoni trong nước thải sinh hoạt với dung lượng hấp phụ amoni tối đa đạt 16,6 mg/g vật liệu [7]. Nhìn chung đây là phương pháp có chi phí thấp và độ ổn định cao. Tuy nhiên, phương pháp này có một số nhược điểm, bao gồm quá trình hoàn nguyên các vật liệu phức tạp, điều kiện pH hoạt động hiệu quả hẹp, tuổi thọ của các bộ trao đổi ion và chất hấp phụ bị hạn chế, đòi hỏi phải thay thế liên tục, điều này tạo ra các chất thải cần được xử lý và vì thế cần thêm các công trình xử lý phụ trợ [4].

### ***Phương pháp kết tủa hóa học***

Kết tủa hóa học được sử dụng để tạo thành muối có độ hòa tan thấp, chẳng hạn như magiê amoni photphat, bằng cách thêm các hóa chất như magiê clorua và axit photphoric hoặc photphat vào nước thải có nồng độ amoni cao, sau đó tách amoni khỏi nước thải. Loại bỏ amoni bằng cách kết tủa hóa học là phù hợp nhất khi kết hợp thu hồi P vì quá trình kết tủa thường yêu cầu quy trình phức tạp với việc bổ sung hóa chất đắt tiền. Do sự phụ thuộc của nồng độ  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  vào pH, giá trị pH là yếu tố ảnh hưởng chủ yếu. Nhiệt độ có thể ảnh hưởng đến trạng thái

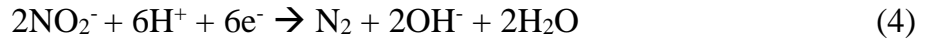
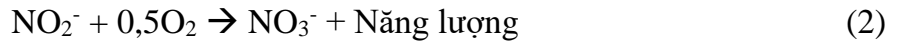
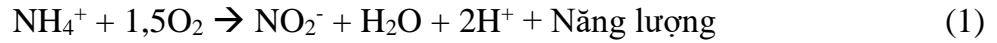
cân bằng ion hóa của hệ thống phản ứng và cũng có thể thay đổi độ hòa tan của kết tủa. Nhìn chung, kết tủa hóa học đạt được hiệu quả loại bỏ amoniac cao và MAP sau kết tủa có thể được tái sử dụng như một loại phân bón có giá trị kinh tế cao. Tuy nhiên, mối quan tâm chính với phương pháp xử lý này là liều lượng lớn hóa chất, dẫn đến chi phí cao và khả năng sinh ra chất ô nhiễm thứ cấp.

### ***Phương pháp oxy hóa điện hóa***

Trong vài thập kỷ qua, quá trình điện hóa đã được sử dụng rộng rãi để loại bỏ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  khỏi nước thải và nó đã thu được hiệu quả loại bỏ cao. Phương pháp này oxy hóa  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  thành  $\text{N}_2$  bằng cách sử dụng  $\text{Cl}_2$ , các gốc hydroxyl (OH), các gốc tự do superoxide ( $\text{O}_2\cdot$ ), và các hợp chất khác được tạo ra bởi điện phân, do đó loại bỏ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ . Jiachao Yao [103] đã thử nghiệm phương pháp oxy hóa điện hóa để xử lý amoni trong nước thải dệt nhuộm. Với nồng độ amoni trong nước thải là 160 mgN/L, quá trình điện hóa đã đạt được hiệu suất xử lý amoni cao nhất là 88,6% trong các điều kiện tối ưu. Quá trình oxy hóa điện hóa có hiệu suất loại bỏ amoni cao, và có thể diễn ra ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, giúp ngăn các hợp chất không phản ứng có thể bay hơi và được giải phóng. Tuy nhiên, sự hình thành các chất hữu cơ clo hóa tiềm năng và tiêu thụ năng lượng nhiều dẫn đến chi phí vận hành cao là những nhược điểm của phương pháp này.

### ***Phương pháp sinh học***

Các hợp chất của nitơ có thể được loại bỏ khỏi nước thải bằng cách chuyển hóa các dạng (amoni, nitrit và nitrat) thành  $\text{N}_2$  và giải phóng vào khí quyển. Sự chuyển hóa thường dựa trên quá trình nitrat hóa và khử nitrat hóa được tạo ra trong điều kiện hiếu khí và thiếu khí. Trong quá trình nitrat hóa, quá trình oxy hóa amoni thành nitrit được thực hiện bởi các vi khuẩn oxy hóa amoni (AOB). Sau đó, vi khuẩn oxy hóa nitrit (NOB) oxy hóa nitrit thành nitrat. Khử nitrat là một quá trình trong đó vi khuẩn khử nitrat hóa sử dụng nguồn carbon hữu cơ làm chất dinh dưỡng để khử nitrat và nitrit thành  $\text{N}_2$  trong điều kiện thiếu khí. Các phản ứng nitrat hóa và khử nitrat như sau [4]:



Các công nghệ điển hình được áp dụng phổ biến trong các hệ thống xử lý nước thải sử dụng 2 quá trình này bao gồm các hệ thống xử lý thiếu khí/hiếu khí (A/O) hoặc hệ thống xử lý theo mẻ (SBR). Quá trình nitrat hóa và khử nitrat có thể bị ảnh hưởng ở mức độ khác nhau bởi DO, pH, nhiệt độ, tỷ lệ C/N, HRT, thời gian lưu bùn (SRT), tỷ lệ nội tuần hoàn. Spagni và Marsili-Libelli [73] đã sử dụng bể xử lý dạng SBR để xử lý nước rỉ rác với giá trị COD trung bình là 2055 mg/L và amoni là 1200 mg/L. Thí nghiệm đã thu được tỷ lệ nitrat hóa và hiệu suất xử lý amoni (ARE) tương ứng đạt 98 và 99%. Do tỷ lệ C/N thấp, thử nghiệm này đã sử dụng một nguồn carbon hữu cơ bổ sung để đạt được hiệu quả xử lý tổng nitơ (TN) là hơn 95%. Ở nước ta, việc thử nghiệm quá trình nitrat hóa và khử nitrat hóa đã và đang được thực hiện trong nhiều nghiên cứu. Phương Thảo [6] đã nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố như: tải trọng hữu cơ, tải trọng BOD<sub>5</sub>, tải trọng amoni, tải trọng nitơ, nồng độ chất rắn lơ lửng trong bể sinh học (MLSS), tỉ lệ giá thể của hệ thống xử lý nước rỉ rác sử dụng công nghệ bể sinh học giá thể chuyển động (MBBR). Hệ thống MBBR đã đạt hiệu suất xử lý amoni tối ưu nhất 64,2% ở tải trọng amoni là 0,9 kg/m<sup>3</sup>.ngày. Tuy nhiên, để nước đầu ra đạt tiêu chuẩn đối với chỉ tiêu amoni thì cần có các bước xử lý nâng cao hoặc bổ sung công trình xử lý sinh học phù hợp.

Việc ứng dụng quá trình nitrat hóa có thể đem lại hiệu quả loại bỏ amoni cao với chi phí vận hành thấp, nhưng có một số nhược điểm. Hiện nay, quá trình nitrat hóa sinh học kết hợp khử nitrat hóa thường được sử dụng để loại bỏ amoni và chất hữu cơ trong nước thải. Quá trình nitrat hóa dưới dạng phản ứng 2 và 3 tiêu thụ lần



lượt 75% và 25% oxy làm chất nhận điện tử. Trong khi với quá trình khử nitrat sinh học trong phản ứng 4 và 5 tỉ lệ sử dụng chất hữu cơ làm chất nhường điện tử lần lượt là 40% và 60%. Đối với nước thải có C/N thấp, việc thiếu các chất nhường điện tử cản trở việc loại bỏ hoàn toàn các oxit nitơ và khi đó cần có sự bổ sung chất nhường điện tử từ các nguồn bên ngoài. Năng lượng cần thiết cho sự khử và hóa chất được sử dụng để cung cấp chất nhường điện tử lần lượt chiếm hơn 18% và 50% chi phí vận hành hệ thống xử lý nước thải. Vì vậy, việc phát triển các quy trình loại bỏ nitơ mới, chi phí vận hành được tối ưu hơn có ý nghĩa rất lớn. Đặc biệt là nước thải có tỷ lệ C/N thấp và nồng độ amoni cao.

### **Phương pháp đất ngập nước**

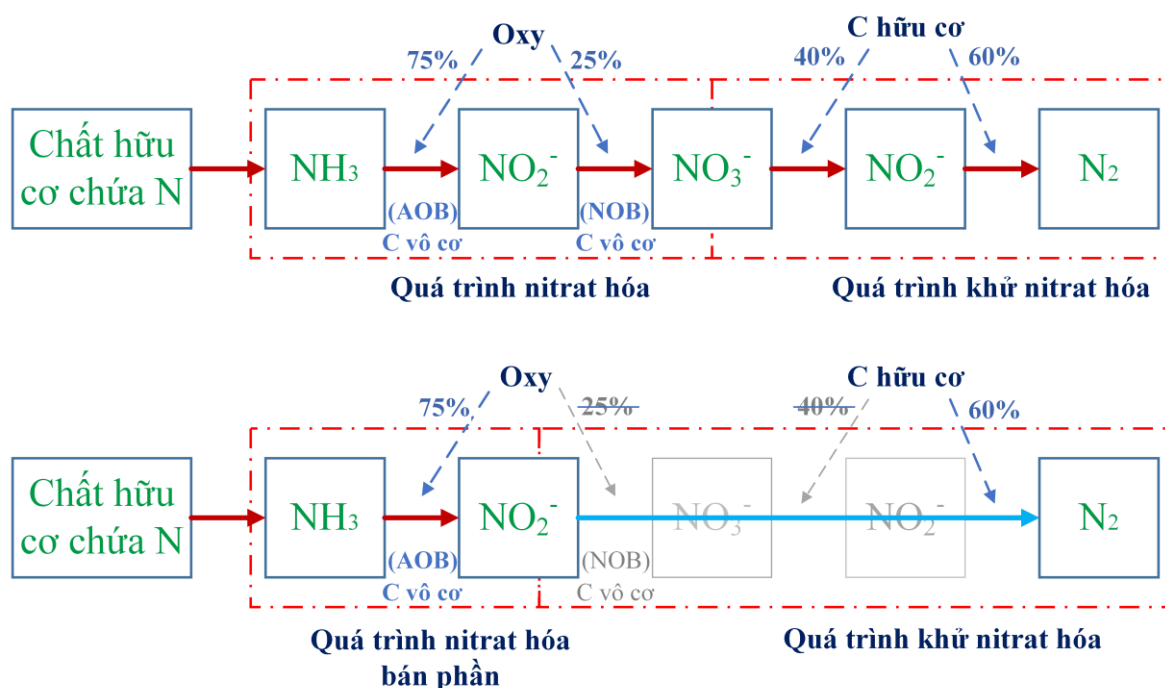
Đất ngập nước nhân tạo là các hệ thống đất ngập nước được thiết kế để kích thích các quá trình tự nhiên dựa trên sự tương tác giữa chất nền, vi sinh vật và thực vật để xử lý nước thải. Phương pháp đất ngập nước có ưu điểm là tiêu thụ năng lượng thấp và chi phí thấp, giảm thiểu và dễ bảo trì, thân thiện với môi trường và có tiềm năng ứng dụng cao ở các nước đang phát triển và cộng đồng nông thôn nhỏ. Phương pháp đất ngập nước được thiết kế và vận hành để loại bỏ chất hữu cơ, chất rắn lơ lửng, nitơ và phốt pho khỏi nước thải. Cơ chế để loại bỏ các hợp chất này (trong đó có amonia) là dựa trên sự kết hợp của nhiều quá trình hóa lý và sinh học như: quá trình sinh học (như nitrat hóa và khử nitrat hóa) là cơ chế chính của đất ngập nước và được thực hiện bởi các vi sinh vật sống cộng sinh trên rễ của thực vật hoặc lớp vật liệu, quá trình hấp thụ trực tiếp dinh dưỡng dạng amoni hoặc nitrat của thực vật để sử dụng cho quá trình sinh trưởng và phát triển hoặc quá trình hấp thụ amonia bởi các lớp vật liệu trồng cây.

## **1.2. QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN**

### **1.2.1. Cơ chế của quá trình nitrat hóa bán phần**

Trong giai đoạn khử nitrat hóa, các vi sinh vật dị dưỡng sẽ khử nitrat thành khí nitơ bằng cách sử dụng chất hữu cơ là chất nhường điện tử, trong khi nitrit, oxit nitric (NO) và oxit nitơ (N<sub>2</sub>O) được tạo dưới dạng chất trung gian [4]. Trong thời

gian gần đây, một số quy trình xử lý nitơ mới đã được chú ý bởi một số ưu điểm so với các quá trình xử lý truyền thống. Trong đó nổi bật là quá trình oxy hóa amoni thành nitrit, hay còn được gọi là nitrat hóa bán phần (partial nitrification-PN). Với quá trình này, các phản ứng diễn ra chủ yếu dựa trên hoạt động của các vi sinh vật AOB với sản phẩm chính là nitrit và được kiểm soát trong các điều kiện môi trường chuyên biệt. Hiện nay, quá trình PN thường được nghiên cứu kết hợp với các quá trình khử nitrit (nitrit denitrification) hoặc quá trình oxy hóa amoni kỵ khí (ANAMMOX) (Hình 1.2) nhằm chuyển hóa hoàn toàn nitơ trong nước thải về dạng khí nitơ tự do.



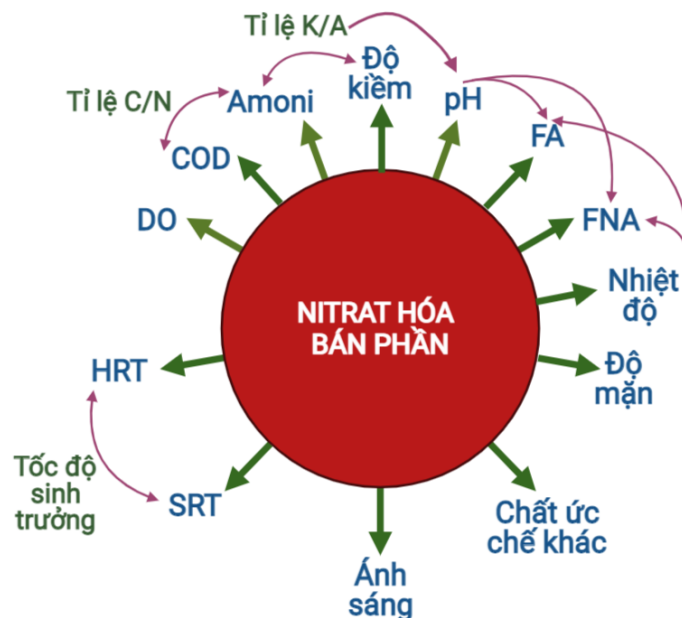
Hình 1.2 Các quá trình xử lý nitơ trong các hệ thống xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học

Để quá trình nitrit hóa diễn ra cần tạo môi trường tối ưu cho sự phát triển của các vi khuẩn oxy hóa amoni thành nitrit như AOA và AOB, trong khi phải ức chế các vi khuẩn nitrat hóa (NOB). Cách thức vận hành này giúp rút ngắn chu trình oxy hóa amoni, sản phẩm cuối cùng chủ yếu là nitrit và không có nitrat. Quá trình này lần đầu được phát hiện từ năm 1997, khi thực hiện các nghiên cứu về công nghệ hệ

thống đơn bậc xử lý amoni hiệu năng cao thông qua nitrit - Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite (SHARON). Trong nghiên cứu này, khi vận hành hệ thống ở nhiệt độ trên 25°C, tốc độ sinh trưởng của AOB nhanh hơn so với NOB. Do đó nếu vận hành ở thời gian lưu bùn (SRT) gần với tốc độ sinh trưởng của AOB, thì các vi khuẩn NOB sẽ bị rửa trôi. Ưu điểm của quá trình PN đó là có khả năng xử lý tốt các dòng nước thải có nồng độ amoni cao (> 500 mgN/L). Trong khí đó, PN yêu cầu chi phí đầu tư ban đầu thấp hơn do kích thước bể nhỏ hơn khi thời gian lưu bùn ngắn hơn. Quá trình cũng sản sinh ít bùn hơn, đồng thời so với quá trình nitrat hóa và khử nitrat hóa thông thường thì năng lượng cần thiết cho sục khí sẽ ít hơn 25% và nhu cầu nguồn carbon ít hơn 40% [26].

### 1.2.2. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình nitrat hóa bán phần

Nitrat hóa bán phần hiệu quả có thể đạt được bằng cách tích lũy AOB và ức chế NOB. Để đạt được điều này thì vì hiểu rõ các thông số ảnh hưởng đến sự tăng trưởng của chúng là rất quan trọng. Các thông số này có thể bao gồm: DO của bể xử lý, nhiệt độ, pH, FA, FNA, độ kiềm, độ mặn, HRT, và một số chất độc hại khác.



Hình 1.3 Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình nitrat hóa bán phần và mối quan hệ giữa các yếu tố

### 1.2.2.1. Nồng độ oxy hòa tan (DO)

DO là một thông số rất quan trọng đối với sự phát triển của mọi loài sinh vật trong đó có các vi sinh vật tham gia quá trình nitrat hóa như AOB và NOB. Hằng số bão hòa Monod của oxy được xác định đối với AOB và NOB lần lượt là 0,3 và 1,1 mg/L [95], đồng nghĩa với việc AOB có ái lực với oxy cao hơn so với NOB tại nồng độ DO thấp. Vì vậy, việc kiểm soát nồng độ oxy hòa tan trong bể xử lý là một phương pháp thích hợp để kiểm soát hoạt động của AOB và NOB, từ đó giúp quá trình PN diễn ra. Nồng độ DO thấp (0,5 mg/L) không ảnh hưởng tới quá trình oxy hóa amoni trong khi quá trình oxy hóa nitrit bị ức chế mạnh hơn. Hơn nữa, DO thấp đã làm tăng tốc độ tăng trưởng của AOB lên gấp đôi trong khi tốc độ tăng trưởng của NOB không thay đổi. Nếu kiểm soát DO nghiêm ngặt ở mức dưới 1 mg/L thì tốc độ tăng trưởng của AOB có thể nhanh gấp 2,6 lần so với NOB. Thy và cộng sự [44] đã tiến hành thử nghiệm vận hành quá trình PN bằng việc kiểm soát DO và nồng độ amoni tự do (FA). Kết quả đã cho thấy, với giá trị DO duy trì ở mức  $0,3 \pm 0,1$  mg/L, hiện tượng tích lũy nitrit đã bắt đầu diễn ra sau 15 ngày vận hành. Tuy nhiên, việc vận hành ở nồng độ DO quá thấp trong thời gian dài sẽ dẫn đến giảm hiệu quả xử lý amoni, xuất hiện vi khuẩn hình que, nấm, giảm khả năng lắng và gây ra hiện tượng bùn nổi trong bể xử lý. DO đã được điều chỉnh tăng lên 0,6 mg/L sau 50 ngày vận hành để hạn chế các vấn đề trên. Lilong Yan và cộng sự [102] lựa chọn kết hợp vùng sục khí và không sục khí trong cùng 1 bể xử lý để hạn chế ảnh hưởng của hiện tượng bùn nổi. Sự thay đổi đột ngột về nồng độ oxy giữa các vùng đã gây ra sự ức chế tới các vi sinh vật NOB mặc dù nồng độ DO nằm trong khoảng 0,7-1,2 mgO<sub>2</sub>/L.

Như vậy, kiểm soát DO thấp là một phương thức hiệu quả để vận hành quá trình PN. DO có thể được kiểm soát linh hoạt ở giá trị dưới 2 mg/L để hạn chế các vấn đề liên quan tới bùn hoạt tính cũng như giảm mức độ phức tạp của hệ thống liên quan tới các thiết bị giám sát để duy trì nồng độ DO thấp (dưới 0,5 mg/L). Khi đó, việc giám sát đồng thời các thông số vận hành khác là cần thiết để đạt được quá trình PN.

### 1.2.2.2. Nhiệt độ

Nhiều nghiên cứu đã chứng minh nhiệt độ của bể xử lý có mối liên hệ với hiệu quả hoạt động của quá trình PN do nhiệt độ tác động tới hoạt động của các vi sinh vật chính. Quá trình PN có thể được vận hành thành công ở nhiệt độ thấp dưới 15 °C. Tuy nhiên, nhiệt độ trên 25°C đã được chứng minh là phù hợp để vận hành quá trình này PN bên cạnh việc kiểm soát các thông số vận hành khác [89]. Nhiệt độ 30-35 °C là nhiệt độ tối ưu. Tuy nhiên, điều kiện vận hành này nên được xem xét cùng với nhu cầu về năng lượng cần thiết để duy trì nhiệt độ so với hiệu quả thực tế mà hệ thống đem lại.

### 1.2.2.3. pH, amoni tự do (FA), axit nitơ tự do (FNA)

Sự ức chế quá trình nitrat hóa bởi nồng độ nitrit và pH lần đầu tiên đã được quan sát bởi Anthonisen [10]. Khi nitrit được tạo ra, độ pH giảm do sự giải phóng các ion hydro. Nitrit được tạo ra do đó sẽ tồn tại ở trạng thái cân bằng với dạng không ion (FNA). Kết quả nghiên cứu đã cho thấy sự ức chế quá trình nitrat hóa có liên quan đến nồng độ FNA chứ không phải là nồng độ  $\text{NO}_2^-$ , và sự ức chế nhóm vi sinh vật oxy hóa amoni (AOB) được bắt đầu ở nồng độ FNA là 0,22-2,8 mg  $\text{HNO}_2\text{-N/L}$ . Một số nghiên cứu khác đã báo cáo ngưỡng ức chế trong phạm vi 0,42-1,72 mg  $\text{HNO}_2\text{-N/L}$ , tại ngưỡng này thì hoạt động của AOB giảm xuống 50%. Sự khác biệt về giới hạn ức chế này có thể gây ra bởi ảnh hưởng kết hợp của các yếu tố vận hành khác nhau cũng như mật độ vi sinh vật trong bùn hoạt tính được sử dụng trong các nghiên cứu.

Đối với nhóm vi sinh vật NOB, phạm vi nồng độ FNA ảnh hưởng đến hoạt động NOB đã được tìm thấy bắt đầu từ 0,011-0,07 mg  $\text{HNO}_2\text{-N/L}$ , trong đó sự ức chế hoàn toàn được quan sát thấy ở 0,026-0,22 mg  $\text{HNO}_2\text{-N/L}$ . Chi *Nitrobacter* là chi chiếm ưu thế trong hầu hết mẫu bùn của các nghiên cứu được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm. Trong khi đó *Nitrospira* là chi chủ yếu xuất hiện trong hệ thống quy mô lớn. *Nitrospira* nhạy cảm với FNA hơn *Nitrobacter* (bị ức chế hoàn toàn hoạt động hấp thụ oxy ở nồng độ FNA dưới 0,03 mg  $\text{HNO}_2\text{-N/L}$ ).

FA có thể gây bất hoạt hoặc ly giải tế bào bằng cách gây mất cân bằng proton bên trong tế bào, ức chế trực tiếp các enzym (như các chất cao phân tử ngoại bào (EPS), hoặc phá vỡ cấu trúc quần xã vi sinh vật. Ảnh hưởng của FA tới AOB và NOB trong một số nghiên cứu đã công bố được thể hiện chi tiết trong bảng 1.2. Cụ thể, hoạt động của NOB có thể bị ức chế đáng kể ở FA dưới 9 mgN/L, trong khi hoạt động AOB bắt đầu giảm ở mức FA từ 10-300 mgN/L. Do khả năng chịu FA khác nhau của AOB và NOB, việc ức chế NOB và vận hành được quá trình PN trong nước thải có nồng độ FA cao là tương đối đơn giản, như nước thải từ bể lên men kỵ khí chứa 30-560 mgN/L FA [90].

Như vậy có thể thấy, để đạt được quá trình PN, việc duy trì sự khác biệt đồng thời tối đa giữa tốc độ tăng trưởng AOB và NOB là quan trọng, từ đó loại bỏ được NOB khỏi bùn. Sự tăng trưởng này có thể được kiểm soát khi mà NOB nhạy cảm hơn với FNA và FA so với AOB. Tuy nhiên, cũng cần lưu ý rằng, theo Marisol Belmonte [15] hiệu ứng ức chế gây ra bởi FA và FNA chỉ mang tính chất tạm thời. Khi amoni và nitrit được xử lý và nồng độ giảm dần, thì sự ức chế bởi FA và FNA cũng sẽ giảm. Vì vậy, không thể duy trì một giá trị FA và FNA cố định để kiểm soát và vận hành quá trình PN trong thực tế.

*Bảng 1.2: Giới hạn ức chế của FA tới AOB và NOB trong một số nghiên cứu.*

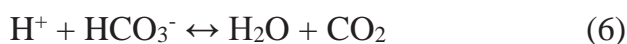
STT	Nhóm vi sinh vật	Giới hạn ức chế (mg N/L)	Điểm lưu ý	Tài liệu tham khảo
<b>AOB</b>				
1	AOB	> 210	ARE giảm 9,4%	[90]
2	<i>Nitrosomonas</i>	10-150	Bùn hoạt tính	[10]
3	AOB	70	Bể SHARON; FA bắt đầu ức chế AOB	[36]
4	AOB	300	Bể SHARON	[82]
5	<i>Nitrosomonas</i>	>16	SBR	[81]
6	AOB	24.7	AOB bị ức chế	[47]
7	AOB	10	Lượng AOB bắt đầu giảm	[25]
<b>NOB</b>				
8	<i>Nitrobacter</i>	0.1-1.0	Bùn hoạt tính	[10]

9	<i>Nitrobacter</i>	<1.0 - 9	<i>Nitrobacter</i> bị ức chế hoàn toàn tại FA > 6.0 mg N/L; Hoạt động trao đổi chất giảm 12% tại FA = 6.0-9.0 mg N/L	[81]
10	NOB	23	Bể xử lý hiếu khí thiếu khí dòng chảy liên tục; NAR = 90%	[25]
11	NOB	4.12-8.24	Hoạt động của NOB bị ức chế và quá trình PN hoạt động	[47]

#### 1.2.2.4. Độ kiềm

pH và độ kiềm liên quan trực tiếp tới cơ chế hoạt động của các vi sinh vật tham gia quá trình nitrat hóa chủ yếu bao gồm AOB và NOB. Đây là nhóm các vi sinh vật tự dưỡng sử dụng CO<sub>2</sub> là nguồn carbon chính. Năng lượng cho sự phát triển sẽ được tạo ra từ phản ứng oxy hóa amoni và nitrit theo các phản ứng 2 và 3.

Ion H<sup>+</sup> được tạo ra làm giảm pH của bể xử lý. Trong khi đó, quá trình nitrat hóa thường nhạy cảm với điều kiện pH. Tốc độ xử lý có thể giảm đáng kể khi pH giảm xuống dưới 6,8. Lúc này vai trò của độ kiềm được thể hiện thông qua việc ngăn sự sụt giảm pH theo phản ứng sau [3]:



Theo phản ứng (6), mỗi mol H<sup>+</sup> sẽ tiêu thụ 1 mol HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Như vậy, độ kiềm thường mất đi trong hệ thống xử lý bằng bùn hoạt tính với quá trình nitrat hóa. Cụ thể độ kiềm sẽ được tiêu thụ cùng với sự oxy hóa amoni trong bể xử lý. Mỗi mg amoni được oxy hóa sẽ tiêu thụ tối thiểu 7,1 mg HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Việc duy trì độ kiềm phù hợp sẽ giúp duy trì độ pH ổn định cho bể xử lý. Ở các giá trị pH 5,8 đến 6,0, hiệu quả xử lý amoni có thể chỉ còn bằng 10% đến 20% so với pH 7,0. Độ pH từ 7,0 đến 7,2 thường được sử dụng để duy trì hiệu quả nitrat hóa. Đối với nước có độ kiềm thấp thì cần được bổ sung kiềm để đảm bảo hiệu quả xử lý. Lượng kiềm được thêm vào phụ thuộc vào nồng độ kiềm ban đầu và nồng độ amoni cần xử lý. Sau khi nitrat hóa hoàn toàn, độ kiềm dư là từ 70 đến 80 mg/L [83].

pH sẽ ảnh hưởng tới nồng độ FA và FNA từ đó giúp kiểm soát quá trình PN thông qua việc ức chế NOB. Vì vậy, việc kiểm soát pH thông qua điều chỉnh độ

kiềm cũng là một phương pháp để đạt được quá trình PN. Nồng độ FNA sẽ tăng lên khi pH giảm xuống thấp do thiếu hụt độ kiềm, từ đó gây ức chế các vi sinh vật NOB. Ngược lại khi độ kiềm quá cao, ngăn pH giảm. Kết quả là sự ức chế của FNA giảm thiểu đáng kể [15, 111].

Bên cạnh đó, khoảng 10% độ kiềm trong nước đóng vai trò là nguồn carbon vô cơ cho các vi sinh vật AOB và NOB [23]. Để đảm bảo duy trì được tính đậm của môi trường đồng thời cung cấp đủ nguồn carbon cho các vi sinh vật, nhiều nghiên cứu đã tiến hành khảo sát tỉ lệ mol kiềm/amoni (K/A) để lựa chọn được độ kiềm phù hợp nhất cho quá trình xử lý. Daehee Choi và cộng sự [23] đã thử nghiệm quá trình PN trong bể xử lý dòng chảy liên tục với nồng độ amoni trong nước đầu vào luôn được duy trì ở nồng độ cao ( $680 \pm 120$  mg/L). Khi tỉ lệ K/A được điều chỉnh tăng dần từ 0,5 lên 2 thì tỉ lệ ARE và NAR tăng dần từ  $33 \pm 5$  % và  $33,1 \pm 4,89$  % lên  $72 \pm 1,19$  % và  $71,6 \pm 1,1$ %. Tỉ lệ K/A = 2 tương đương với tỉ lệ 7,1 g kiềm tiêu thụ với mỗi g amoni được xử lý. Như vậy, trong nghiên cứu này tỉ lệ 2 (theo mol) hay 7,1 (theo khối lượng) chưa phải điều kiện để phát huy tối đa quá trình PN. Trong khi đó, ở cùng nồng độ amoni đầu vào, thì giá trị ARE và NAR có thể đạt lần lượt 99% và 94,1% khi tỉ lệ K/A được tăng lên 2,3 [71]. Tuy nhiên, do mối liên hệ trực tiếp tới pH của môi trường mà tỉ lệ này cần phải được điều chỉnh tùy thuộc vào nồng độ amoni ban đầu. Nếu sử dụng tỉ lệ 2,3 cho những nồng độ amoni cao hơn có thể khiến pH tăng cao và ảnh hưởng tới hoạt động của các vi sinh vật [38, 71]. Một số tỉ lệ K/A thích hợp khác được tổng hợp chi tiết hơn trong Bảng 1.3.

Như vậy, các kết quả nghiên cứu đều cho thấy vai trò quan trọng của độ kiềm đối với quá trình nitrat hóa nói chung và nitrat hóa bán phần nói riêng. Mặc dù không tạo ra sự cạnh tranh trực tiếp về nguồn carbon do nhu cầu của NOB thấp hơn đáng kể so với AOB, nhưng độ kiềm giúp duy trì giá trị pH để đạt được các giá trị FA và FNA cho quá trình PN. Tuy nhiên phần lớn các nghiên cứu hiện nay vẫn tập trung vào thông số FA và FNA, trong khi có rất ít các nghiên cứu về kiểm soát tỉ lệ K/A. Việc nghiên cứu khảo sát một cách toàn diện về tỉ lệ này là cần thiết để đạt được quá trình PN có hiệu quả cao và ổn định.



Bảng 1.3: Tổng hợp tỉ lệ độ kiềm/amonit trong một số nghiên cứu liên quan tới quá trình nitrat hóa bán phần

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Độ kiềm (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	Tỉ lệ K/A	Kết luận	Tài liệu tham khảo
1	PN-SBR (Anammox)	Nước rỉ rác	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 1150-3.012 mg/L Chu kỳ 8 tiếng Nhiệt độ 36 °C DO: 2 mg/L Tăng dần nồng độ amonit	Giai đoạn 1: 5.099 Giai đoạn 2: 14.647	Giai đoạn 1: 1,2 Giai đoạn 2: 1,36	Việc tập trung kiểm soát độ kiềm đã giúp quá trình PN hoạt động ổn định, tỉ lệ NAR đạt 40-60 % và phù hợp để xử lý tiếp bằng quá trình Anammox.	[33]
2	PN-CSTR (Anammox)	Nước thải giả định	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 680 (mg/L) Độ kiềm: 2.430 (mgCaCO <sub>3</sub> /L) Nhiệt độ: 30 °C Tốc độ sục khí (3 L/phút) HRT: 12, 15, 19 (giờ)	2.430	1	Bể PN dòng chảy liên tục và HRT là 19 giờ đã được vận hành thành công ở tải lượng nitơ là 0,71kgN/m <sup>3</sup> /ngày. Với tỉ lệ K/A được kiểm soát ở giá trị 1 thì nước thải sau xử lý phù hợp để tiếp tục xử lý bằng quá trình Anammox	[23]
3	SBR sục khí	Nước thải chần	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 350, 550 và	Giai đoạn 1:	Giai đoạn 1: 2,63	Nồng độ FNA gây khả năng ức chế NOB nhiều hơn	[15]

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Độ kiềm (mgCa CO <sub>3</sub> /L)	Tỉ lệ K/A	Kết luận	Tài liệu tham khảo
	luân phiên	nuôi lợn sau kỵ khí	880 (mg/L) Nhiệt độ: 33 °C pH không kiểm soát HRT: 6 (ngày)	3.290 Giai đoạn 2: 4.125 Giai đoạn 3: 3.608	Giai đoạn 2: 2,1 Giai đoạn 3: 1,15	so với FA và vì vậy FNA nên được sử dụng để kiểm soát quá trình.	
4	MBBR	Nước thải khai thác than	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 92-118 mg/L Nhiệt độ: không kiểm soát pH 6,5-7,5 HRT: 36 (giờ)	2.300-11.000	0,5-2,5	Độ kiềm là một yếu tố quan trọng trong quá trình xử lý amoni. ARE tăng từ 13% lên 88% khi natri bicarbonate được thêm vào. Nhìn chung, ARE sẽ tăng với sự gia tăng lượng kiềm  Quá trình PN có thể đạt được dưới tác dụng ức chế của cả FA và FNA với NOB. Khi độ kiềm đủ hoặc dư, pH được duy trì ở mức cao và do đó FA là yếu tố ức chế chính. Khi độ kiềm không được bổ sung đủ, pH giảm nhanh chóng	[119]

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Độ kiềm (mgCa CO <sub>3</sub> /L)	Tỉ lệ K/A	Kết luận	Tài liệu tham khảo
						và khi đó FNA tăng và làm ức chế NOB.  Tác dụng ức chế của FA và FNA lên NOB chỉ tạm thời. Khi sự ức chế chấm dứt, hoạt động của NOB sẽ được phục hồi	
5	MBBR	Nước thải từ quá trình nén bùn kỵ khí của hệ thống xử lý nước thải đô thị	T-N: 340–420 mg/L  Nhiệt độ: 16-29 °C  HRT: 5 (giờ)	1.500	1,132-2,632	Tỉ lệ K/A tăng là nguyên nhân chính khiến pH và FA tăng. Nồng độ FA cao sẽ ức chế NOB, từ đó sự tích tụ NAR tăng lên đáng kể.	[38]
6	Bể hiếu khí/thiếu khí luân	Nước thải sau xử lý thiếu	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 310 mg/L  Nhiệt độ: 15,7-27,2  pH: 7,55	Giai đoạn 1: 1..600  Giai đoạn 2:	Giai đoạn 1: 1,6  Giai đoạn 2: 1,6  Giai đoạn	Ức chế NOB bằng FNA giúp duy trì quá trình PN một cách hiệu quả  Việc duy trì tích	[111]

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Độ kiềm (mgCa CO <sub>3</sub> /L)	Tỉ lệ K/A	Kết luận	Tài liệu tham khảo
	phiên	khí	DO: 0,33-7,4 mg/L HRT: 36 (giờ)	1.650 Giai đoạn 3: 1.530 Giai đoạn 4: 1.585 Giai đoạn 4: 1.585 Giai đoạn 5: 2.410	3: 1,38 Giai đoạn 4: 1,38 Giai đoạn 4: 1,19 Giai đoạn 5: 1,96	lũy nitrit trong thời gian dài khó có thể được duy trì khi chỉ sử dụng FA để ức chế NOB. Trong khi đó, việc bổ sung quá nhiều kiềm ngăn cho pH giảm, từ đó FNA giảm.	
7	PN-Anamox	Nước thải chăn nuôi lợn	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 231 Nhiệt độ: 28-32 °C pH: 8-8,5 DO: 1,4-1,8 mg/L HRT: 7-12 (giờ)	1.433	1,7	Quá trình nitrat hóa tiêu thụ một lượng lớn kiềm (1 g NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N đòi hỏi độ kiềm 7,07 g/L), vì vậy giá trị pH và nồng độ FA cũng giảm nhanh chóng . Điều này làm giảm khả năng ức chế NOB. Do đó, để tăng tích lũy nitrit, cần phải điều chỉnh độ kiềm khác so với giá trị trên.	[77]

#### 1.2.2.5. Tỷ lệ carbon/nitơ

Carbon, nitơ và photpho là 3 thành phần quan trọng nhất trong số các chất dinh dưỡng. Tỷ lệ C/N/P trong khoảng 100: 5: 1 hay 100: 10: 1 là những tỉ lệ tối ưu cần được duy trì để đảm bảo hoạt động của vi sinh tối đa trong bể hiếu khí. Tỷ lệ C/N cao của nước thải đầu vào hệ thống xử lý đã được chứng minh là có thể ảnh hưởng tới sự phát triển của các vi sinh vật tham gia quá trình nitrat hóa, đặc biệt là NOB. Ngược lại, tỷ lệ C/N thấp có lợi cho AOB [55]. Các vi sinh vật dị dưỡng có thời gian nhân đôi ngắn hơn so với AOB, vì vậy khi có lượng carbon hữu cơ dồi dào sẽ tạo điều kiện cho vi sinh vật dị dưỡng phát triển và cạnh tranh nguồn oxy trong bể xử lý khiến cho AOB bị rửa trôi. Kết quả là quá trình PN mất ổn định và không có khả năng tích lũy nitrit. Sự tích tụ nitrit tăng lên với tỷ lệ C/N giảm trong các bể sinh học giá thể chuyển động quy mô phòng thí nghiệm và tỷ lệ nitrat hóa tối đa được quan sát thấy khi tỷ lệ C/N thấp hơn 6 [108] và quá trình PN đã hoạt động khi tỉ lệ này trong khoảng 4-6 [18]. Ngoài ra, NAR cao trên 95% được quan sát thấy ở tỷ lệ C/N thấp là 2,33 [61]. Việc giảm tỷ lệ C/N xuống 0,2 không gây ảnh hưởng đáng kể đến quá trình oxy hóa amoni thành nitrit, nhưng C/N 0,3 đã dẫn đến sự cạnh tranh giữa vi sinh vật tự dưỡng và dị dưỡng dẫn tới các ảnh hưởng lâu dài tới quá trình xử lý [59]. Mặt khác, khả năng lắng bùn cũng bị ảnh hưởng bởi tỷ lệ C/N, đây là điểm quan trọng khi mà việc làm giàu AOB cần thời gian giữ bùn (SRT) cao hơn nhiều so với vi sinh vật dị dưỡng. Khi tỷ lệ C/N tăng từ 1,1 lên 2,5, chỉ số thể tích bùn (SVI) giảm từ 111,7 xuống 83,9 mL/g và bùn hạt có xu hướng tăng lên, trong khi tỷ lệ bông bùn nhỏ giảm, cho thấy khả năng xử lý bùn được cải thiện khi tỷ lệ C/N tăng lên [55].

Là thành phần chính giúp tạo nên bông bùn hoạt tính, chất nền polymer ngoại bào (EPS) đóng một vai trò trong việc liên kết các tế bào vi sinh vật để hình thành sinh khối và thúc đẩy hình thành bông bùn [48]. Hàm lượng EPS tăng lên khi tỷ lệ C/N tăng lên, tạo điều kiện cho sự hình thành bông bùn với kích thước hạt lớn [18]. Như vậy, với những vấn đề trên, tỷ lệ C/N quá cao hoặc quá thấp cũng không có lợi cho việc duy trì lượng sinh khối AOB cần thiết. Tỷ lệ quá cao sẽ thúc đẩy tăng

trường vi sinh vật dị dưỡng, và tỉ lệ quá thấp sẽ gây ra sản xuất bùn ít hơn và thậm chí gây ra sự suy giảm hệ sinh học. Tuy nhiên, với khả năng vận hành tốt ở tỉ lệ C/N thấp, công nghệ nitrat hóa bán phần phù hợp để thay thế cho các quá trình xử lý sinh học truyền thống trong việc xử lý amoni trong các loại nước thải như nước thải chăn nuôi, nước thải giết mổ, nước rỉ rác,...Việc xử lý các loại nước thải này thường đòi hỏi việc theo dõi và bổ sung các hợp chất hữu cơ cho vi sinh vật.

*Bảng 1.4: Tổng hợp tỉ lệ C/N trong một số nghiên cứu liên quan tới quá trình PN*

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Tỉ lệ C/N	Kết luận	Tài liệu tham khảo
1	PN-Anammox-SBR sục khí gián đoạn	Nước thải giả định	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 27-32 mg/L Chu kỳ 8 tiếng Nhiệt độ 20 °C DO: 0,7 mg/L pH: 7,3-7,9	1 - 3	Sự hiện diện của COD quá mức thúc đẩy sự gia tăng của vi sinh vật dị dưỡng (C/N > 2). Chúng cạnh tranh NO <sub>2</sub> -N với AnAOB và oxy với vi khuẩn AOB, làm giảm hiệu quả loại bỏ N nói chung.	[9]
2	AOOA	Nước thải giả định	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 1.320-2.040 (mg/L) COD: 2.456 - 3.925 (mg/L) Nhiệt độ: 27-32°C pH: 7 HRT: 22.7 (giờ) SRT: 15-25 ngày	2	Hệ AOOA sử dụng quá trình PN có khả năng xử lý tốt COD và TN với tỉ lệ C/N thấp. Quá trình PN-khử nitrat hóa tiêu tốn ít carbon hơn so với nitrat hóa-khử nitrat hóa truyền thống.	[20]

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Tỉ lệ C/N	Kết luận	Tài liệu tham khảo
			MLSS: 3.500 ± 500 DO: 0,1 - 0,5 mg/L			
3	PN-CSTR (Bùn hạt)	Nước thải giả định	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 55-200 mg/L COD (acetate): 350-1.500 mg/L Nhiệt độ: 28 °C pH không kiểm soát HRT: 0,5 (ngày) DO: 7 mg/L	28 - 1	Nghiên cứu đã phát triển thành công phương thức vận hành quá trình PN với bùn hạt hoạt tính. Ban đầu bùn hạt được hình thành dưới điều kiện COD cao. Sau đó COD được điều chỉnh giảm trong khi tăng độ kiềm. Kết quả là AOB ( <i>N.europaea</i> ) được làm giàu giúp quá trình PN đạt hiệu suất cao	[15]
4	PN-MBBR	Nước rỉ rác	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 60 mg/L COD (natri acetate) Nhiệt độ: 12 °C DO: 3 mg/L MLSS: 1.380	0, 1, 2, 3	Việc tăng tỉ lệ C/N có thể làm giảm sự hiện diện của AOB từ đó ảnh hưởng tới quá trình PN. Tỉ lệ C/N = 1 - 2 là phù hợp cho quá trình PN vận hành ở 12°C trong C/N = 0 hoặc 3 có thể khiến quá trình PN không vận hành tốt	[26]

STT	Công nghệ	Loại nước thải	Thông số kỹ thuật	Tỉ lệ C/N	Kết luận	Tài liệu tham khảo
5	PN-SBR	Nước thải sinh hoạt	T-N: 340–420 mg/L Chu kỳ 6 tiếng và 8 tiếng pH: 7,2 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N: 57,4 mg/L	2,3 ± 0,6	Quá trình PN được vận hành thành công và cho thấy sự phù hợp với các loại nước thải có tỉ lệ C/N thấp.	[86]

#### 1.2.2.6. Độ mặn

Độ mặn có thể ảnh hưởng tới các vi sinh vật tham gia quá trình xử lý sinh học. Tuy nhiên, sự khác biệt về khả năng chịu mặn của AOB và NOB có thể được sử dụng như một biện pháp để đạt được quá trình PN. NOB nhạy cảm hơn với nồng độ muối cao so với AOB [78]. Các phân tích quần thể vi sinh vật đã cho thấy tỷ lệ sống sót của NOB giảm mạnh khi độ mặn trên 10 g/L và khả năng tồn tại của NOB là dưới 1% khi độ mặn cao hơn 20 g/L. Trong khi đó, tỉ lệ sống sót của AOB tại độ mặn trên 20 g/L so với độ mặn 0 g/L vẫn đạt 50%.

Như vậy, quá trình PN vẫn có thể được vận hành thành công nếu kiểm soát tốt các điều kiện môi trường. Theo Liu Ye [104] độ mặn cao và thời gian ức chế lâu dài là hai yếu tố chính để một hệ thống có thể đạt được quá trình xử lý nitơ thông qua quá trình PN. Để đạt được độ nitrit hóa ổn định trong SBR, điều kiện độ mặn lớn hơn 7,9 g/L và thời gian ức chế trong hơn 60 ngày được cho là phù hợp nhất. Độ mặn cao làm tốc độ xử lý nitơ bằng con đường tắt với quá trình PN trở nên nhanh hơn. Bằng cách thêm muối với nồng độ lần lượt là 5,2 g/L, 7,6 g/L và 10,2 g/L, tỷ lệ NAR của các hệ thống đều tăng trên 95% và duy trì ổn định. NOB chỉ được rửa trôi một phần khỏi hệ thống ở độ mặn thấp (dưới 7,6 g/L) sau 2 tháng ức chế và gần như chết trong hệ thống độ mặn cao (trên 10,2 g/L) trong giai đoạn đầu.



Cũng theo Yao Yuan [107], độ mặn còn làm tăng kích thước bông bùn, kích thích sản sinh EPS có hàm lượng carbohydrate cao, nhưng có tác động không đáng kể đến khả năng lắng bùn và khử nước. Tuy nhiên, sự tăng lên của EPS khi tăng độ mặn có thể làm tăng mức độ tắc màng khi màng lọc sinh học được sử dụng. Điều này có thể hạn chế khả năng kết hợp MBR và PN để xử lý nước thải có độ mặn, hoặc yêu cầu những biện pháp vệ sinh màng và cơ chế vận hành riêng biệt để có thể duy trì được mức độ hoạt động ổn định của màng lọc.

#### *1.2.2.7. Ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực và thời gian lưu bùn*

Vi khuẩn AOB có tốc độ tăng trưởng tối đa là  $0,54 \pm 0,09$  ngày<sup>-1</sup>, trong khi vi khuẩn NOB có tốc độ tăng trưởng tối đa là  $0,67 \pm 0,03$  ngày<sup>-1</sup> [66]. Thời gian nhân đôi của vi khuẩn AOB tối thiểu là 7-8 giờ trong khi của NOB là 10-13 giờ [63]. Do thời gian nhân đôi của AOB ngắn hơn so với NOB cho nên việc kiểm soát vi khuẩn NOB có thể đạt được bằng việc kiểm soát thời gian lưu thủy lực và lưu bùn (HRT và SRT). Nếu HRT được đặt ngắn hơn thời gian nhân đôi của vi khuẩn AOB thì quá trình oxy hóa amoni sẽ không xảy ra và nếu HRT được đặt lâu hơn thời gian nhân đôi của vi khuẩn NOB thì hệ thống sẽ trải qua quá trình tạo nitrat. Vì lí do này HRT nên được đặt lâu hơn thời gian nhân đôi của AOB nhưng phải ngắn hơn thời gian nhân đôi của NOB. Ngoài ra các hệ thống PN sẽ phải tránh giữ lại bùn do việc tái chế sinh khối sẽ làm cho vi khuẩn NOB sẽ tồn tại trong hệ thống và phát triển trong đó.

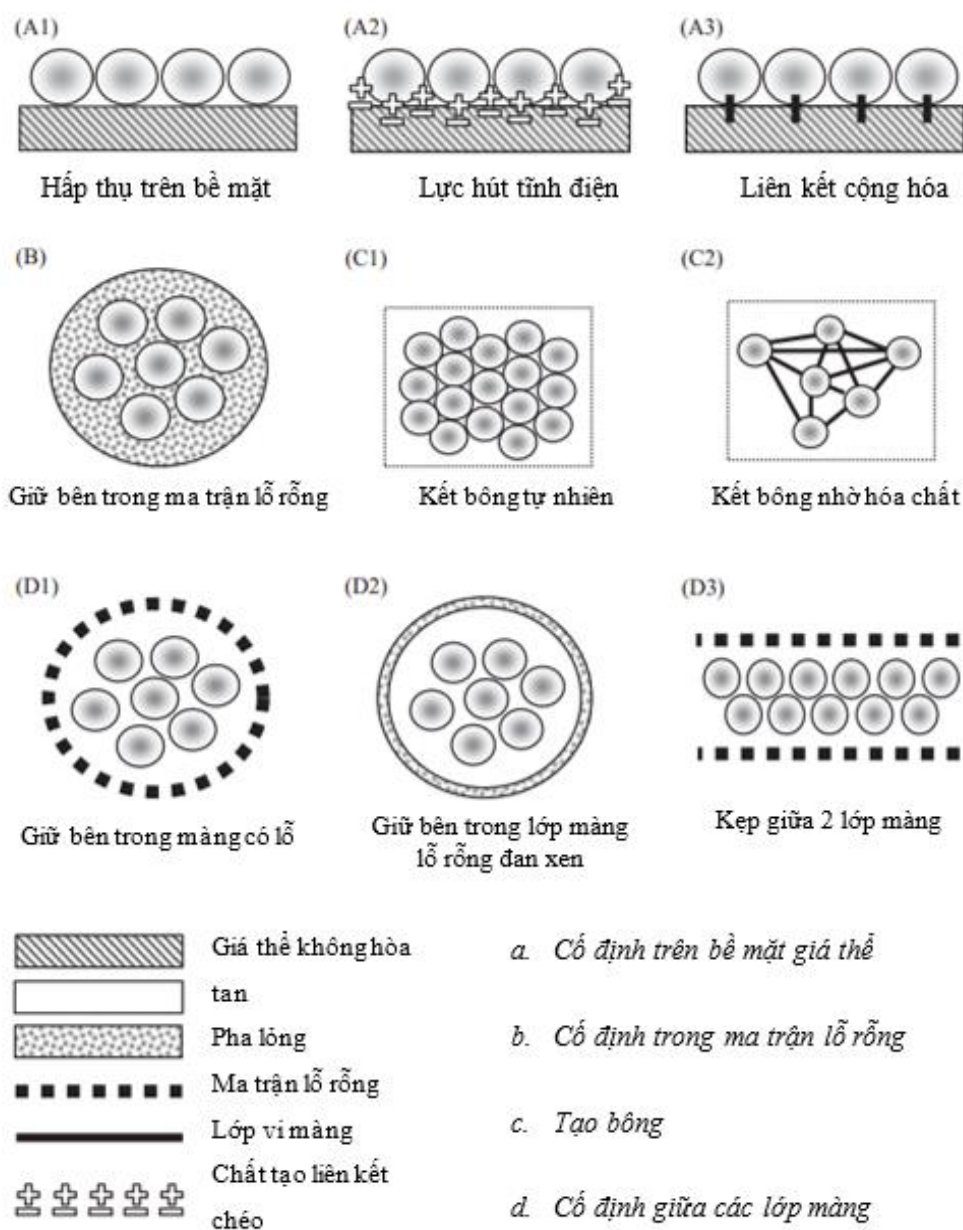
SRT cũng có thể ảnh hưởng đến các vi sinh vật trong hệ thống nitrat hóa bán phần, SRT nên được kiểm soát ở mức thấp hơn thời gian nhân đôi của NOB, đảm bảo rằng có thể rửa trôi NOB ra khỏi bể xử lý. Tuy nhiên, SRT ngắn cũng làm mất sinh khối AOB. Theo cách này, hệ thống nitrat hóa bán phần vận hành như quá trình tăng trưởng lơ lửng.

### **1.3. SINH KHỐI DẠNG HẠT TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI**

#### **1.3.1. Giới thiệu về công nghệ**

Công nghệ cố định vi sinh vật được phát triển từ công nghệ cố định enzyme

ứng dụng trong ngành công nghiệp hóa sinh từ những năm 1960. Với công nghệ này, các vi sinh vật có ích sẽ được cố định trong không gian hạn chế của chất mang nhưng vẫn có khả năng thực hiện các chức năng sinh học bình thường và sản phẩm cuối cùng là bùn hoạt tính và sinh khối có dạng hạt [17].



Hình 1.4. Phân loại công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật

So với công nghệ vi sinh phát triển lơ lửng, sinh khối dạng hạt có những ưu điểm sau đây:

- Sinh khối dạng hạt giúp cố định được nồng độ vi sinh vật cao cùng với đó là khả năng hoạt động mạnh của chúng trong bể phản ứng từ đó làm tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm.

- Với công nghệ này, lượng bùn mới sinh ra thấp giảm chi phí và hóa chất cho xử lý bùn.

- Sự hình thành các tập hợp vi sinh vật hoặc giá thể giúp quá trình tách pha rắn lỏng được hiệu quả hơn.

- Có thể lựa chọn cố định các loại vi khuẩn thích hợp để xử lý cho từng loại nước thải công nghiệp cụ thể.

- Khi các vi sinh vật được cố định chúng cũng sẽ được bảo vệ khỏi các điều kiện khắc nghiệt của môi trường như pH, nhiệt độ, chất hữu cơ, và các hợp chất gây độc, hạn chế sự phát triển của các vi sinh vật ngoại lai có khả năng cạnh tranh môi trường sống với vi sinh vật dùng trong xử lý.

Công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật có thể chia làm 4 nhóm chính dựa trên các cơ chế vật lý: (a) sự hấp phụ lên bề mặt giá thể dạng rắn, (b) tế bào vi sinh vật được giữ trong mạng lưới lỗ rỗng hay chính là trong cấu trúc xốp rỗng của sinh khối dạng hạt (c) tự tập hợp do quá trình keo tụ (quá trình tự nhiên) hoặc nhờ sự hỗ trợ của các hợp chất tạo liên kết (quá trình nhân tạo) và (d) tế bào vi sinh vật được cố định sau các màng chắn.

Trong số các phương pháp cố định sinh khối kể trên thì phương pháp cố định trong lỗ rỗng hay là trong các giá thể dạng gel (sinh khối dạng hạt) đang dành được nhiều sự chú ý trong thời gian gần đây nhờ ưu điểm của nó so với các phương pháp khác đã được nêu trên. Tế bào vi sinh vật được giữ trong mạng lưới lỗ rỗng: trong quá trình này, các tế bào được cố định sâu bên trong lỗ rỗng được hình thành trong quá trình chế tạo giá thể. Nhờ vậy, có thể ngăn được vi sinh vật phát tán ra môi trường xung quanh trong khi vẫn cho phép các chất dinh dưỡng và chất nền xâm nhập. Một ví dụ điển hình của phương pháp này đó là cố định vi sinh vật bên trong các giá thể bằng polysaccharide gel như alginate, k-carrageenan, agar, chitosan, và phổ biến gần đây là polyvinyl alcohol (PVA). PVA đã được sử dụng rộng rãi trong

lĩnh vực xử lý nước thải bởi những ưu điểm sau: chi phí thấp hơn, độ bền cao và ổn định hóa học, không gây độc cho tế bào sống, không phân hủy sinh học, độ bền cơ học cao và tuổi thọ dài của gel. Hơn nữa, với độ xốp cao, gel PVA cho phép chuyển hóa hiệu quả oxy và các giá trị dinh dưỡng bên trong hạt gel [96].

### **1.3.2. Nguyên vật liệu chế tạo sinh khối dạng hạt**

Việc lựa chọn chất mang hoặc vật liệu hỗ trợ là một quyết định rất quan trọng được thực hiện trong quá trình chế tạo sinh khối dạng hạt, vì nó ảnh hưởng đến khả năng tồn tại của vi sinh vật được cố định và do đó ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình xử lý nước thải trong đó sinh khối dạng hạt được sử dụng. Vật liệu tạo sinh khối phải không hòa tan, không bị phân hủy bởi sinh khối vi sinh vật, không độc hại, rẻ tiền, dễ xử lý và tái sinh. Hơn nữa, nó phải cung cấp khả năng tải khối lượng tế bào cao, độ ổn định cơ học, sinh học và hóa học cao bên cạnh việc phân phối tối ưu các chất dinh dưỡng từ môi trường đến trung tâm của giá thể. Giá thể hoặc chất nền hỗ trợ cho sự cố định tế bào phải tương thích sinh học, có nghĩa là phải cung cấp một môi trường trợ để các tế bào cố định giữ được cấu trúc ban đầu của các enzym mà không làm thay đổi hoạt tính sinh học của chúng [17].

Các loại vật liệu chế tạo giá thể phổ biến hiện nay bao gồm vật liệu hữu cơ, vô cơ và hỗn hợp. Các giá thể vô cơ như than hoạt tính, đất sét, zeolite, anthracite, gốm sứ và thủy tinh xốp. Giá thể hữu cơ được chia tiếp ra hai loại, tự nhiên như chitin, agar, alginate và carrageenan, và polyme tổng hợp như polyvinyl alcohol, polypropylene ammonium, polyurethane và acrylamide. Các polyme tự nhiên cung cấp khả năng khuếch tán dinh dưỡng cao hơn và thân thiện với môi trường hơn, trong khi polyme tổng hợp ổn định hơn trong các mẫu nước thải so với polyme tự nhiên. Polyme tự nhiên có độ bền cơ học kém, nhưng không độc với vi sinh vật. Mặt khác, polyme tổng hợp có độ bền tốt cơ học tốt, nhưng có thể gây độc với vi sinh vật. Trong bối cảnh đó, giá thể composite đã được giới thiệu và ứng dụng. Giá thể này được chế tạo từ hỗn hợp vật liệu vô cơ và hữu cơ nhờ vậy mang những ưu điểm của cả 2 loại vật liệu này.

Lựa chọn vật liệu phù hợp là bước quan trọng nhất để chế tạo thành công sinh khối dạng hạt. Trong các loại vật liệu hữu cơ và vô cơ khác nhau, polyvinyl alcohol (PVA) là một vật liệu rất hứa hẹn do độ độc thấp, tương thích sinh học, hấp thụ chất nền và chi phí sản xuất [56, 93]. Tuy nhiên, gel PVA nguyên chất có đặc tính cơ học kém. Do đó, ứng dụng và phát triển của chúng bị giới hạn cho các ứng dụng trong thời gian dài. Trong những năm gần đây, việc tăng cường độ bền cơ học của gel PVA đã được thử nghiệm trong nhiều nghiên cứu.

Sự kết hợp giữa Polyvinyl alcohol và natri alginate (PVA/SA) gần đây đã được nghiên cứu áp dụng cho quá trình chế tạo sinh khối dạng hạt do ưu điểm so với PVA tinh khiết. Việc bổ sung SA có thể làm giảm sự kết dính của các hạt gel PVA nguyên chất. Do đó, những hạt này có thể được sử dụng trong các bể sinh học xử lý nước thải [75].

Gần đây, phương thức bổ sung các chất độn kích thước nano vào hỗn hợp thành phần của hạt gel cố định sinh học được coi là một cách hiệu quả để cải thiện độ bền cơ học của hạt gel [21], mở ra khả năng ứng dụng cao trong thực tiễn. Vật liệu nano như kim loại, silicon dioxide, oxit kẽm, oxit đồng, ống nano carbon sẽ được thêm vào hỗn hợp polyme. Trong đó, graphen là một vật liệu tiềm năng để làm chất độn do tỉ trọng thấp và tính chất cơ học tốt. Graphen oxit (GO) là một tiền chất quan trọng cho việc chuẩn bị graphen, có chứa nhiều nhóm chức chứa oxy ưa nước. Cấu trúc bộ xương carbon của GO giống như graphen mang lại tính chất cơ học cao. Người ta đưa ra giả thuyết rằng sử dụng GO làm chất tăng cường có thể tạo ra các vật liệu composite có đặc tính ưu việt như độ bền cơ học cao, suất đàn hồi cao, mỏng và nhẹ [98]. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu khác cho rằng GO là một vật liệu siêu tương thích sinh học có thể cung cấp môi trường tăng trưởng lý tưởng, ít độc hoặc không độc đối với một số loài vi khuẩn nhất định. GO có diện tích bề mặt riêng lớn, thể hiện mức độ ưa nước và hoạt động phản ứng cao hơn và có thể là một vật liệu phù hợp cho chế tạo sinh khối dạng hạt. Yujie Sha và cộng sự [70] đã quan sát được hiệu quả loại bỏ amoni tăng lên khi hàm lượng GO thay đổi trong vòng 5-25 mg/L trong phản ứng sinh học theo mẻ (SBR).

#### 1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ NITRAT HÓA BÁN PHẦN KẾT HỢP VỚI SINH KHỐI DẠNG HẠT TRONG XỬ LÝ NƯỚC.

Quá trình PN đã và đang được nghiên cứu để ứng dụng trong điều kiện của Việt Nam trong đó cũng đã có các nghiên cứu ứng dụng công nghệ này trong xử lý nước rỉ rác và nước thải chăn nuôi [1, 3]. Cả 2 loại nước thải này đều có một số đặc điểm tương đồng như nồng độ chất hữu cơ cũng như amoni cao, đặc điểm này khiến cho việc nghiên cứu ứng dụng quá trình PN trở nên phù hợp. Trong khi đó, các nghiên cứu về công nghệ cố định vi sinh vật vẫn tập trung chủ yếu vào sử dụng một số loại giá thể chuyển động MBBR thương mại có sẵn trên thị trường. Việc chế tạo sinh khối dạng hạt gần đây mới bắt đầu được quan tâm và nghiên cứu tại Việt Nam, và những kết quả bước đầu cho thấy công nghệ này phù hợp để có thể nghiên cứu ứng dụng trong điều kiện của Việt Nam. Quá trình PN kết hợp với Anammox đã được nghiên cứu để xử lý amoni trong nước thải chăn nuôi lợn tại Việt Nam. Nghiên cứu đã cho thấy khả năng thích nghi và tăng trưởng của các vi sinh vật nitrat hóa với môi trường có nồng độ amoni cao như nước thải chăn nuôi. Hệ thống thử nghiệm đã đạt được tỉ lệ NAR là  $53,0 \pm 6,9\%$ , giá trị ARE của công đoạn Anammox là  $89,4 \pm 8,6\%$  và của cả quá trình là  $95,3 \pm 3,5\%$  [3]. Mẫu nước rỉ rác cũ có nồng độ amoni là  $1000\text{mg/L}$  cũng đã được xử lý thử nghiệm bằng quá trình PN kết hợp màng lọc sinh học MBR và quá trình khử nitrit trong bể thiếu khí. Nghiên cứu đã tập trung vào khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ C/N thấp tới hiệu quả của quá trình xử lý và đánh giá nhu cầu bổ sung nguồn carbon hữu cơ [1]. Công nghệ SNAP (Single-stage Nitrogen removal using Anammox and Partial nitritation), là sự kết hợp của PN và anammox trong cùng một bể xử lý, cũng đã được thử nghiệm tại Việt Nam [2]. Nghiên cứu đã cho thấy những ưu điểm khi sử dụng quá trình PN đó là khả năng vận hành hệ thống ở DO thấp dẫn tới giảm lượng điện năng tiêu thụ, tiêu thụ độ kiềm thấp, và hệ số tạo bùn thấp.

Mặt khác, công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật bằng sinh khối dạng hạt gel cũng đã được thử nghiệm trong bể xử lý kỵ khí UASB [5]. Kết quả cho thấy, hạt gel PVA được chế tạo có độ bền cao và tính đàn hồi tốt. Ngoài ra với cấu trúc dạng

xốp được quan sát bằng kỹ thuật SEM, hạt tạo được môi trường tốt cho các vi sinh vật dính bám và phát triển. Phạm Văn Đình và cộng sự đã tiến hành thử nghiệm các quy trình khác nhau để chế tạo sinh khối dạng hạt dựa trên hỗn hợp PVA/SA. Nghiên cứu đã tiến hành so sánh độ trương nở, độ bền, độ ổn định để làm cơ sở so sánh và lựa chọn ra quy trình chế tạo sinh khối dạng hạt phù hợp. Tuy nhiên, nghiên cứu mới tiến hành đánh giá khả năng tồn tại của vi sinh vật sau khi được cố định mà chưa có thử nghiệm sinh khối dạng hạt trong một hệ thống xử lý hoàn chỉnh [64].

Như vậy, chưa có nhiều nghiên cứu chú trọng vào việc kiểm soát quá trình vận hành nhằm thu được hiệu quả xử lý tốt nhất ở điều kiện của Việt Nam. Trong khi việc kiểm soát và theo dõi chặt chẽ các điều kiện môi trường như pH, DO, độ kiềm là khâu quan trọng nhất quyết định tới hiệu quả của quá trình. Ngoài ra, các nghiên cứu cũng chủ yếu hướng tới việc kết hợp nitrat hóa bán phần với quá trình Anammox để xử lý hoàn toàn nitơ trong nước thải. Tuy nhiên Anammox là quá trình đòi hỏi trình độ vận hành cao và kiểm soát nghiêm ngặt. Chính vì vậy mà hướng tiếp cận này sẽ cần nhiều thời gian nghiên cứu hơn để phù hợp với điều kiện kinh tế và kỹ thuật của Việt Nam. Thay vào đó, quá trình PN có thể kết hợp với quá trình khử nitrat hóa trong điều kiện thiếu khí (anoxic), đây là quá trình truyền thống, đã và đang được áp dụng phổ biến tại Việt Nam.

Trên thế giới, các nghiên cứu hiện nay tập trung chủ yếu vào việc xác định các quy trình, điều kiện vận hành thích hợp nhằm tối ưu hóa được hiệu quả xử lý của quá trình nitrat hóa bán phần với các loại nước thải khác nhau như tổng hợp tại mục 1.2.2. Nhiều nghiên cứu đã tiến tới thử nghiệm các hệ thống quy mô pilot nhằm đưa công nghệ này vào thực tiễn [20]. Công nghệ cố định vi sinh vật bằng bùn hạt hoạt tính cũng đã nghiên cứu, phát triển và ứng dụng trong nhiều năm. Các nghiên cứu nhằm ứng dụng với nhiều loại nước thải khác nhau bằng công nghệ này vẫn đang tiếp tục được nghiên cứu. Còn với sinh khối dạng hạt gel, khả năng ứng dụng lâu dài, nâng cao tính bền bỉ của giá thể nhằm tối ưu hóa được chi phí cũng những nhân lực để vận hành, đang là những vấn đề được quan tâm nhằm đưa công nghệ nhiều tiềm năng này ứng dụng vào quy mô công nghiệp.

Nhóm nghiên cứu Kazuichi Isaka (2017) [39] đã công bố kết quả nghiên cứu của một hệ thống quy mô thực tế (580 m<sup>3</sup>/ngày) đầu tiên áp dụng công nghệ nitrat hóa bán phần - Anammox kết hợp với công nghệ cố định sinh khối bằng hạt gel để xử lý nước thải từ nhà máy sản xuất amoni. Nghiên cứu được tiến hành trong 1 năm, với hiệu quả xử lý nitơ được duy trì ổn định, sinh khối phát triển tốt với giá thể dạng gel được sử dụng. Việc thử nghiệm thành công đã cho thấy tiềm năng rất lớn để áp dụng rộng rãi hơn các công nghệ này trong xử lý các loại nước thải, đặc biệt là nước thải có nồng độ amoni cao, và môi trường có nhiều yếu tố bất lợi với vi sinh vật. Quá trình PN cũng đã được thử nghiệm trong xử lý nước rỉ rác trong bể xử lý theo mẻ (SBR) [34]. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự ổn định của bể SBR ngay cả khi nồng độ NO<sub>2</sub><sup>-</sup> tích lũy từ quá trình xử lý nồng độ amoni tới 5000 mg/L là rất cao. Ở một nghiên cứu khác, ảnh hưởng của nhiệt độ lên hoạt động của các vi sinh vật oxy hóa amoni trong bể phản ứng dạng SBR sử dụng quá trình PN đã được khảo sát [32]. Nghiên cứu đã được tiến hành với nước rỉ rác cũ ở các giá trị nhiệt độ là 25 và 35°C và kết quả thu được cho thấy khả năng phát triển tốt của các vi sinh vật oxy hóa amoni khi mà một số yếu tố quan trọng được kiểm soát bao gồm tỉ lệ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, F và FNA. Trong những năm gần đây, khái niệm sử dụng kết hợp PN và Anammox đang được chú ý nhiều hơn, đặc biệt là trong ứng dụng để xử lý nước rỉ rác. Anammox là các vi sinh vật có khả năng xử lý đồng thời amoni và nitrit thành N<sub>2</sub> trong điều kiện kỵ khí mà không cần bổ sung nguồn carbon hữu cơ như quá trình khử nitrat thông thường. Để quá trình Anammox diễn ra, tỉ lệ mol tối ưu của NO<sub>2</sub><sup>-</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong nước thải vào bể phản ứng là 1,32 và tỉ lệ này có thể đạt được bằng việc sử dụng quá trình PN để oxy hóa một phần amoni trong nước thải thành NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Tuy nhiên, tốc độ phát triển chậm của vi khuẩn Anammox, và yêu cầu cần kiểm soát chặt chẽ các thông số vận hành khiến cho việc ứng dụng công nghệ này trong thực tiễn gặp nhiều khó khăn và cần thời gian để tiếp tục hoàn thiện.

Đối với sinh khối dạng hạt gel, hiện có một số loại vật liệu khác nhau đã được sử dụng để chế tạo sinh khối dạng hạt nhằm cố định sinh khối AOB tham gia quá trình PN như polyvinyl alcohol (PVA), alginate (SA), PEG, polyurethane



(PU),...[17] trong đó PVA và SA là được sử dụng phổ biến. Không chỉ với quá trình PN mà 2 loại vật liệu này còn được sử dụng trong nhiều quá trình xử lý sinh học bởi những ưu điểm của chúng so với các loại vật liệu khác. Ưu điểm chính của việc sử dụng alginate làm giá thể cố định là nó tạo ra môi trường rất thuận lợi cho các vi sinh vật được cố định như tính thấm cao, độc tính thấp và độ trong suốt. Những đặc tính này giúp giá thể bảo vệ tốt các vi sinh vật trước các điều kiện bất lợi từ môi trường [41]. Trong khi đó, PVA là polyme tổng hợp có thể hòa tan trong nước được sử dụng rộng rãi trong cố định sinh khối vi sinh vật cho các ứng dụng trong xử lý thải nước thải. Vật liệu này có ưu điểm là vật liệu phổ biến dễ tìm kiếm, không độc hại đối với các sinh vật và chi phí sản xuất thấp. PVA cho phép oxy và cơ chất xâm nhập vào bên trong giá thể qua lỗ xốp, nhờ vậy các vi sinh vật có thể hoạt động thuận lợi.

Quá trình chế tạo hạt gel từ hỗn hợp PVA/SA nhằm cố định sinh khối AOB đã được thử nghiệm [28]. Tỷ lệ pha trộn và điều kiện chế tạo tối ưu khi sử dụng PVA/SA đã được lựa chọn như sau: PVA (12% w/v), SA (1,1% w/v),  $\text{CaCl}_2$  (1% w/v). Hạt gel sau khi chế tạo được sử dụng với tỷ lệ 1,3 hạt/mL nước thải. Kết quả thử nghiệm ban đầu cho thấy, hạt gel vẫn hoạt động tốt sau nhiều chu kỳ xử lý với ARE đạt tối đa là 90,3%. Bên cạnh đó, nghiên cứu cũng tiến hành thử nghiệm chế tạo hạt gel bằng SA để so sánh với hạt gel PVA/SA. Hạt gel PVA/SA đã cho thấy những ưu điểm vượt trội so với SA ở khả năng chịu pH, số lần tái sử dụng, chi phí vật liệu, khả năng chịu nhiệt và hiệu quả xử lý amoni của các vi sinh vật được cố định. Tuy nhiên nghiên cứu này chưa có những phép đo để kiểm tra đặc tính vật lý của hạt gel như độ bền cơ học hay độ trương nở của hạt gel. Những đặc tính này sẽ quyết định đến độ bền của hạt gel trong môi trường nước thải.

Xiaofan Zhang [113] đã tổng kết những ưu điểm nổi bật của công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật bao gồm: (1) có thể duy trì được mật độ và hoạt động cao của các vi sinh vật trong bể xử lý từ đó nâng cao được hiệu quả xử lý chất ô nhiễm; (2) sinh khối vi sinh vật tăng ít hơn từ đó giảm áp lực về vấn đề xử lý bùn dư; (3) sinh khối dạng hạt giúp cải thiện đáng kể quá trình lắng và tách nước sau xử lý; (4)

có khả năng ứng dụng đa dạng với nhiều loại nước thải công nghiệp (5). Sự cố định sinh khối giúp vi sinh vật phát triển ổn định và chống chịu tốt trước độc chất và điều kiện bất lợi từ môi trường. Các kết quả nghiên cứu gần đây đều đã phần nào chứng minh được phương pháp cố định sinh khối vi sinh vật tham gia quá trình PN có những ưu điểm như trên. Quá trình PN đã đạt được hiệu suất xử lý vượt trội theo amoni với giá trị  $3,09 \text{ kgN/m}^3$  ngày với tỷ lệ sinh khối dạng hạt PVA là 32% (theo thể tích hữu dụng của bể) trong nghiên cứu của Hyokwan Bae [13]. Sau khi so sánh với một số kết quả nghiên cứu khác, tác giả đã nhận định giá thể PVA giúp cố định được lượng sinh khối lớn hơn so với giá thể sinh trưởng dính bám thường được sử dụng trong bể MBBR. Vì vậy hiệu quả xử lý đạt được cao hơn so với các công nghệ khác.

Đối với quá trình PN thì việc kiểm soát đồng thời các thông số vận hành như DO, nhiệt độ, pH, nồng độ amoni, độ mặn,... là rất quan trọng. Vì vậy mà việc khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố này tới việc ứng dụng sinh khối được cố định được nhiều tác giả quan tâm. Jia Yan [101] đã so sánh ảnh hưởng của nồng độ muối tới sinh khối AOB được cố định bằng hạt gel và sinh khối sinh trưởng lơ lửng thông thường. Việc cố định tế bào AOB không có ảnh hưởng đáng kể đến hoạt động của sinh khối, trong khi hiện tượng ức chế hoàn toàn đối với AOB sau khi cố định đã được quan sát ở nồng độ sunfat, clorua và photphat lần lượt là 500, 1000 và 700 mM. Nồng độ này đối với sinh khối AOB phát triển lơ lửng thấp hơn, lần lượt là 300, 500 và 500. Như vậy, sinh khối AOB được cố định dường như ít nhạy cảm hơn với nồng độ muối (tối đa 30%). Các phép phân tích về thành phần vi sinh vật ở 2 dạng tập hợp sinh khối không cho thấy sự khác biệt nhiều về thành phần vi sinh vật. Vì vậy, khả năng bảo vệ của hạt gel là lý do hợp lý để giải thích cho sự khác biệt về giới hạn nồng độ muối trên. Vi sinh vật được cố định bằng hạt gel có sự vượt trội về khả năng chịu pH, số lần tái sử dụng, chi phí vật liệu, khả năng chịu nhiệt và khả năng oxy hóa amoni [13].

Bên cạnh giá thể PVA/SA dạng hạt gel được nghiên cứu phổ biến thì gần đây một số loại giá thể cố định sinh khối từ các vật liệu khác và hình dạng khác nhau

(dạng hộp hoặc dạng tấm) cũng đã được thử nghiệm để cố định sinh khối AOB. Chengcheng Liu và cộng sự [50] đã thử nghiệm chế tạo hạt gel PVA/SA/PEG để cố định AOB. PEG được bổ sung vào hỗn hợp nguyên liệu nhằm cải thiện đặc tính cơ học của hạt gel. Các hạt gel gần như không bị ảnh hưởng về mặt cấu trúc sau khi được khuấy liên tục trong 48 giờ với vận tốc khuấy 600 vòng/phút. LI Zhirong [49] và Lina Chi [22] thì thử nghiệm sử dụng giá thể PEG ở dạng hộp có kích thước 3x3x3 mm. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, PEG cũng có tiềm để ứng dụng trong cố định sinh khối AOB trong bể xử lý theo mẻ hay dòng chảy liên tục. Giá thể dạng tấm cũng đã được thử nghiệm với quá trình PN bởi nhóm nghiên cứu của Minkyu Choi [24]. Các tấm gel PVA có bề dày 2mm đã được sử dụng để cố định sinh khối AOB. Tác giả đã quan sát thấy rằng gel loại phẳng tăng cường hoạt động AOB so với hình lập phương hoặc loại hạt đã được thử nghiệm trong các nghiên cứu trước đây. Điều này đạt được là nhờ khả năng kiểm soát sự khuếch tán chất nền bằng cách điều chỉnh bề dày của gel. Ngoài ra, hình dạng phẳng giúp hỗ trợ AOB và ức chế NOB tốt hơn so với dạng hộp. Tuy nhiên, để có thể ứng dụng dạng giá thể này thì cần thêm các thử nghiệm về độ bền cơ học của chúng so với gel dạng hạt.

Nhiều nghiên cứu về các kế hoạch vận hành, điều kiện kiểm soát được thực hiện, trong đó chủ tập trung vào để ứng dụng cho Anammox, ít nghiên cứu quan tâm tới việc PN hoàn toàn, trong đó có Việt Nam. Bên cạnh đó, các chiến lược tập trung nhiều vào DO (khó kiểm soát và làm tăng phức tạp hệ thống), Ngoài ra, nếu vận hành ở DO thấp trong thời gian dài có thể xuất hiện hiện tượng bùn nổi, gây cản trở các hệ thống xử lý trong thực tế. Trong khi đó, với các hệ thống PN, đặc biệt là các hệ thống kết hợp Anammox nhiệt độ, độ kiềm cũng là những yếu tố quan trọng. Trong đó nhiệt độ cũng sẽ ảnh hưởng tới chi phí vận hành của hệ thống. Còn độ kiềm ảnh hưởng trực tiếp tới pH và dẫn tới các thông số vận hành khác. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, một quy trình vận hành mới đã được nghiên cứu thử nghiệm trong đó kiểm soát đồng loạt nhiều thông số vận hành ở mức độ linh hoạt cao. Mục tiêu của quy trình kiểm soát đó là giúp đạt được quá trình PN trong thời gian thích nghi ngắn và về lâu dài, quá trình có thể hoạt động ổn định. Quy trình đòi

hỏi ít nhu cầu năng lượng hơn, và mức độ phức tạp trong vận hành không quá cao. Nghiên cứu cũng tiến hành tối ưu hóa một số thông số vận hành chính nhằm cung cấp cơ sở khoa học đáng tin cậy có thể sử dụng cho các việc nghiên cứu thử nghiệm ở quy mô lớn hơn, giúp quá trình vận hành đạt được hiệu quả cao.

*Bảng 1.5: Tổng quan một số nghiên cứu sử dụng sinh khối hoạt tính dạng hạt kết hợp với vi sinh vật tham gia quá trình PN*

STT	Công nghệ áp dụng	Loại giá thể	Yếu tố khảo sát	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N vào (mg/L)	NAR (%)	ARE (%)	Điểm nổi bật	Tài liệu
1	UASB(PN)-SBR (A)	PVA/SA/PEG (dạng hạt)	Khảo sát ảnh hưởng của độ mặn	100	80	>50%	Độ mặn có thể dùng để ức chế NOB (độ mặn <10g/L)	[50]
2	CSTR	PVA/AC (dạng hạt)	Khảo sát hoạt động của vi sinh vật được cố định	47,40-1121,94	70	87,5	Hiệu quả nitrat hóa cao hơn so với bùn hoạt tính thông thường	[91]
3	SBR	SA (dạng hạt)	Ảnh hưởng của độ mặn và so sánh với sinh khối không được cố định	20	-	-	Cố định sinh khối giúp vi khuẩn chịu được nồng độ muối cao hơn so với vi sinh vật lơ lửng	[101]
4	FBR	PVA/SA (dạng hạt)	Ảnh hưởng của nhiệt	15	-	-	Sử dụng sinh khối dạng gel	[43]

STT	Công nghệ áp dụng	Loại giá thể	Yếu tố khảo sát	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N vào (mg/L)	NAR (%)	ARE (%)	Điểm nổi bật	Tài liệu
		hạt)	độ và nồng độ với nước thải nồng độ amoni thấp				giúp sử dụng DO ở nồng độ thấp hiệu quả hơn so với bùn hạt tự nhiên do DO khuếch tán trong gel tốt hơn.	
5	SBR	PVA/S A dạng hạt	Khảo sát các điều kiện chế tạo hạt và hiệu quả hoạt động	200	-	90,3	Hạt gel PVA/SA có ưu điểm so với hạt SA như sau: có khả năng bảo vệ VSV trước điều kiện pH và nhiệt độ cao, tăng độ bền của hạt, và chi phí hợp lý hơn	[28]
6	FO/AO	PVA/S A dạng hạt	Ảnh hưởng của độ mặn	50-2500	-	70-10	Độ mặn cao có thể giúp kiểm soát tốt NOB	[40]
7	SBR	SA và BPE	Khảo sát sự khuếch	600	-	-	Luân phiên sục không	[11]

STT	Công nghệ áp dụng	Loại giá thể	Yếu tố khảo sát	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N vào (mg/L)	NAR (%)	ARE (%)	Điểm nổi bật	Tài liệu
		dạng hạt	tần, tốc độ phản ứng, và nồng độ DO trong hạt gel				khí và khí N <sub>2</sub> có thể sử dụng để kiểm soát nồng độ DO	
8	SBR	SA dạng hạt	Thử nghiệm các loại vật liệu cố định. Khảo sát HRT, DO, pH	1000	70	66,67	Khả năng xâm nhập của oxy vào hạt gel sẽ ảnh hưởng tới tới sự ức chế NOB	[100]
9	SBR và CSTR	PEG dạng hạt	Ảnh hưởng của điều kiện không kiểm soát DO và HRT	150-360	80	95	Sinh khối được cố định có thể áp dụng cho cả SBR và CSTR. Với nhiệt độ 25°C có thể đạt được giá trị NAR cao ngay cả khi DO không được kiểm soát	[22]
	SBR	PVA/S A dạng	Vận hành bể phản	37-75	-	80	Cố định sinh khối	[8]

STT	Công nghệ áp dụng	Loại giá thể	Yếu tố khảo sát	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N vào (mg/L)	NAR (%)	ARE (%)	Điểm nổi bật	Tài liệu
		hạt	ứng sử dụng hạt gel chứa đồng thời AOB và Anammo x				có tiềm năng để thay thế các dạng công nghệ truyền thống	

Việc áp dụng quy trình vận hành ở nồng độ DO thấp trong thời gian dài có thể dẫn tới các vấn đề về khả năng lắng của bùn và gây thất thoát sinh khối từ đó làm suy giảm hiệu quả của quá trình xử lý. Công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật trong cấu trúc hạt gel được cho là có thể khắc phục được vấn đề nêu trên. Vật liệu phổ biến được sử dụng trong các nghiên cứu về cố định sinh khối VSV đó là PVA nhờ những ưu điểm và sự phù hợp của loại vật liệu này đối với những ứng dụng sinh học. Tuy nhiên, các nghiên cứu hiện nay vẫn tập trung thử nghiệm dạng hạt gel PVA trong các quá trình xử lý kỵ khí và thiếu khí, do tính chất của hạt gel có thể suy giảm trong điều kiện vận hành sục khí kéo dài. Chính vì vậy, nghiên cứu đã lựa chọn thử nghiệm bổ sung GO là chất độn nhằm cải thiện được nhược điểm của hạt gel PVA thông thường. Sau khi khảo sát được điều kiện chế tạo hạt gel có bổ sung GO phù hợp, quá trình cố định sinh khối sẽ được áp dụng đối với sinh khối VSV tham gia quá trình PN. Hạt gel sau khi chế tạo sẽ được ứng dụng thử nghiệm trong quá trình xử lý nước thải nhằm đánh giá được sự phù hợp của công nghệ và những vấn đề cần khắc phục để hoàn thiện hơn nữa công nghệ.

## **Chương 2: VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU**

Đối tượng nghiên cứu của Luận án bao gồm:

- Amoni trong môi trường nước thải
- Công nghệ xử lý amoni được thử nghiệm là quá trình PN và sinh khối dạng hạt.
- + Đối với quá trình PN, luận án tập trung vào khảo sát một số thông số vận hành có ảnh hưởng lớn tới quá trình PN, từ đó tối ưu hóa các thông số này để ứng dụng trong vận hành ổn định quá trình.
- + Đối với sinh khối dạng hạt, luận án tập trung vào đánh giá khả năng cải thiện độ bền cơ học của sinh khối dạng hạt được chế tạo từ hỗn hợp gel PVA/SA với GO là chất gia cường và thử nghiệm ứng dụng hạt gel trong quá trình xử lý nước thải.

### **2.2. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ**

#### **2.2.1. Hóa chất thí nghiệm**

Các hóa chất chính sử dụng cho quá trình nuôi cấy và vận hành bể xử lý sinh học bao gồm: D-glucozo 99,5%;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  99,5%;  $\text{NaHCO}_3$  99,5% (Xilong co.ltd, Trung Quốc). Hóa chất có độ tinh khiết cao sử dụng cho phòng thí nghiệm.

Các hóa chất sử dụng cho quá trình chế tạo sinh khối dạng hạt bao gồm: polyvinyl alcohol (Kuraray Co.,ltd Ấn Độ, 98%-100%), natri alginate (Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd), dung dịch boric axit 7%, dung dịch natri sunphat 0,5M, và dung dịch canxi clorua 2%. Dung dịch GO 1,5 g/L được tổng hợp bằng phương pháp Hummer như mô tả trong báo cáo của Nguyễn Xuân Đình [27] và được cung cấp bởi Viện Nano Đại học Phenika.

#### **2.2.2. Thiết bị thí nghiệm**

- Máy khuấy từ gia nhiệt Wisd MSH-20D, thang tốc độ khuấy  $0 \div 1000$  vòng/phút, đường kính 15cm,
- Máy đo pH, và DO cầm tay HQ40b– Hach.



- Máy quay li tâm Rotofix 32A - Hettich, tốc độ quay lớn nhất 10000rpm
- Máy đo quang phổ UV-Vis đa chỉ tiêu DR6000-Hach
- Máy đo DO YSI5000-230V Daihan
- Máy phá mẫu COD DRB200-HACH
- Cân phân tích, bình tam giác, bình định mức, pipet, đĩa thủy tinh, bát sứ ...
- Thiết bị quang phổ hồng ngoại biến đổi FTIR - Thermo Nicolet iS20
- Thiết bị đo diện tích bề mặt BET - NOVAtouch LX4 analyzer (Quantachrome Instruments, Mỹ)
- Kính hiển vi điện tử quét – SEM, Hitachi TM – 4000 (Nhật).

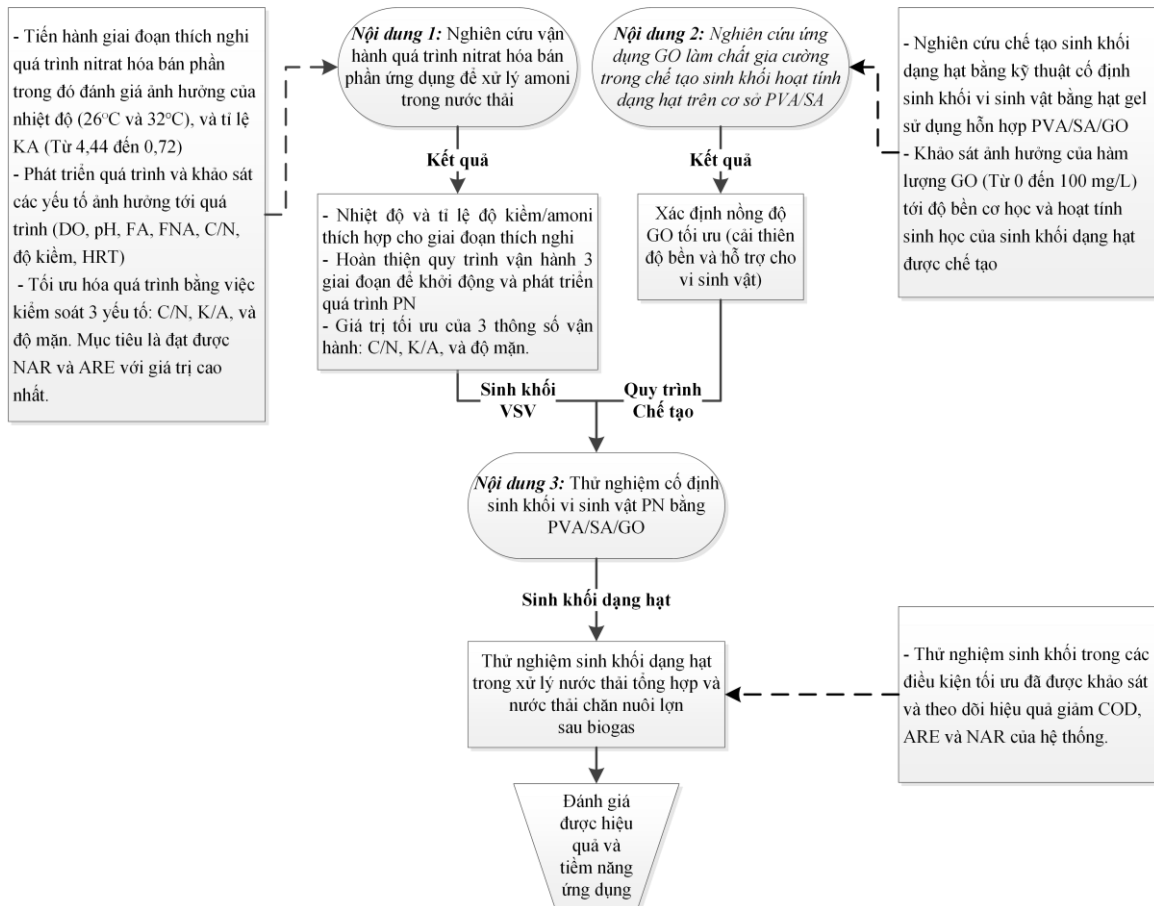
## 2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.3.1. Sơ đồ nghiên cứu

Hình 2.1 thể hiện cách tiếp cận trong Luận án. Nghiên cứu được thực hiện dựa trên việc *tổng quan các tài liệu liên quan* đến quá trình PN ứng dụng chủ yếu trong việc xử lý các loại nước thải giàu amoni và công nghệ cố định sinh khối vi sinh vật ứng dụng trong việc cải thiện hiệu quả hoạt động của quá trình xử lý sinh học. Trên cơ sở đó, luận án đưa ra các vấn đề cần làm rõ, cần được cải thiện của các công nghệ trên để nâng cao hiệu quả và khả năng ứng dụng của các công nghệ trong xử lý các loại nước thải giàu amoni nói riêng và nước thải nói chung.

Đầu tiên, giai đoạn thích nghi của quá trình PN đã được thực hiện trong hệ thống thử nghiệm ở quy mô phòng thí nghiệm. Trong đó, thông số nhiệt độ và tỉ lệ K/A của nước thải đầu vào được khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của chúng tới giai đoạn thích nghi. Khi đã đạt được trạng thái thích nghi, ảnh hưởng của các thông số vận hành chính khác bao gồm: DO, nồng độ amoni đầu vào, FA, FNA, tỉ lệ K/A, HRT đã được đánh giá. Từ đó, một số thông số vận hành chính đã được lựa chọn để tiến hành tối ưu hóa quá trình vận hành hệ xử lý. Phương pháp tối ưu hóa được sử dụng trong nghiên cứu đó là phương pháp bề mặt đáp ứng (RSM). Cuối cùng, một

hệ xử lý dựa trên quá trình PN với các thông số vận hành tối ưu đã được vận hành nhằm khẳng định sự phù hợp của phương pháp tối ưu hóa đã được sử dụng. Các thông số này cũng sẽ được sử dụng trong các thí nghiệm tiếp theo của luận án.



Hình 2.1 Các bước nghiên cứu chính của luận án

Bên cạnh đó, nội dung nghiên cứu này được thực hiện với bùn hoạt tính sinh trưởng lơ lửng. Đây vẫn là dạng bùn hoạt tính được ứng dụng rộng rãi trong các hệ thống xử lý. Vì vậy, kết quả nghiên cứu của nội dung 1 cũng sẽ cung cấp cơ sở khoa học cho việc nghiên cứu phát triển quá trình PN trong các hệ thống sử dụng bùn hoạt tính sinh trưởng lơ lửng. Mặt khác, việc tối ưu hóa quá trình vận hành giúp thu được sinh khối vi sinh vật tham gia quá trình PN ở trạng thái tốt nhất nhằm phục vụ cho quá trình chế tạo sinh khối vi sinh vật dạng hạt.

Tiếp theo, ảnh hưởng của GO tới các tính chất hóa lý sinh học của hạt gel PVA/SA đã được khảo sát. Dựa trên việc khảo sát và so sánh các tính chất cơ học,

hóa học và sinh học của các loại hạt gel khác nhau, hàm lượng GO phù hợp nhất được lựa chọn để ứng dụng trong chế tạo hạt gel cố định sinh khối của các vi sinh vật tham gia quá trình PN tại các nghiên cứu còn lại.

Dựa trên quy trình chế tạo hạt gel PVA/SA/GO đã được đánh giá, các hạt gel cố định sinh khối vi sinh vật tham gia quá trình PN đã được chế tạo và thử nghiệm. Các hạt gel đã được sử dụng trong các hệ thống quy mô phòng thí nghiệm để đánh giá khả năng xử lý mẫu nước thải giả lập và nước thải chăn nuôi lợn sau biogas.

### **2.3.2. Nghiên cứu hoàn thiện quy trình vận hành quá trình PN**

#### *2.3.2.1. Phương pháp chuẩn bị sinh khối vi sinh vật*

Nghiên cứu đã sử dụng bùn hoạt tính được lấy từ hệ thống xử lý nước thải sinh hoạt quy mô phòng thí nghiệm tại trung tâm Công nghệ Vật liệu - Viện Ứng dụng Công nghệ. Bùn có màu nâu sáng, khả năng lắng tốt với chỉ số thể tích bùn (SVI) là 135. Trước khi sử dụng, bùn hoạt tính sẽ được làm sạch bằng nước để đảm bảo loại bỏ hết một số chỉ tiêu ô nhiễm chính (như  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , COD), nhằm hạn chế ảnh hưởng tới các kết quả phân tích trong nghiên cứu này. Nồng độ chất rắn lơ lửng của bùn hoạt tính (MLSS) sau khi làm sạch là 6400 mg/L, với nồng độ chất rắn lơ lửng bay hơi (MLVSS) tương ứng là 5600 mg/L, tương đương với tỉ lệ MLVSS/MLSS là 87,5%.

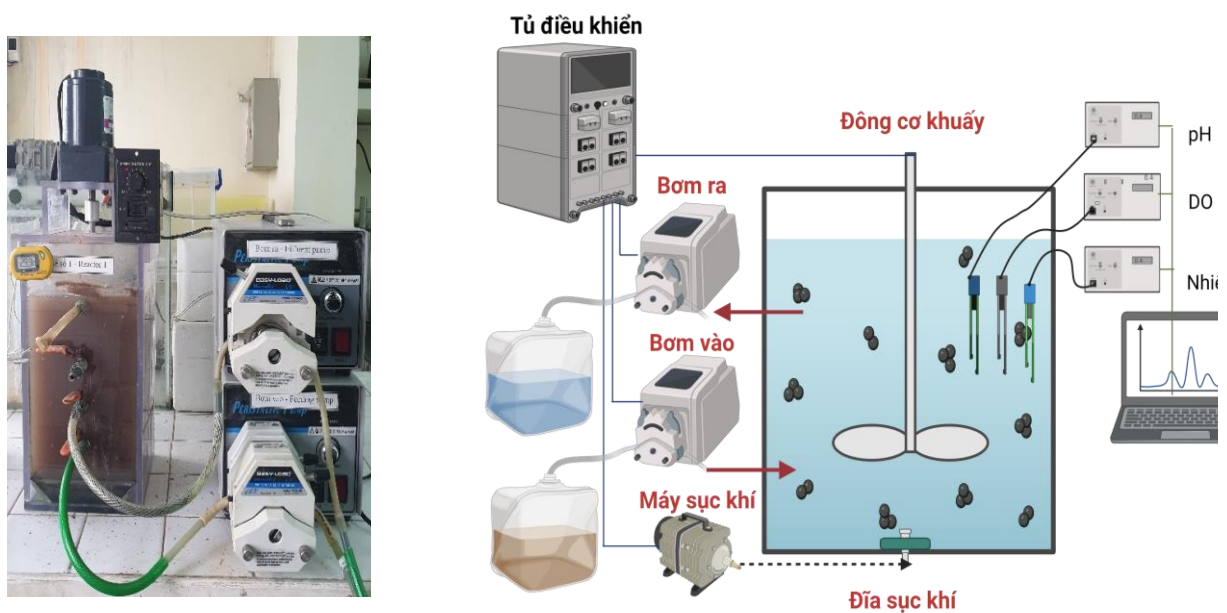
#### *2.3.2.2. Nước thải giả lập*

Nước thải giả lập được chuẩn bị sẵn với nồng độ các chỉ tiêu chính chính phụ thuộc vào từng giai đoạn khác nhau của thí nghiệm.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , glucose,  $\text{NaHCO}_3$  là các hóa chất chính được sử dụng để đạt được các giá trị  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , COD và độ kiềm. Bên cạnh đó, hỗn hợp các chất dinh dưỡng và vi lượng cần thiết cho sự sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật cũng được bổ sung với nồng độ cụ thể như sau (pha trong 1 lit nước thải): 0,5g  $\text{KHCO}_3$ ; 0,27g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ; 0,3g  $\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,2g  $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,00625g  $\text{FeSO}_4$ ; 0,00625g EDTA và 1mL/L dung dịch vi lượng. Dung dịch vi lượng bao gồm 0,43g  $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,24g  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 0,99g

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ; 0,25g  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ; 0,22g  $NaMoO_4 \cdot 2H_2O$ ; 0,19g  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ; 0,21g  $NaSeO_4 \cdot 10H_2O$ ; 0,014g  $H_3BO_4$ .

### 2.3.2.3. Mô hình hệ thống xử lý quy mô phòng thí nghiệm

Hệ thống bể xử lý sinh học quy mô phòng thí nghiệm đã được lắp đặt và sử dụng cho các thí nghiệm với quá trình PN. Sơ đồ và cách bố trí các thiết bị được mô tả chi tiết trong Hình 2.2.



Hình 2.2 Bể phản ứng sinh học theo mẻ quy mô phòng thí nghiệm (dung tích 5L)

Bể xử lý quy mô phòng thí nghiệm được thiết kế với dung tích làm việc 5L bằng mica trong suốt với kích thước WxDxH là 150x150x250. Bể được bố trí một thiết bị khuấy trộn, hệ thống đĩa sục khí cùng các thiết bị bơm nước vào và bơm nước ra khỏi bể xử lý và một thiết bị điều chỉnh nhiệt độ của bể. Bể được vận hành ở dạng bể xử lý theo mẻ (SBR), chính vì vậy toàn bộ các thiết bị được điều khiển theo thời gian thực thông qua tủ điện điều khiển. Bên cạnh đó, nhằm hỗ trợ cho việc kiểm soát các thông số vận hành của bể, các thiết bị theo dõi DO, pH, nhiệt độ cũng được trang bị trong bể.

*Bảng 2.1 Danh mục các thiết bị chính trong hệ xử lý*

<b>STT</b>	<b>Thiết bị</b>	<b>Thông số kỹ thuật</b>
1	Bơm cấp và rút nước thải	Bơm nhu động. Công suất: 45W; lưu lượng: 10 L/giờ.
2	Máy thổi khí	Công suất: 35W; lưu lượng: 40 L/phút.
3.	Lưu lượng kế đo khí	Giải đo 0 - 10 L/phút, giải điều chỉnh 0,2 L/phút

*Nguyên lý vận hành của hệ thí nghiệm như sau:*

Hệ thống được vận hành tự động dựa trên nguyên lý vận hành theo từng mẻ với 1 chu trình vận hành bao gồm các công đoạn chính sau: làm đầy (filling) – sục khí (aeration hoặc reaction) – ngừng sục khí hoặc lắng (settle) – Rút nước (decan), thời gian của từng công đoạn được điều chỉnh tùy thuộc vào mục đích của mỗi thí nghiệm. Các thiết bị bơm nước vào, hút nước ra, máy sục khí được kiểm soát theo thời gian thực. Tỷ lệ trao đổi nước của bể xử lý là 50%. Định kỳ các mẫu nước thải trước, trong và sau bể xử lý sẽ được thu thập để phục vụ quá trình phân tích.

*2.3.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và tỉ lệ kiềm/amonit tới giai đoạn thích nghi của quá trình nitrat hóa bán phần.*

#### ***a. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ***

Các vi sinh vật AOB có thể chiếm ưu thế so với các vi sinh vật NOB trong môi trường có nhiệt độ cao trên 24°C và ngược lại các vi sinh vật NOB lại có tốc độ sinh trưởng nhanh ở điều kiện nhiệt độ thấp hơn 15°C. Trong một nghiên cứu khác, nhiệt độ trên 30°C đã được chứng minh là tối ưu cho sự phát triển của AOB và phù hợp để vận hành quá trình PN [67, 72]. Tuy nhiên, để duy trì nhiệt độ cao cho bể xử lý cần tiêu tốn nhiều năng lượng và làm tăng chi phí vận hành. Ngược lại, quá trình PN có thể được vận hành thành công ở nhiệt độ thấp từ 13-17,6 °C [74] và 20-30 °C

[13]. Như vậy, vẫn có sự khác biệt về điều kiện nhiệt độ thích hợp cho quá trình nitrat hóa bán phần giữa các nghiên cứu khác nhau. Và để nắm rõ được bản chất của sự khác biệt này cũng như xác định được ảnh hưởng của nhiệt độ tới vận hành quá trình PN trong điều kiện thí nghiệm của Việt Nam, 2 hệ bể xử lý tương tự như mô tả tại Hình 2.2 được vận hành song song. 2 bể được vận hành ở 32°C và không kiểm soát nhiệt độ trong khi các điều kiện khác tương tự nhau (Bảng 2.2) với giá trị MLSS ở mỗi bể là 3.500 mg/L. Thiết bị gia nhiệt trực tiếp được sử dụng để duy trì nhiệt độ 32°C. Nhiệt độ trung bình của bể không kiểm soát nhiệt độ là 26°C±1,5. Nước thải sau xử lý ở 2 bể được thu thập và phân tích các chỉ tiêu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N, pH, độ kiềm, từ đó làm cơ sở để đánh giá được hiệu suất hoạt động các vi sinh vật tham gia vào quá trình xử lý. Thí nghiệm được tiến hành trong thời gian 40 ngày, và được chia làm 2 giai đoạn khác nhau ứng với các thông số vận hành cụ thể được liệt kê trong Bảng 2.2.

*Bảng 2.2 Thông số vận hành để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ*

<b>Giai đoạn</b>	<b>HRT (giờ)</b>	<b>DO (mg/L)</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N (đầu vào) (mgN/L)</b>	<b>Độ kiềm (mg CaCO<sub>3</sub>/L)</b>	<b>Chế độ vận hành</b>
1	8	>2 mg/L	50	380	Chu kỳ 4 tiếng. Làm đầy: 15 phút; Phản ứng: 185 phút; Lắng: 30 phút; Rút nước: 10 phút
			70	525	
			150	1125	
2	8	0,5-2 mg/L	200	1500	Chu kỳ 4 tiếng. Làm đầy: 15 phút; Phản ứng: 185 phút; Lắng: 30 phút; Rút nước: 10 phút
			250	1875	
			300	2250	

***b. Nghiên cứu ảnh hưởng của tỉ lệ mol kiềm/amoni***

Trong khi quá trình nitrat hóa diễn ra, 7,14 mg kiềm được sử dụng cho mỗi miligam ion amoni bị oxy hóa. Quá trình nitrat hóa sẽ bị ảnh hưởng nếu thiếu độ kiềm carbonat. Ngoài ra, quá trình nitrat hóa nhạy cảm với pH và tốc độ nitrat hóa

sẽ giảm đáng kể khi pH dưới 6,8. Do đó, cần duy trì độ kiềm đầy đủ trong bể hiếu khí để đảm bảo pH ổn định và cung cấp carbon vô cơ cho các vi sinh vật AOB. Độ pH từ 7,0 đến 7,2 thường được sử dụng để duy trì tốc độ nitrat hóa hợp lý. Bên cạnh đó, sau khi nitrat hóa hoàn toàn, độ kiềm dư nên duy trì từ 70 đến 80 mg/L. Để xác định được độ kiềm thích hợp, trong nghiên cứu này tỉ lệ K/A đầu vào đã được điều chỉnh giảm dần từ 4,44 đến 0,72 tương ứng với sự thay đổi của nồng độ amoni đầu vào và hiệu quả của quá trình PN thông qua giá trị ARE và NAR. Các thông số vận hành chính khác tương tự như mô tả tại Bảng 2.2.

#### *2.3.2.5. Nghiên cứu quy trình vận hành quá trình nitrat hóa bán phần có hiệu suất xử lý cao và ổn định*

Một bể xử lý được vận hành liên tục trong 132 ngày, với 3 giai đoạn vận hành khác nhau. Nhiệt độ và tỉ lệ K/A vận hành được chọn từ các thí nghiệm trước. Các thông số vận hành khác được mô tả trong Bảng 2.3. Nước thải sau xử lý được thu thập và phân tích các chỉ tiêu  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ , pH, độ kiềm. Kết quả thu được là cơ sở để đánh giá hiệu quả hoạt động của quá trình PN và đánh giá ảnh hưởng của các thông số vận hành tới quá trình PN.

Quá trình PN tập trung vào việc làm giàu các vi sinh vật AOB dựa trên chiến lược kiểm soát và thay đổi các thông số vận hành bao gồm: DO, nhiệt độ, nồng độ amoni đầu vào, độ kiềm, và HRT. Việc kiểm soát được chia thành 3 giai đoạn. Thời gian tiến hành mỗi giai đoạn được điều chỉnh chủ yếu dựa trên các giá trị ARE, NAR của hệ thống.

+ Giai đoạn 1: Hệ thống được vận hành với nồng độ DO >2 mg/l, nồng độ  $\text{NH}_4^+$  đầu vào là 50-150 mg/L, và không bổ sung chất hữu cơ. Với các điều kiện này, vi sinh vật hiếu khí có sẵn trong bùn hoạt tính sẽ oxy hóa hoàn toàn lượng chất hữu cơ còn dư lại trong hỗn hợp bùn hoạt tính. Nhờ vậy, sự cạnh tranh của các vi sinh vật dị dưỡng với các vi sinh tự dưỡng (như AOB và NOB) bị hạn chế, tạo điều kiện thuận lợi cho nhóm vi sinh vật tự dưỡng phát triển.

+ Giai đoạn 2: Giảm nồng độ DO về giá trị 0,5-2 mg/l bằng cách điều chỉnh lưu lượng kể từ máy sục khí tạo điều kiện cho các vi sinh vật AOB chiếm ưu thế hơn NOB. Trong khi đó, nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N được tăng lên 200-300 mgN/L và tải lượng được điều chỉnh tăng ít lên 0,20 - 0,29 kgN/m<sup>3</sup>.ngày nhằm đảm bảo hiệu quả xử lý amoni của các vi sinh vật AOB được duy trì tốt trong điều kiện ít oxy hơn.

+ Giai đoạn 3: Khi các giá trị NAR đạt trên 50% và ARE đạt trên 90%, thì ở giai đoạn 3 này giá trị NLR và HRT sẽ được điều chỉnh tăng dần nhằm thúc đẩy sự phát triển của các vi sinh vật AOB, giá trị amoni tối đa dự kiến là 1000 mg/L.

*Bảng 2.3 Thông số vận hành quá trình PN theo 3 giai đoạn*

Giai đoạn	HRT (giờ)	DO (mg/L)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (đầu vào) (mg/L)	Độ kiềm (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	NLR (kgN/m <sup>3</sup> /ngày)	Chế độ vận hành
1	8	>2	50	380	0,07	Làm đầy: 15 phút; Phản ứng: 185 phút; Lắng: 30 phút; Rút nước: 10 phút
	8		70	476	0,10	
	8		150	1080	0,25	
2	12	0,5-2	200	1420	0,20	Làm đầy: 15 phút; Phản ứng: 305 phút; Lắng: 30 phút; Rút nước: 10 phút
			250	1700	0,24	
			300	2050	0,29	
3	16	0,5-2	500	3450	0,42	Làm đầy: 15 phút; Phản ứng: 425 phút; Lắng: 30 phút; Rút nước: 10 phút
			700	4850	0,54	
			800	5680	0,64	
			1000	5960	0,75	



### 2.3.2.6. Quy hoạch thực nghiệm xác định chế độ tối ưu để vận hành quá trình nitrat hóa bán phần.

Để xác định được điều kiện vận hành tối ưu cho quá trình PN, phương pháp “bề mặt đáp ứng” (Response Surface Methods – RSM) đã được áp dụng. Các hàm đa thức bậc hai hay bậc nhất được sử dụng để mô tả hệ nghiên cứu và khảo sát các điều kiện thực nghiệm để tìm ra sự tối ưu. Các bước ứng dụng RSM bao gồm: (i) Lựa chọn các biến độc lập có ảnh hưởng nhiều tới đối tượng và mục tiêu của nghiên cứu; (ii) Thiết kế thí nghiệm và tiến hành thực hiện các thí nghiệm theo một ma trận đã vạch ra từ mục tiêu cần đạt; (iii) Xử lý về mặt thống kê toán học các dữ liệu thực nghiệm thu được thông qua sự tương thích của hàm đa thức; (iv) Đánh giá tính tương thích của mô hình; (v) Xác minh tính khả thi và tính thiết yếu để tiến hành chuyển hướng sang ranh giới tối ưu; (vi) Tiến hành thí nghiệm dựa trên kết quả tối ưu cho từng biến [6].

Các yếu tố chính ảnh hưởng tới quá trình PN và có thể được sử dụng để kiểm soát quá trình PN bao gồm DO, nhiệt độ, pH, FA, FNA, tỉ lệ K/A, tỉ lệ C/N, và độ mặn. Trong đó, việc kiểm soát DO và nhiệt độ đòi hỏi chi phí vận hành cao hơn và hệ thống phức tạp. Kết quả thí nghiệm trong nghiên cứu này cũng cho thấy, quá trình PN vẫn có thể được vận hành tốt mà không cần kiểm soát nghiêm ngặt 2 thông số này. Trong khi đó, các thông số chính còn lại bao gồm K/A, C/N và độ mặn có liên quan trực tiếp tới tính chất của nước thải đầu vào và có mối quan hệ chặt chẽ tới các thông số quan trọng khác của quá trình PN. Tỉ lệ K/A có liên quan tới độ kiềm của nước thải và từ đó ảnh hưởng tới pH, giá trị FA và FNA. FA và FNA là các thông số ảnh hưởng trực tiếp tới khả năng ức chế NOB nhằm phát triển quá trình PN. Tuy nhiên, các giá trị pH, FA và FNA ảnh hưởng lẫn nhau và biến đổi liên tục trong quá trình xử lý khi có sự thay đổi về nồng độ  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_2^-$ . Chính vì vậy, việc cố định các giá trị này trong quá trình xử lý sẽ gặp nhiều khó khăn. Đối với C/N, việc kiểm soát thông số này sẽ giúp tăng khả năng phát triển của các vi sinh vật tự dưỡng như AOB so với các vi sinh vật dị dưỡng (thường có tốc độ sinh

trường nhanh hơn). Cuối cùng, độ mặn có khả năng tăng cường sự ức chế đối với các vi sinh vật.

Chính vì vậy, luận án đã tiến hành tối ưu hóa quá trình PN với các biến độc lập là 3 thông số nêu trên với mục tiêu kiểm soát 3 khía cạnh khác nhau của quá trình PN bao gồm: tạo môi trường thuận lợi cho vi sinh vật phát triển (K/A), hạn chế sự cạnh tranh của vi sinh vật dị dưỡng (C/N) và tăng cường khả năng ức chế NOB (K/A và độ mặn). Để xác định được giá trị tối ưu của 3 yếu tố, phương pháp Box – Behnken (BBD – RSM) đã được áp dụng. Ở đây mỗi một biến thay đổi trên ba mức -1, 0, +1 (Bảng 2.4). Số thí nghiệm được thực hiện là 17 thí nghiệm với 5 thí nghiệm ở trung tâm (Bảng 2.5). Hàm đáp ứng được chọn là ARE (Y1, %) và NAR (Y2, %) với giá trị cao nhất mong muốn với cả 2 giá trị là 100%, mô hình hóa được biểu diễn bằng phương trình bậc hai [60]:

$$Y_i = \beta_o + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

Trong đó  $Y_i$  là ARE hoặc NAR,  $X_i$  đại diện cho các biến độc lập. Trong nghiên cứu này,  $X_i$  được thể hiện qua 3 ký hiệu A, B, and C.  $\beta_i, \beta_j$  là các hệ số tuyến tính;  $\beta_{ii}, \beta_{jj}$  là hệ số bậc 2 và  $\beta_{ij}$  là hệ số tương tác.

Phần mềm Design Expert® 12.0” Stat-Ease (Mỹ) được sử dụng để phân tích phương sai (ANOVA), tính toán hệ số của phương trình hồi quy và đề xuất giải pháp cho mô hình tối ưu hóa.

Việc chọn các hệ số hồi quy có nghĩa và sự phù hợp của mô hình thực nghiệm thông kê được tiến hành như sau:

- Các hệ số hồi quy có nghĩa (được giữ lại trong phương trình) là những hệ số có  $p < 0,05$ .
- Sự phù hợp của phương trình hồi quy với kết quả thực nghiệm được đánh giá qua hệ số xác định (coefficient of determination)  $R^2$ .

- Thí nghiệm sử dụng các giá trị tối ưu theo mô hình hồi quy cũng được thực hiện và kết quả được so sánh với các giá trị dự báo bởi mô hình.

*Bảng 2.4 Các biến độc lập trong thiết kế Box – Behnken*

Yếu tố	Đơn vị	Ký hiệu	Mức		
			-1	0	1
K/A		A	1,5	2	2,5
C/N		B	0,3	1,65	3
Độ mặn	g/L	C	0	7,5	15

*Bảng 2.5 Ma trận kế hoạch thực nghiệm BBD - RSM*

Std	Run	Các biến độc lập			Các biến độc lập		
		A:K/A	B:C/N	C:Độ mặn	A:K/A	B:C/N	C:Độ mặn
9	1	2	0,3	0	0	-1	-1
13	2	2	1,65	7,5	0	0	0
17	3	2	1,65	7,5	0	0	0
15	4	2	1,65	7,5	0	0	0
5	5	1,5	1,65	0	-1	0	-1
14	6	2	1,65	7,5	0	0	0
8	7	2,5	1,65	15	+1	0	+1
4	8	2,5	3	7,5	+1	+1	0
12	9	2	3	15	0	+1	+1
10	10	2	3	0	0	+1	-1
6	11	2,5	1,65	0	+1	0	-1
11	12	2	0,3	15	0	-1	+1
7	13	1,5	1,65	15	-1	0	+1
16	14	2	1,65	7,5	0	0	0
3	15	1,5	3	7,5	-1	+1	0
2	16	2,5	0,3	7,5	+1	-1	0
1	17	1,5	0,3	7,5	-1	-1	0

Trong nghiên cứu này, sinh khối vi sinh vật trong hệ thống PN từ thí nghiệm trước đã được sử dụng cho 6 bể xử lý tương tự nhau. Giá trị MLSS cuối cùng của từng bể là 3.500 mg/L. Các bể được vận hành đồng thời tương ứng với các thông số vận hành theo kế hoạch thực nghiệm đã được xây dựng tại Bảng 2.5. Nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  của nước thải đầu vào là  $513\pm 29$  mgN/L và các thông số vận hành còn lại khác tương tự như mô tả trong Bảng 2.3 (giai đoạn 3). Mỗi bể tại mỗi điều kiện sẽ được vận hành liên tục trong 5 ngày và mẫu nước trước và sau xử lý được thu thập hàng ngày để phân tích các giá trị ARE và NAR. Giá trị sử dụng là giá trị trung bình của các ngày vận hành. Sau khi kết thúc thí nghiệm, sinh khối vi sinh vật sẽ được làm sạch bằng nước trước khi tiếp tục được sử dụng cho các điều kiện vận hành còn lại.

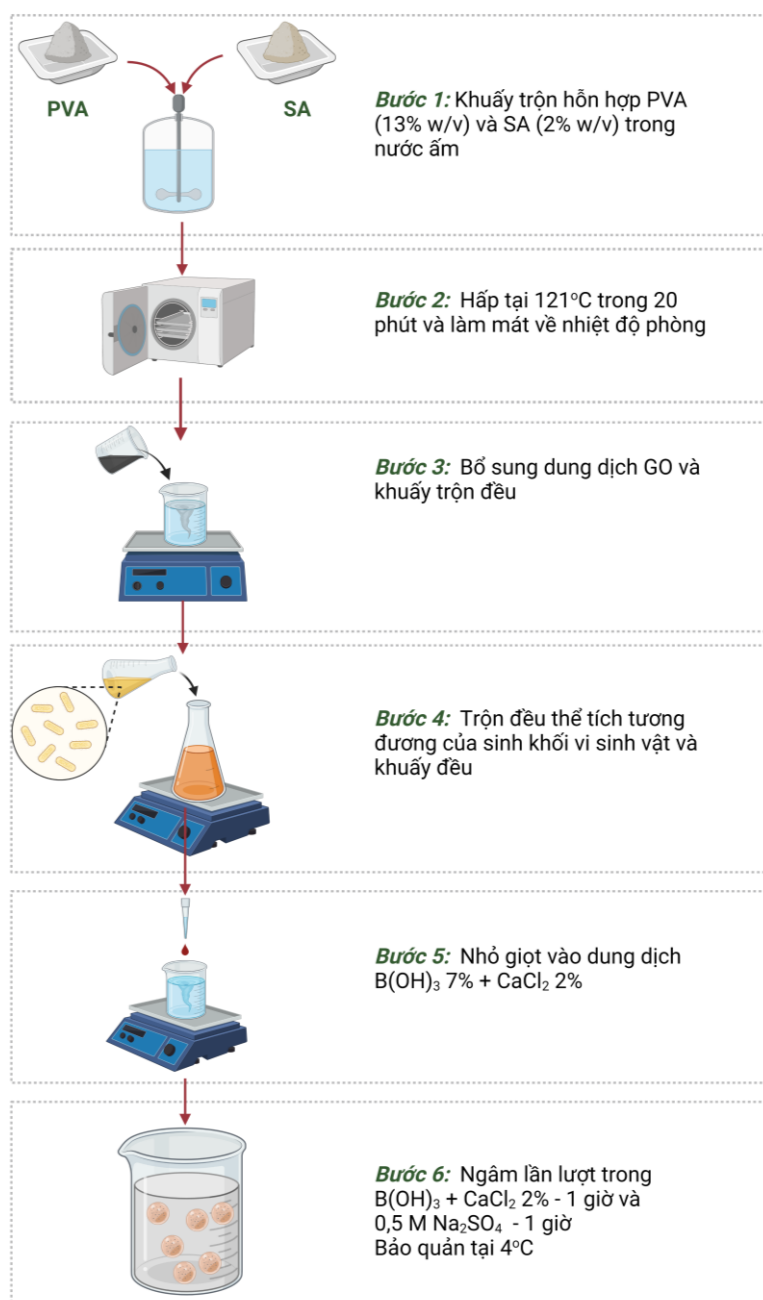
### **2.3.3. Nghiên cứu chế tạo sinh khối dạng hạt trên cơ sở hỗn hợp gel polyvinyl alcohol/natri alginate/graphen oxit**

#### *2.3.3.1. Phương pháp chế tạo sinh khối dạng hạt trên cơ sở PVA/SA/GO*

Sinh khối dạng hạt được chế tạo trực tiếp tại phòng thí nghiệm bằng phương pháp boric axit. Đây là một trong những phương pháp phổ biến được sử dụng để chế tạo hạt gel PVA cố định sinh khối vi sinh vật và đã được Nghiên cứu sinh thực hiện thành công trong một số nghiên cứu đã được công bố [79, 80]. Cụ thể, phương pháp boric axit - natri sunphat đã được sử dụng để chế tạo sinh khối dạng hạt. Quy trình chế tạo đã được chứng minh là hạn chế ảnh hưởng của boric axit tới vi sinh vật được cố định, cải thiện độ ổn định của sinh khối dạng hạt trong môi trường nước và hỗ trợ tốt cho hoạt động của vi sinh vật khi so với các phương pháp chế tạo sinh khối dạng hạt phổ biến khác [80].

Để chuẩn bị cho quá trình chế tạo, bùn hoạt tính (tương tự mục 2.3.2.1) được ly tâm trong thời gian 5 phút với tốc độ 2000 vòng/phút để thu được hỗn hợp bùn hoạt tính có nồng độ cao. Hỗn hợp bùn hoạt tính thu được cuối cùng có giá trị MLSS và MLVSS lần lượt là  $18.410\pm 350$  mg/L và  $13.650\pm 264$  mg/L. Các giá trị này được sử dụng làm cơ sở để tính toán lượng sinh khối vi sinh vật trong hạt gel

sau khi được chế tạo.



Hình 2.3. Quy trình chế tạo sinh khối dạng hạt bằng hỗn hợp gel

Bùn hoạt tính được cố định sinh học trong gel polymer với hàm lượng GO khác nhau. Một dung dịch polyme gồm 13% (m/v) PVA và 2% (m/v) natri alginate (SA) đã được hấp ở 121°C trong 20 phút. Thể tích khác nhau của dung dịch GO gốc (1,5 g/L) đã được đưa vào hỗn hợp PVA-SA. Sau đó, dung dịch này được trộn với

một thể tích tương đương của hỗn hợp huyền phù đã được làm sạch. Tỷ lệ theo khối lượng cuối cùng của các thành phần trong hỗn hợp nguyên liệu là 6,5% PVA, 2% SA và 0,9% huyền phù. Hỗn hợp đồng nhất được nhỏ giọt vào dung dịch  $B(OH)_3$  và  $CaCl_2$  2% (m/v) được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ ở tốc độ 200 vòng/phút để tạo thành hạt hình cầu và ngâm trong 1 giờ kết hợp khuấy ở 100 vòng/phút. Sau đó, các hạt được chuyển sang dung dịch natri sunfat 0,5M và ngâm trong 1 giờ. Cuối cùng, hạt gel được làm sạch và bảo quản ở 4°C trong nước cất [79, 80].

### *2.3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của GO tới các tính chất hóa lý của sinh khối dạng hạt PVA/SA*

Trong thí nghiệm này, dung dịch GO đã được bổ sung vào hỗn hợp nguyên liệu PVA/SA để chế tạo sinh khối dạng hạt (Hình 2.3). Các thể tích khác nhau của dung dịch GO gốc đã được sử dụng để thu các hỗn hợp nguyên liệu có hàm lượng GO lần lượt là 0 mg/L (GO1); 0,01 mg/L (GO2); 0,1 mg/L (GO3); 1 mg/L (GO4); 10 mg/L (GO5); 100 mg/L (GO6) mg/L. Các bước chế tạo khác được tiến hành giống nhau theo quy trình mô tả qua Hình 2.3. Dải nồng độ trên được lựa chọn dựa trên việc tham khảo các một số công trình nghiên cứu trên thế giới [14, 70, 114]. Yujie Sha đã kết luận rằng việc bổ sung GO với nồng độ 25 mg/L vào bể xử lý sinh học đã làm tăng hiệu quả xử lý amoni [70]. Trong khi, hoạt động của các vi khuẩn anammox có thể tăng lên 10,26% khi hàm lượng GO trong bể xử lý là 100 mg/L [87]. Guizhong Zhou cũng đã thử nghiệm chế tạo sinh khối dạng hạt PVA được biến tính bằng GO với nồng độ trong hỗn hợp nguyên liệu là 100 mg/L. Sinh khối dạng hạt sau đó đã được ứng dụng thành công trong xử lý nước thải có độ mặn 5% [114].

Các sinh khối dạng hạt gel sau khi chế tạo được khảo sát các thông số sau: hình thái của hạt gel, tỷ lệ trương nở, độ bền cơ học, độ bền nén. Việc khảo sát các thông số này giúp đánh giá được ảnh hưởng của GO tới độ bền cơ học của sinh khối dạng hạt, và là cơ sở để lựa chọn hàm lượng GO thích hợp cho các thí nghiệm tiếp

theo.

### *2.3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của GO tới hoạt động của vi sinh vật đã được cố định trong sinh khối dạng hạt.*

Các loại hạt gel từ GO1 đến GO6 sẽ tiếp tục được khảo sát tốc độ hấp thu oxy - oxygen uptake rate (OUR), và hiệu quả làm giảm COD và xử lý amoni trong bể xử lý sinh học nhằm đánh giá được ảnh hưởng của GO tới hoạt động của các vi sinh vật đã được cố định. Kết quả này đã được sử dụng làm cơ sở khoa học cùng với khả năng cải thiện độ bền để lựa chọn được hàm lượng GO thích hợp nhất cho quá trình chế tạo sinh khối dạng hạt.

Để đánh giá được khả năng xử lý nước thải của vi sinh vật sau cố định, 6 bể xử lý dung tích 5L đã được sử dụng. Mỗi bể lần lượt được bổ sung 1 Lít hạt gel tương ứng với 6 loại hạt gel đã được chế tạo. Thí nghiệm được diễn ra trong thời gian 15 ngày. Các bể xử lý sẽ được vận hành theo từng mẻ, thời gian mỗi mẻ là 24 giờ (30 phút bơm nước vào, 23 giờ sục khí, 10 phút lắng, và 20 phút xả nước). Thành phần chính của nước thải giả lập được sử dụng bao gồm: COD 2000 mg/L;  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  120 mg/L;  $\text{KHCO}_3$  600 mg/L. Nước thải giả lập được chuẩn bị có nồng độ amoni và tỉ lệ C/N cao nhằm tạo điều kiện tối ưu cho vi sinh vật trong bùn hoạt tính, thuận lợi cho quá trình đánh giá hoạt động của vi sinh vật. Nước thải trước và sau khi xử lý được thu thập hàng ngày để phân tích các chỉ tiêu chính bao gồm COD và  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ .

### **2.3.4. Khảo sát khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của quá trình nitrat hóa bán phần kết hợp sinh khối dạng hạt gel PVA/SA/GO**

#### *2.3.4.1. Đánh giá hiệu quả của quá trình PN sau khi vi sinh vật được cố định trong sinh khối dạng hạt gel PVA/SA/GO*

Quy trình chế tạo sinh khối dạng hạt GO1 và GO6 đã được sử dụng để cố định sinh khối vi sinh vật PN được làm giàu từ các thí nghiệm trước. Các hạt sinh khối sau đó được thử nghiệm trong 2 bể xử lý dung tích 5L (Hình 2.2). Thí nghiệm được diễn ra trong thời gian 60 ngày. Các bể xử lý được vận hành theo từng mẻ,

thời gian mỗi mẻ là 8 giờ. Thành phần chính của nước thải tương tự như mô tả tại Bảng 2.3 (giai đoạn 3) và điều kiện tối ưu đã được khảo sát. Nước thải trước và sau khi xử lý được thu thập hàng ngày để phân tích các chỉ tiêu.

*2.3.4.2. Nghiên cứu ứng dụng sinh khối dạng hạt gel đã chế tạo để xử lý nước thải chăn nuôi lợn sau biogas.*

Nguồn nước thải sử dụng trong nghiên cứu này được lấy từ nước thải sau hầm biogas của hộ chăn nuôi có quy mô là 200 con tại huyện Thanh Trì, Hà Nội. Mẫu nước thải được thu thập tại cống xả của hầm biogas, có màu tối và mùi hôi đặc trưng. Nước thải sau khi thu thập sẽ được lọc sơ bộ để loại bỏ các thành phần chất thải rắn còn sót lại và được bảo quản lạnh trong phòng thí nghiệm trước khi được xử lý. Thông số của nước thải trong quá trình thí nghiệm được tổng hợp trong Bảng 2.6.

*Bảng 2.6 Thông số của nước thải chăn nuôi sau biogas (n=37)*

<b>STT</b>	<b>Chỉ tiêu</b>	<b>Đơn vị</b>	<b>Giá trị trung bình</b>	<b>QCVN 40:2011/BTNMT (Cột B)</b>	<b>QCVN 62-MT:2016/BTNMT (Cột B)</b>
1	pH		7,2-7,6	5,5-9	5,5-9
2	COD	mg/L	973±211	150	300
3	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	mgN/L	379±65	10	-
4	Độ kiềm	mgCaCO <sub>3</sub> /L	2768±580	-	-
5	SS	mg/L	585±115	100	150

Kết quả phân tích cho thấy, hầu hết các thông số ô nhiễm được khảo sát đều có giá trị vượt tiêu chuẩn cho phép gấp nhiều lần, như COD cao gấp 3 lần, SS cao gấp 3,9 lần so với QCVN 62-MT:2016/BTNMT (Cột B) và amoni cao gấp 37 lần so



với QCVN 40:2011/BTNMT (Cột B). Với đặc điểm như vậy, nếu nước thải chăn nuôi lợn không được xử lý sẽ ảnh hưởng lớn đến môi trường xung quanh, sức khỏe của con người và gia súc. Đặc biệt là cần quan tâm tới chỉ tiêu dinh dưỡng và chất hữu cơ.

Để đánh giá khả năng xử lý của quá trình PN đối với mẫu nước thải chăn nuôi đã khảo sát, nghiên cứu này đã sử dụng bể dung tích 5L tương tự như mô tả tại Hình 2.2. Quá trình vận hành diễn ra tương tự như thí nghiệm trước với thời gian vận hành là 35 ngày. Nước thải trước và sau khi xử lý sẽ được thu thập hàng ngày để phân tích các chỉ tiêu COD,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , pH, độ kiềm nhằm đánh giá được hiệu quả hoạt động của quá trình PN với sinh khối được cố định.

## 2.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH, TÍNH TOÁN VÀ XỬ LÝ SỐ LIỆU

### 2.4.1. Phương pháp phân tích chất lượng nước

Các chỉ tiêu ô nhiễm của nước thải phân tích theo các phương pháp tiêu chuẩn đã được công bố trong *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, Eaton DA, and AWWA) và các phương pháp theo các TCVN hiện hành. Cụ thể như sau SS (TCVN 6625:2000),  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  (APHA 2005, 4500- $\text{NH}_3$ , F) ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  (APHA 2005),  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  (APHA 2005, 4500), độ kiềm (TCVN 6636 - 1 : 2000 ), COD (APHA 5220) [29]. Việc phân tích được thực hiện tại phòng thí nghiệm môi trường của trung tâm Công nghệ Vật liệu - viện Ứng dụng Công nghệ và Phòng thí nghiệm Hóa Môi trường - Khoa Hóa học - trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Các chỉ số pH và DO được theo dõi bằng thiết bị đo cầm tay đa chỉ tiêu HACH HQ-40b với các đầu đo riêng biệt. Độ mặn của mẫu nước được đo bằng thiết bị đo độ mặn HANA HI98319. Tất cả các thí nghiệm phân tích được tiến hành ba lần, và kết quả cuối cùng sử dụng là giá trị trung bình.

### 2.4.2. Phương pháp đánh giá tính chất hóa lý của sinh khối dạng hạt.

*Hình thái của hạt gel*

Kính hiển vi kỹ thuật số (Dino lite) được sử dụng để chụp hình ảnh của sinh khối dạng hạt. Kính thước và hình dáng cơ bản của hạt gel được phân tích bằng phần mềm chuyên dụng kết nối trực tiếp với kính hiển vi. Các giá trị đo được giúp đánh giá hình thái của hạt sinh khối (sphericity factor (SF)) theo công thức [1]. Hình cầu chuẩn sẽ có giá trị SF là 0 [97].

$$SF = \frac{d_{max} - d_{min}}{d_{max} + d_{min}} \quad [1]$$

Trong đó  $d_{max}$  là đường kính tối đa của hạt và  $d_{min}$  là đường kính tối thiểu.

#### *Tỷ lệ trương nở*

Các hạt sinh khối PVA/SA/GO được ngâm trong nước cất và khuấy nhẹ ở điều kiện nhiệt độ phòng. Đường kính của hạt gel được kiểm tra hàng ngày cho tới khi đạt trạng thái cân bằng. Sau đó, tỷ lệ trương nở (Swelling ratio-SR) của hạt được tính theo phương trình sau [75]:

$$SR = \frac{V_t - V_o}{V_o} 100\% \quad [2]$$

Trong đó  $V_o$  và  $V_t$  là thể tích hạt vào ngày đầu tiên và ngày cuối cùng của được ngâm.

#### *Độ bền cơ học*

100 hạt sinh khối được lấy ngẫu nhiên và chứa trong cốc 500 ml cùng 100 ml nước cất. Cốc được khuấy ở tốc độ 1000 vòng/phút trong thời gian 10 phút. Trong quá trình khuấy, các hạt sinh khối thường bị phá vỡ một phần, thành những mảnh vụn nhỏ. Các mảnh vụn của hạt gel có thể làm tăng nồng độ chất hữu cơ trong nước cất ban đầu [53]. Do đó, COD của dung dịch sau khuấy có thể được sử dụng là giá trị đại diện đánh giá độ bền cơ học của hạt gel. Cụ thể, 2 ml dung dịch sau khi khuấy sẽ được thu thập để phân tích COD theo phương pháp tiêu chuẩn [29]. Phép đo được lặp lại 3 lần.

### *Độ bền nén*

Các hạt sinh khối khác nhau tương ứng với từng hàm lượng GO sẽ lần lượt được kiểm tra độ bền nén bằng máy thử nghiệm đa năng Instron (serie 6900). Bộ phận đo độ bền nén của thiết bị bao gồm 2 tấm thép không rỉ có hình trụ đường kính 50 mm. Một tấm được cố định phía dưới và được sử dụng để đặt cố định sinh khối dạng hạt. Tấm còn lại có khả năng di chuyển theo chiều thẳng đứng để tạo lực nén lên mẫu theo yêu cầu. Trong nghiên cứu này, thử nghiệm được thực hiện ở tốc độ nén của tấm thép là 1 mm/phút. Các thử nghiệm nén được lặp lại 6 lần đối với mẫu loại sinh khối dạng hạt. Thiết bị thử nghiệm được trang bị cảm biến tải trọng giúp ghi nhận sự thay đổi về lực nén khi hạt sinh khối bị phá vỡ do lực nén. Toàn bộ quá trình điều khiển thiết bị được thực hiện qua phần mềm Instron - Bluehill®2. Phần mềm cũng giúp ghi nhận dữ liệu về lực nén và sự thay đổi về kích thước của sinh khối dạng hạt từ đó tự động tính toán suất đàn hồi (mô đun Young) của sinh khối.

*Phân tích hình thái, cấu trúc hóa học, diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước lỗ rỗng.*

Sinh khối hạt gel được làm khô trước khi phân tích hình thái cấu trúc. Quy trình làm khô sử dụng dung dịch đệm photphat, glutaraldehyde và etanol [109]. Đầu tiên, hạt gel sẽ được rửa lại bằng dung dịch PBS 0,1M có chứa 2,5% glutaraldehyde trong 12 giờ tại 4°C. Sau đó, hạt gel được rửa lại 3 lần bằng PBS 0,1M và được khử nước bằng cách ngâm lần lượt qua các dung dịch ethanol có nồng độ tăng dần (50, 70, 80, 90, và 95%). Mỗi một nồng độ thời gian ngâm là 10 phút. Cuối cùng, hạt gel sẽ được rửa lại 3 lần với ethanol 100% và làm khô hoàn toàn tại 30°C trong 2 tiếng. Với quy trình trên, thành phần nước trong hạt gel được tách ra khỏi hạt mà không phá vỡ cấu trúc của hạt. Hình thái bề mặt và hình ảnh mặt cắt của hạt gel GO6 và GO1 được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét TM-4000 (Hitachi, Nhật Bản) (SEM) ở 15kV. Các nhóm chức năng của PVA tinh khiết, SA tinh khiết và hỗn hợp PVA/SA/GO đã được xác nhận bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (Jasco FT-IR model 4600, Nhật Bản). Diện tích bề mặt riêng và sự phân bố kích

thước lỗ của các hạt gel được phân tích bằng quy trình Brunauer – Emmett – Teller (BET) sử dụng máy phân tích NOVAtouch LX4 (Quantachrome Instruments, USA).

*Tốc độ hấp thu oxy - oxygen uptake rate (OUR)*

Một bể xử lý chứa 800 ml nước thải giả lập (250 mg/L COD và 25 mg/L  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) được bổ sung 200 ml hạt gel. Trước khi vận hành, bể xử lý được sục khí đến khi đạt trạng thái bão hòa oxy. Sau đó, sự thay đổi giá trị DO của bể được theo dõi liên tục bằng thiết bị đo DO (YSI5000-230V). Sự biến thiên của DO theo thời gian thực được biểu diễn dưới dạng đường cong DO-t. OUR được tính theo phương trình sau [109]:

$$OUR = \frac{DO_1 - DO_2}{t_2 - t_1} \quad [3]$$

*Trong đó:* OUR là tốc độ tiêu thụ oxy ( $\text{mgO}_2/\text{L}$ . phút);  $DO_1$  và  $DO_2$  là nồng độ DO bão hòa và nồng độ DO cuối cùng; t là thời gian, phút.

### 2.4.3. Các phương pháp tính toán và xử lý số liệu

#### 2.4.3.1. Phương pháp tính toán

a. Tính toán tỉ lệ tích lũy nitrit (nitrit accumulation ratio - NAR)

$$NAR(\%) = \frac{(NO_2^- - N)_{ra}}{(NO_2^- - N)_{ra} + (NO_3^- - N)_{ra}} \times 100 \quad [4]$$

b. Tính toán nồng độ amoni tự do (Free ammonia - FA)

$$FA \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{17}{14} \times \frac{(NH_4^+ - N) \times 10^{pH}}{\exp[6334/(273+T)] + 10^{pH}} \quad [5]$$

c. Tính toán nồng độ  $\text{HNO}_2$  tự do (Free nitrous acid - FNA)

$$FNA \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{46}{14} \times \frac{NO_2^- - N}{\exp[-2300/(273+T)] + 10^{pH}} \quad [6]$$

d. Tính toán hiệu quả xử lý amoni (Ammonia removal efficiency - ARE)

$$ARE (\%) = \frac{(NH_4^+ - N)_{vào} - (NH_4^+ - N)_{ra}}{(NH_4^+ - N)_{vào}} \times 100 \quad [7]$$

e. Tính toán tải lượng nitơ (Nitrogen loading rate -NLR)

$$NLR(kgN/m^3.ngày) = \frac{Q - C_{TN}}{V} \quad [8]$$

Trong đó T là nhiệt độ của nước trong bể xử lý (°C),  $NH_4^+ - N$  và  $NO_2^- - N$  là nồng độ trong bể xử lý,  $NO_2^- - N_{ra}$ ,  $NO_3^- - N_{ra}$  là nồng độ trong nước thải sau xử lý.  $C_{TN}$  là tổng nitơ trong nước thải. Q là lưu lượng của nước thải ( $m^3/ngày$ ) và V là thể tích bể xử lý (L)

#### 2.4.3.2. Phương pháp thống kê và xử lý số liệu

Các phép phân tích thống kê được thực hiện bằng phần mềm SPSS IBM 26. Kiểm định Kolmogorov Smirnov được sử dụng để kiểm tra phân bố của dữ liệu. T-test và One way-ANOVA được sử dụng để so sánh sự khác biệt giữa các kết quả trong các thí nghiệm khác nhau. Kiểm định Tukey được sử dụng để xác định sự khác biệt đáng kể giữa các nhóm. Tất cả các thử nghiệm được thực hiện ở mức quan trọng 0,05.

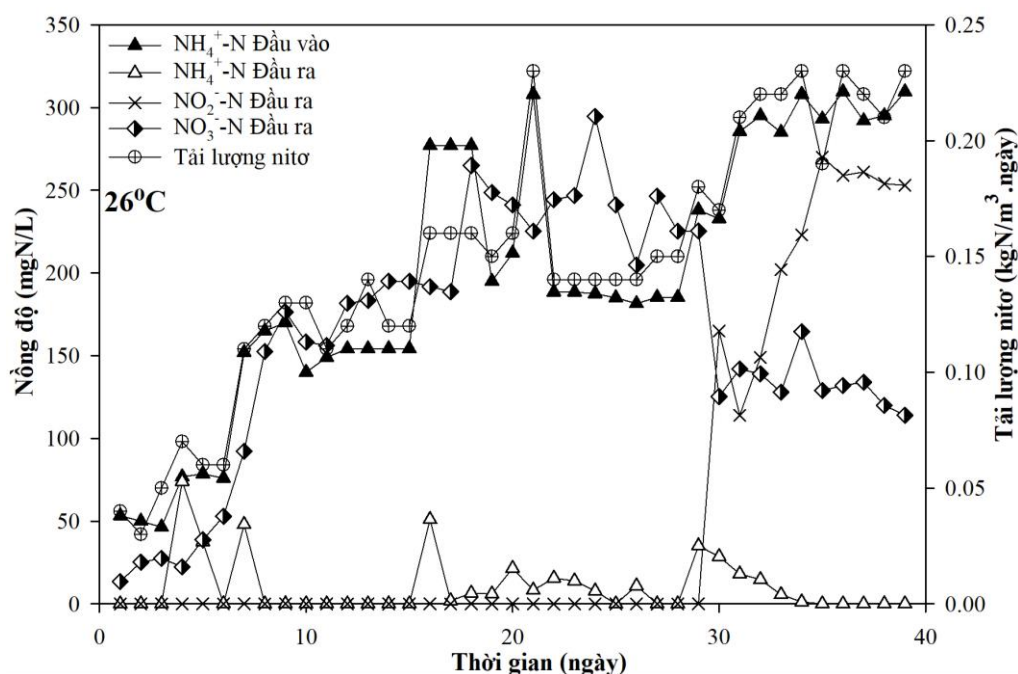
### Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. HOÀN THIỆN QUY TRÌNH VẬN HÀNH QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN

##### 3.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ và tỉ lệ độ kiềm/amoni tới giai đoạn thích nghi của quá trình PN

###### 3.1.1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ

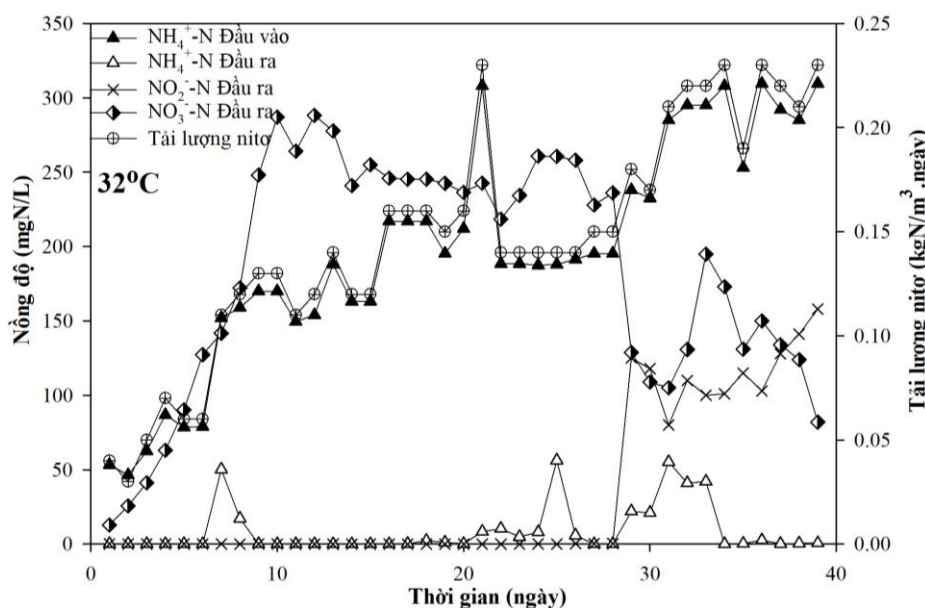
Nồng độ amoni trong nước thải đầu vào đã được điều chỉnh tăng dần từ  $50 \pm 3,4$  mgN/L lên  $150 \pm 8,6$  mgN/L ở giai đoạn thứ 1, và tăng lên  $300 \pm 9,7$  mgN/L ở giai đoạn thứ 2. Ở giai đoạn 1, hiệu quả xử lý amoni của 2 bể xử lý có sự khác biệt. Tại 3 ngày đầu tiên, bể không kiểm soát nhiệt độ đã đạt được hiệu quả xử lý amoni là 99,9%. Khi nồng độ amoni đầu vào tăng lên mức 75 mgN/L, hiệu suất xử lý đã giảm mạnh về 3,6% và tăng dần trở lại, đạt 99,9% sau 3 ngày điều chỉnh. Hiện tượng này tiếp tục lặp lại khi nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào được tăng lên 150 mgN/L, và hiệu suất tăng nhanh đạt 99,9%.



Hình 3.1 Sự biến thiên của nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  trong bể xử lý  $26^\circ\text{C}$

Trong khi đó, nồng độ nitrit gần như không được phát hiện. Nồng độ nitrat trong nước thải sau xử lý thì tăng dần từ 12,8 mgN/L lên 255 mgN/L. Kết quả này cho thấy, các vi sinh vật NOB chưa bị ức chế và amoni phần lớn được oxy hóa hoàn toàn thành nitrat theo quá trình nitrat hóa thông thường. Trong khi đó, bể thứ hai đã duy trì được hiệu suất xử lý amoni cao và ổn định hơn với hiệu suất chủ yếu đạt 99,9%. Tuy nhiên, sản phẩm cuối cùng của quá trình oxy hóa chủ yếu vẫn là nitrat.

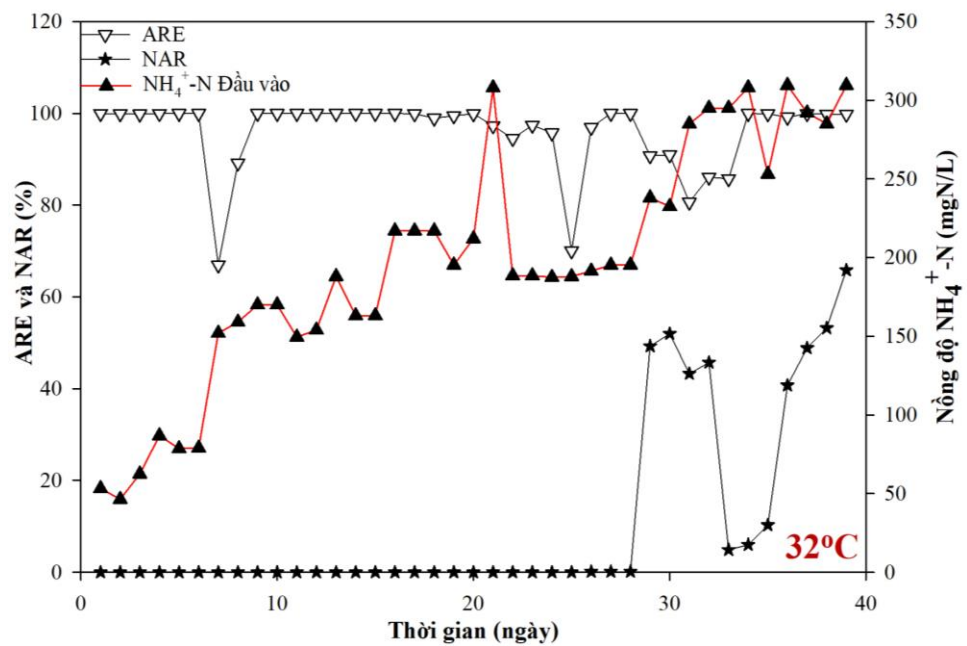
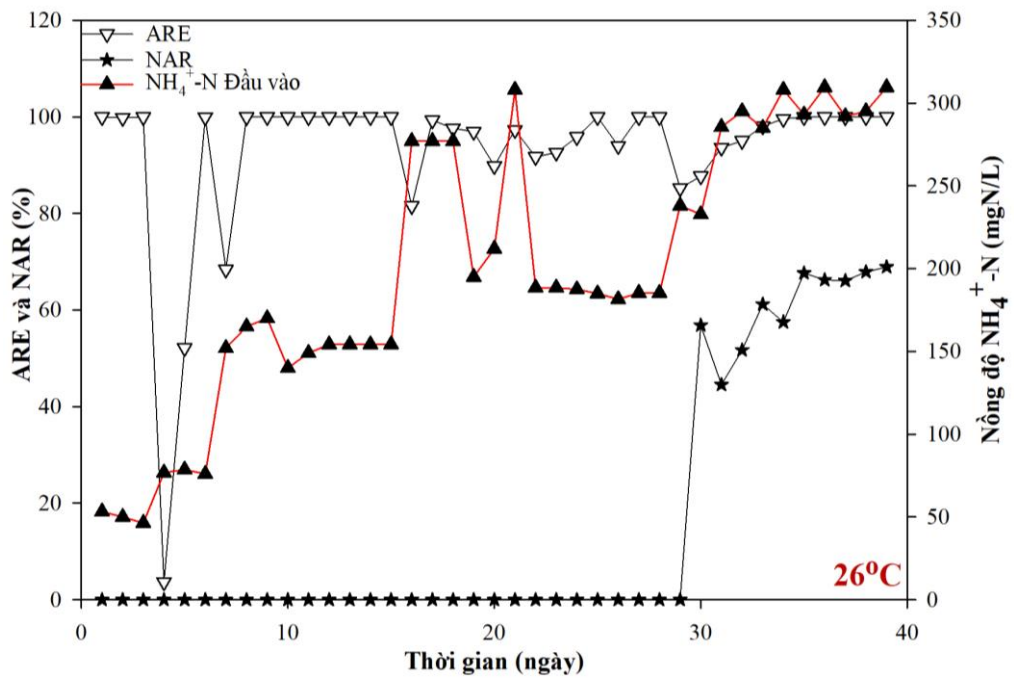
Ở giai đoạn thứ 2, nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  tiếp tục được tăng lên mức  $200 \pm 11$  đến  $300 \pm 13,1$  mgN/L. Giá trị ARE của 2 bể xử lý thấp hơn so với giai đoạn trước. Bể thứ nhất đạt hiệu suất trung bình là 95,67% và bể thứ hai là 95,13%. Như vậy, hiệu quả xử lý amoni của các bể xử lý không bị ảnh hưởng bởi điều kiện nhiệt độ. Tuy nhiên, nhiệt độ  $32^\circ\text{C}$  giúp quá trình xử lý ổn định hơn khi có sự thay đổi về nồng độ amoni đầu vào. Mặt khác, sự khác biệt về tỉ lệ NAR đã được quan sát thấy ở 2 bể xử lý (Hình 3.3).



Hình 3.2 Sự biến thiên của nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  trong bể xử lý  $32^\circ\text{C}$

Ở bể xử lý thứ nhất tại ngày thứ 30 ứng với giá trị  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào là 200 mgN/L, sự tích lũy nitrit bắt đầu xuất hiện với tỉ lệ đạt 56% ứng với nồng độ  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  trong nước sau xử lý tăng lên từ 0 mgN/L ngày 29 lên mức 165 mgN/L. Nồng độ  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  thì giảm gần 50% từ 225,3 mgN/L về 125,2 mgN/L. Giá trị NAR tiếp tục

tăng dần và cao nhất đạt được 68,9% vào ngày cuối của thí nghiệm. Đây chính là dấu hiệu cho thấy các vi sinh vật NOB đang bị ức chế, trong khi các vi sinh vật AOB vẫn phát triển ổn định. Giá trị ARE duy trì ở mức cao trong suốt quá trình diễn ra thí nghiệm.



Hình 3.3 Hiệu suất xử lý amoni (ARE) và tỉ lệ tích lũy nitrit (NAR) tại nhiệt độ vận hành khác nhau

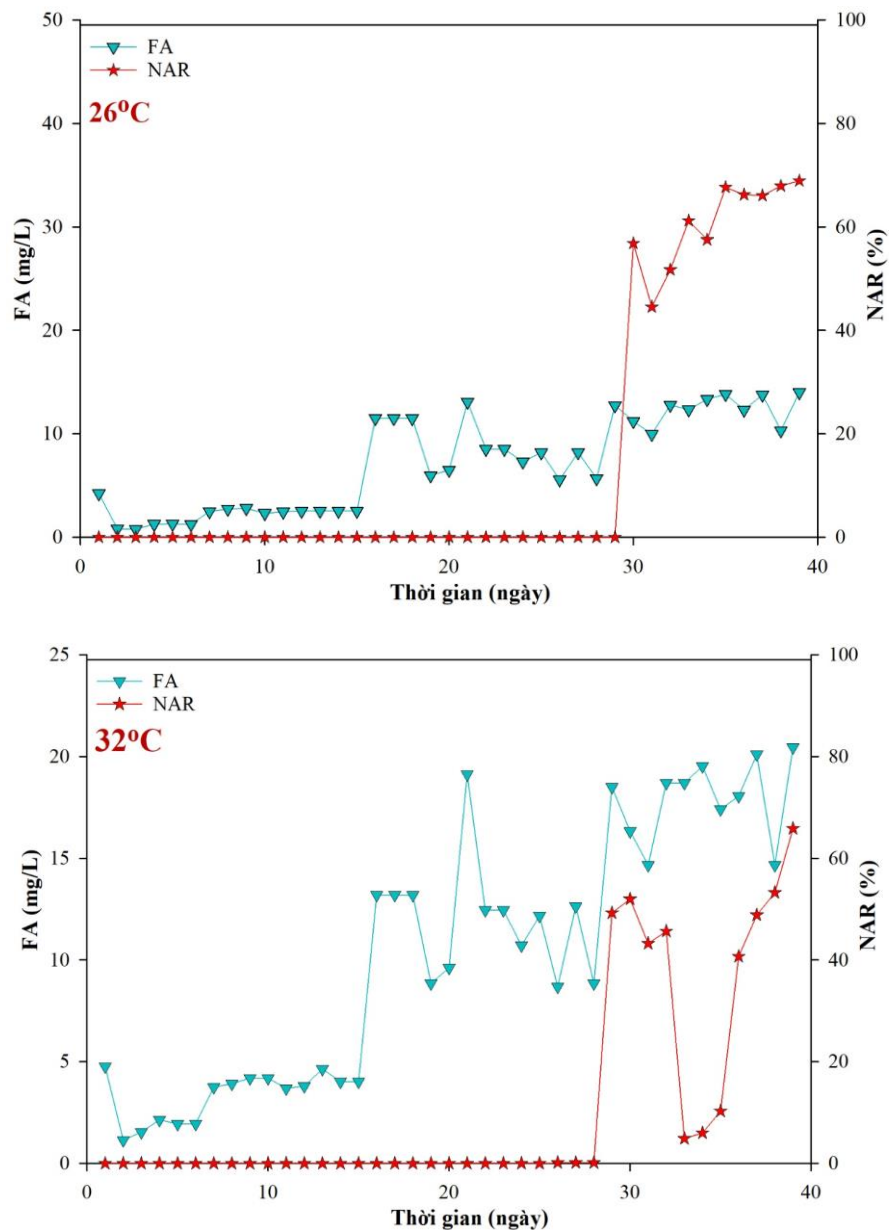


Ở bể thứ hai, tỉ lệ NAR tại bắt đầu tăng từ ngày thứ 29 của thí nghiệm với giá trị tương ứng đạt 49,26% và giảm xuống mức thấp nhất là 4% khi nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  được tăng lên 300 mgN/L. Sự thích nghi của các vi sinh vật sau đó đã khiến tỉ lệ NAR tăng dần trở lại đạt 65,83% vào ngày cuối của thí nghiệm. Theo Hình 3.4, mặc dù nồng độ amoni trong nước đầu vào ở 2 bể xử lý là tương tự nhau tuy nhiên sự khác biệt về nhiệt độ khiến cho giá trị FA ở hai bể là khác nhau. Ở giai đoạn thứ 1, khi nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào dao động từ 50-150 mgN/L thì giá trị FA trong bể thứ nhất dao động từ 0,82-2,8 mg/L, còn tại bể thứ hai là 1,14-4,4 mg/L.

Các vi sinh vật NOB nhạy cảm với nồng độ FA hơn so với các vi sinh vật AOB. Cụ thể, theo tác giả Anthonisen và cộng sự [10], các vi sinh vật NOB bị ức chế ở nồng độ FA từ 0,1-1 mg/L trong khi giá trị này đối với các vi sinh vật AOB là từ 10-150 mg/L. Một số khoảng giá trị tương tự khác đã được công bố ứng với các dạng bể xử lý khác nhau như trong nghiên cứu với bể xử lý dạng mẻ, các vi sinh vật NOB bị ức chế ở giá trị FA là 0,1-4 mg/L. Trong một hệ thống kỵ khí-hiếu khí giá trị ức chế là 1-5 mg/L. Còn đối với hệ thống có nồng độ amoni đầu vào cao thì các vi sinh vật AOB có thể bị ảnh hưởng ở nồng độ FA trên 7mg/L và bị ức chế hoàn toàn ở giá trị 20 mg/L [72]. Như vậy, giá trị FA trong giai đoạn đầu ở hai bể xử lý đã ở mức có thể gây ức chế các vi sinh vật NOB, và không ảnh hưởng nhiều tới các vi sinh vật AOB. Kết quả xử lý amoni cao trong giai đoạn này đã được quan sát thấy. Tuy nhiên FA chỉ có khả năng ức chế chứ mà không làm chết các vi sinh vật NOB. Chính vì vậy, trong quá trình xử lý amoni, giá trị FA sẽ giảm dần và khi đạt tới giá trị ít ảnh hưởng hơn, các vi sinh vật NOB có thể hoạt động trở lại. Ở giai đoạn sau của thí nghiệm, sự gia tăng nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  từ 200-300 mgN/L làm tăng sự khác biệt về giá trị FA của nước thải đầu vào. Giá trị FA lớn nhất tại bể xử lý thứ nhất chỉ là 13,9 mg/L, trong khi với bể thứ hai là 20,45 mg/L. Nồng độ FA thấp hơn của bể xử lý thứ nhất đã giúp cho quá trình nitrat hóa bán phần diễn ra ổn định và có tỉ lệ NAR cao hơn.

Kết quả phân tích trong thí nghiệm này đã cho thấy ảnh hưởng của nhiệt độ tới việc thích nghi của vi sinh vật tham gia quá trình PN. Nếu như ở nồng độ amoni

thấp từ 50-150 mgN/L, giá trị nhiệt độ cao 32°C giúp cho vi sinh vật oxy hóa amoni phát triển ổn định hơn so với trong điều kiện nhiệt độ thấp hơn là 26°C, thì ở giá trị amoni trên 200 mgN/L, nhiệt độ vận hành càng cao thì giá trị FA sẽ càng gia tăng và mức độ ảnh hưởng tới các vi sinh vật AOB sẽ càng tăng làm hạn chế quá trình PN. Chính vì vậy, việc lựa chọn giá trị nhiệt độ tối ưu dựa trên nồng độ amoni trong nước thải đầu vào sẽ giúp tối ưu hóa năng lượng cần để duy trì nhiệt độ phù hợp cho quá trình PN.

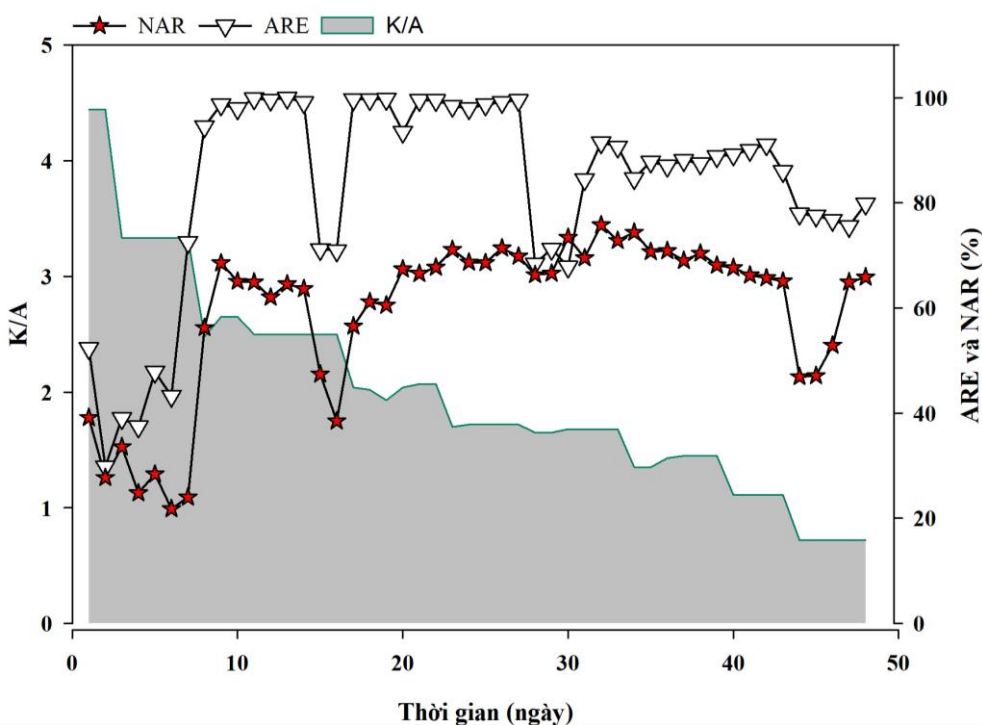


Hình 3.4 Sự biến thiên của FA (mg/L) và NAR (%) trong điều kiện nhiệt độ vận hành khác nhau

### 3.1.1.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ độ kiềm/amoni (K/A)

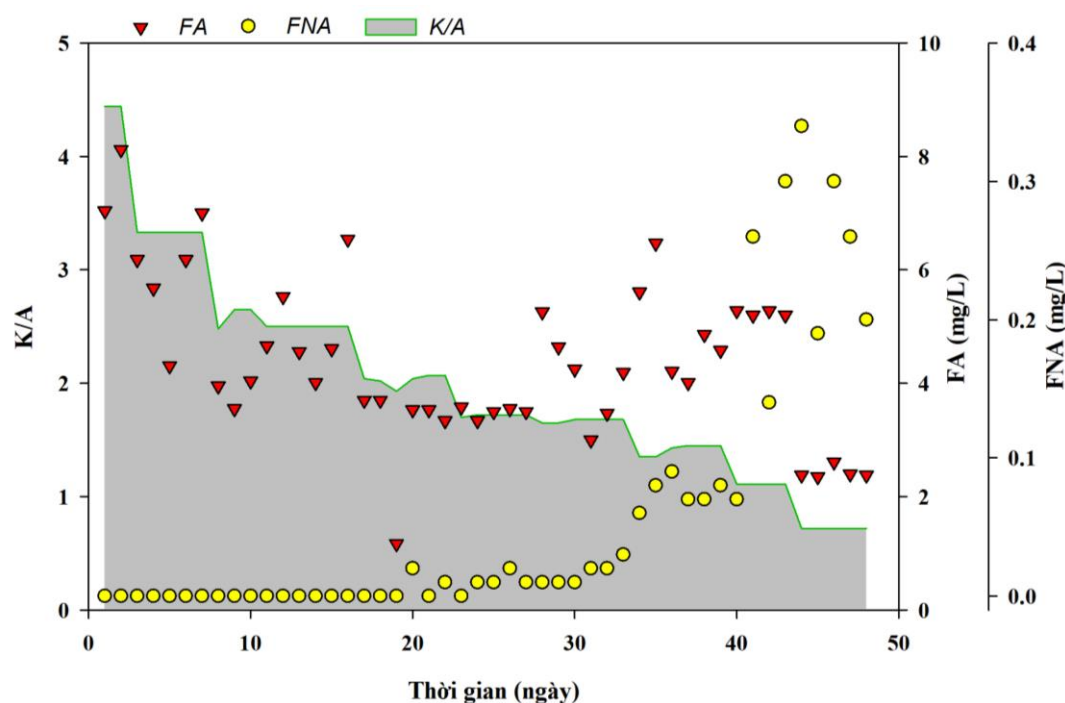
Hình 3.5 Sự biến thiên của tỉ lệ NAR và ARE khi thay đổi tỉ lệ K/A cho thấy tỉ lệ K/A có ảnh hưởng trực tiếp đến NAR và ARE (Hình 3.5). Thí nghiệm được bắt đầu với tỉ lệ K/A từ 4,44 đến 3,33 tương ứng với nồng độ amoni đầu vào là  $55,5 \pm 1,5$  mgN/L, các giá trị này cao hơn nhiều so với giá trị ban đầu của nước thải. Tỉ lệ NAR của bể xử lý chỉ đạt được từ 21,8% đến 39,15%, và thấp nhất trong toàn bộ thời gian diễn ra thí nghiệm. Tương tự, giá trị ARE cao nhất trong giai đoạn này chỉ đạt được 72,52%, với nồng độ amoni trong nước đầu ra là 15,5 mgN/L.

Đến ngày thứ 8, giá trị NAR bắt đầu tăng nhanh từ 38,15% lên 69,57%. Đây cũng chính là thời điểm mà tỉ lệ K/A đã được điều chỉnh giảm về mức 2,48 với độ kiềm là 500 mgCaCO<sub>3</sub>/L. Hiệu suất xử lý amoni cũng tăng mạnh lên mức 94,52%, nồng độ amoni trong nước thải sau xử lý chỉ còn lại là 3,09 mgN/L. Trong khi đó, nồng độ nitrit đã tăng lên 13,78 mgN/L. Ở tỉ lệ kiềm từ 2,48 đến 1,65, tỉ lệ tích lũy nitrit vẫn tiếp tục được cải thiện và đạt được 75,78% vào ngày thứ 32 của thí nghiệm tương ứng nồng độ nitrit và nitrat lần lượt là 65,07 mgN/L và 20,8 mgN/L.



Hình 3.5 Sự biến thiên của tỉ lệ NAR và ARE khi thay đổi tỉ lệ K/A

Ngược lại thì hiệu suất xử lý amoni lại có sự giảm nhẹ tại các ngày 15 và 28 tương ứng với các thời điểm có sự điều chỉnh về nồng độ amoni trong nước thải đầu vào. Đây là các thời điểm mà vi sinh vật cần có sự thích nghi với sự thay đổi của môi trường [85]. Từ ngày thứ 34 đến 48 của thí nghiệm, tỉ lệ K/A được giảm xuống khoảng giá trị thấp từ 1,35 – 0,72 và giá trị ARE đã bị giảm từ 84,64% về 55,37% với nồng độ cao của amoni trong nước thải sau xử lý (90,06 mgN/L). Khả năng tích lũy nitrit chỉ giảm nhẹ về mức trung bình là  $64,4\% \pm 8,4$  so với  $67,89\% \pm 4,8$  của giai đoạn trước đó.

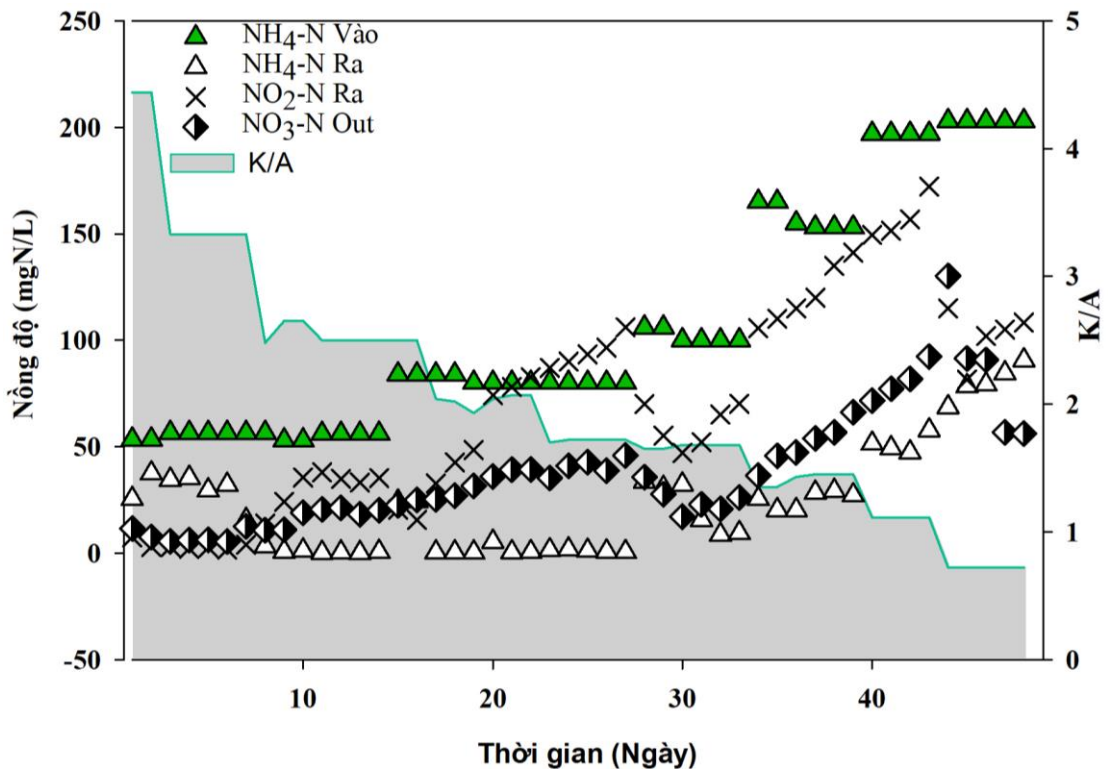


Hình 3.6 Sự biến thiên của nồng độ FA và FNA khi thay đổi tỉ lệ K/A

Như vậy, 3 khoảng giá trị của tỉ lệ K/A có những ảnh hưởng khác nhau tới quá trình PN và cụ thể là hoạt động của nhóm vi sinh vật AOB và NOB. Ở khoảng giá trị cao từ 4,4 đến 3,3, nồng độ kiềm cao làm tăng pH của nước thải và khiến nồng độ FA duy trì từ 7 đến 8,12 mg/L. Độ pH của nước thải sẽ tiếp tục được duy trì ở mức cao hơn so với pH tối ưu của quá trình nitrat hóa ( $\text{pH} = 7,5$  [45]) khi mà lượng kiềm dư trong nước thải cao (Hình 3.8). Bên cạnh đó, hoạt động của NOB có thể bị ức chế đáng kể ở FA dưới 9 mgN/L, và hoạt động AOB bắt đầu giảm ở mức

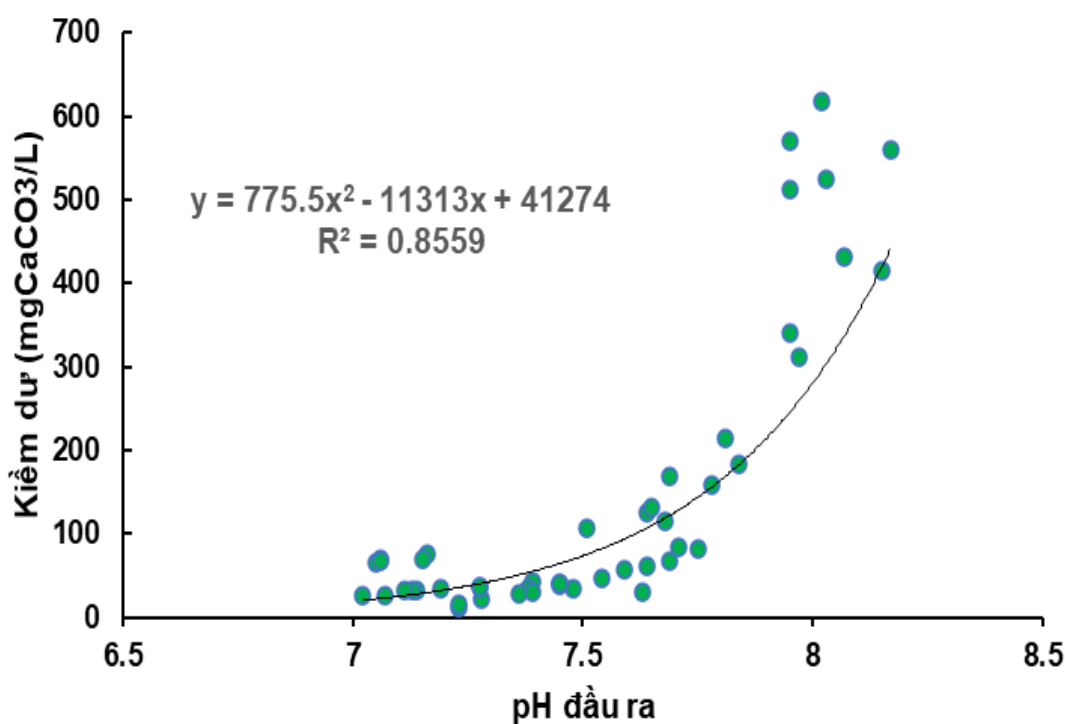
FA từ 10-300 mgN/L [88]. Kết hợp các điều kiện này, hoạt động của các vi sinh vật AOB và NOB bị ảnh hưởng đáng kể khiến cho tỉ lệ NAR và ARE là thấp nhất.

Khi K/A được điều chỉnh ở khoảng giá trị thấp nhất là từ 1,35 đến 0,72, thì hiệu quả xử lý amoni giảm mạnh nhất. Tỉ lệ K/A thấp đã không thể đảm bảo được đủ nguồn carbon vô cơ cho các vi sinh vật AOB khi mỗi mg amoni được oxy hóa sẽ tiêu thụ tối thiểu 7,1 mg kiềm. Tỉ lệ K/A thấp còn khiến cho pH của bể xử lý giảm mạnh trong quá trình xử lý và cuối cùng không đủ lượng kiềm dư để duy trì pH tối ưu [45] làm tăng nồng độ FNA trong bể xử lý so với các giai đoạn trước. Cụ thể FNA trong giai các giai đoạn trước trong khoảng từ 0 đến 0,019 mg/L, còn ở giai đoạn này là 0,041 đến 0,15 mg/L. Một số nghiên cứu đã báo cáo ngưỡng ức chế trong phạm vi 0,42-1,72 mg HNO<sub>2</sub>-N/L, tại ngưỡng này thì hoạt động của AOB giảm xuống 50%, trong khi đối với NOB giá trị này thấp hơn đáng kể đó là từ 0,011 đến 0,07 mg/L [78]. Chính vì vậy, khả năng tích lũy nitrit đã không bị ảnh hưởng nhiều ở giai đoạn cuối của thí nghiệm cho dù hiệu quả xử lý amoni đã giảm mạnh.

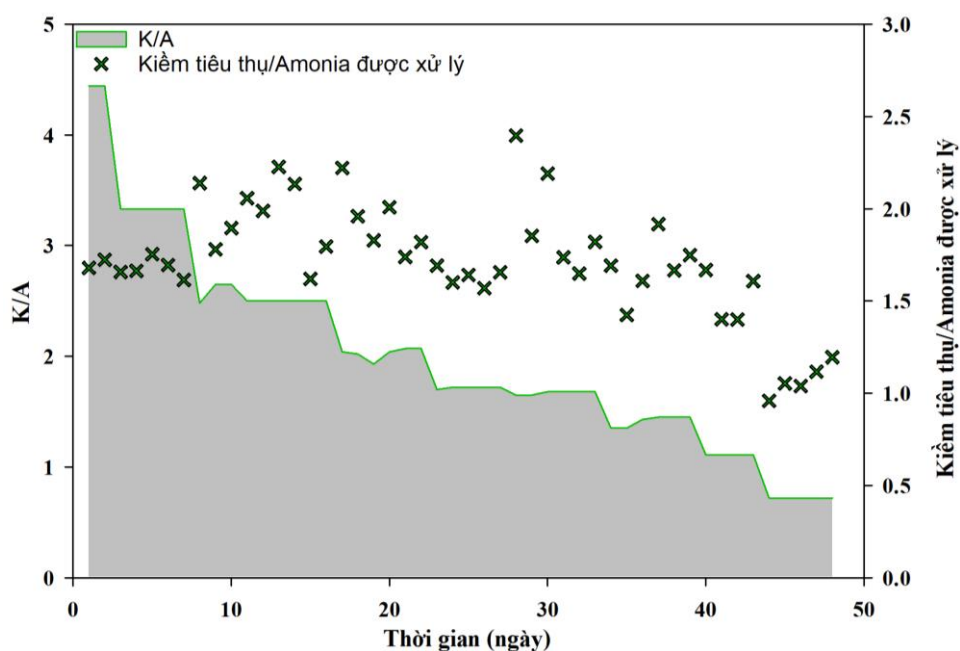


Hình 3.7 Sự biến thiên của nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N và NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N khi thay đổi tỉ lệ K/A

Cuối cùng, giai đoạn duy trì K/A ở mức 2,5 đến 1,68 đã cho kết quả tốt nhất với việc duy trì đồng thời giá trị NAR và ARE cao. Ở khoảng tỉ lệ này, độ kiềm đã giúp duy trì được độ pH ổn định cho hoạt động của các vi sinh vật, đồng thời giá trị FA và FNA cũng đủ để có thể ức chế được NOB mà không ảnh hưởng nhiều tới AOB. Bên cạnh đó, tỉ lệ giữa lượng kiềm tiêu thụ với lượng amoni được xử lý gần với giá trị theo lý thuyết cho thấy sự thay đổi của độ kiềm chủ yếu liên quan tới hoạt động của các vi sinh vật tham gia quá trình xử lý. Chính vì vậy, việc duy trì tỉ lệ K/A phù hợp cũng sẽ giúp đảm bảo được hiệu quả xử lý. Tỉ lệ từ 2,5 đến 1,68 được lựa chọn trong nghiên cứu này cũng phù hợp với kết quả được ghi nhận trong một số nghiên cứu khác trên các đối tượng nước thải và quy trình vận hành khác [15, 38, 119]. Tuy nhiên, theo Marisol Belmonte [15] sự ức chế gây ra bởi FA và FNA chỉ mang tính chất tạm thời do sự biến động của pH cũng như nồng độ amoni và nitrit trong quá trình xử lý. Chính vì vậy, việc duy trì DO dưới 2 mg/L cũng đã được sử dụng kết hợp với việc kiểm soát tỉ lệ K/A của nước thải trong nghiên cứu này.



Hình 3.8 Mối liên hệ giữa pH đầu ra và lượng kiềm dư trong nước đầu ra



Hình 3.9 Sự biến thiên tỉ lệ mol của lượng kiềm đã tiêu thụ và lượng amoni được xử lý

### 3.1.2. Ảnh hưởng của các thông số vận hành khác tới quá trình PN.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ và tỉ lệ K/A đã thu thập được từ nghiên cứu trước đã được sử dụng để điều chỉnh quy trình vận hành cho thí nghiệm tiếp theo này. Cụ thể, ở nồng độ amoni đầu vào dưới 150 mg/L, nhiệt độ bể xử lý được duy trì ở mức 32°C. Việc duy trì nhiệt độ cao dừng lại khi nồng độ amoni bắt đầu tăng từ 150 mg/L. Trong khi đó, tỉ lệ K/A được duy trì quanh mức 2,5 đến 1,68. Thí nghiệm này được tiến hành liên tục trong thời gian là 132 ngày, với các điều kiện vận hành còn lại đã được mô tả trong 2.4 với 3 giai đoạn vận hành chính.

#### 3.1.2.1. Giai đoạn 1

Trong giai đoạn thứ 1, hệ thống được vận hành với nồng độ DO cao trên 2 mg/L, trong khi đó nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào thấp (50-150mg/L) và không có nguồn carbon hữu cơ. Việc này sẽ giúp thúc đẩy sự phát triển của các vi sinh vật tự dưỡng, oxy hóa amoni, trong khi hạn chế được sự phát triển của các vi sinh vật dị dưỡng có sẵn trong bùn giống. Bể xử lý theo mẻ SBR với HRT là 8 giờ và tải lượng nitơ là 0,07-0,24  $\text{kgN/m}^3\cdot\text{ngày}$ . Theo hình Hình 3.11 và Hình 3.11, quá trình nitrat hóa hoàn toàn đã diễn ra trong suốt giai đoạn 1, với nồng độ amoni trong nước sau xử lý

thấp nhất còn lại là 1,25 mg/L và ARE cao nhất đạt được là 98,65%. Không có sự tích lũy đáng kể của nitrit được ghi nhận, và amoni được oxy hóa hoàn toàn về dạng nitrat ứng với nồng độ nitrat ở cuối giai đoạn đạt 80,2 mgN/L.

#### 3.1.2.2. Giai đoạn 2

Giá trị DO được điều chỉnh ở mức 0,5-2 mg/L nhằm tạo điều kiện cho các vi sinh vật AOB chiếm ưu thế hơn NOB. Giá trị HRT cũng được điều chỉnh tăng lên 12 giờ cùng với sự gia tăng về nồng độ amoni đầu. Nhờ việc duy trì tải lượng nitơ tương tự như giai đoạn trước, giá trị ARE đã đạt 99,69% ở cuối giai đoạn. Đặc biệt ở đầu giai đoạn này, nồng độ nitrit sau xử lý đã bắt đầu tăng lên từ 15,1 mgN/L lên 110 mgN/L trong khi đó nồng độ nitrat thấp nhất là 30 mgN/L. Giá trị NAR đã đạt được cao nhất là 72,85%. Zhengyao đã thử nghiệm thích nghi quá trình PN trong hệ SBR sục khí gián đoạn xử lý amoni ở nồng độ thấp. Nghiên cứu đã kết luận rằng kỹ thuật sục khí gián đoạn là phương pháp hiệu quả để đẩy nhanh quá trình thích nghi của quá trình PN với tỉ lệ NAR đạt 64,5% và ARE là 51,47% [117]. Các giá trị trên vẫn thấp hơn so với kết quả trong luận án này. Kết quả đã chứng tỏ sự phù hợp khi áp dụng phương thức hạn chế nồng độ DO nhằm thúc đẩy quá trình PN và ức chế các vi sinh vật NOB.

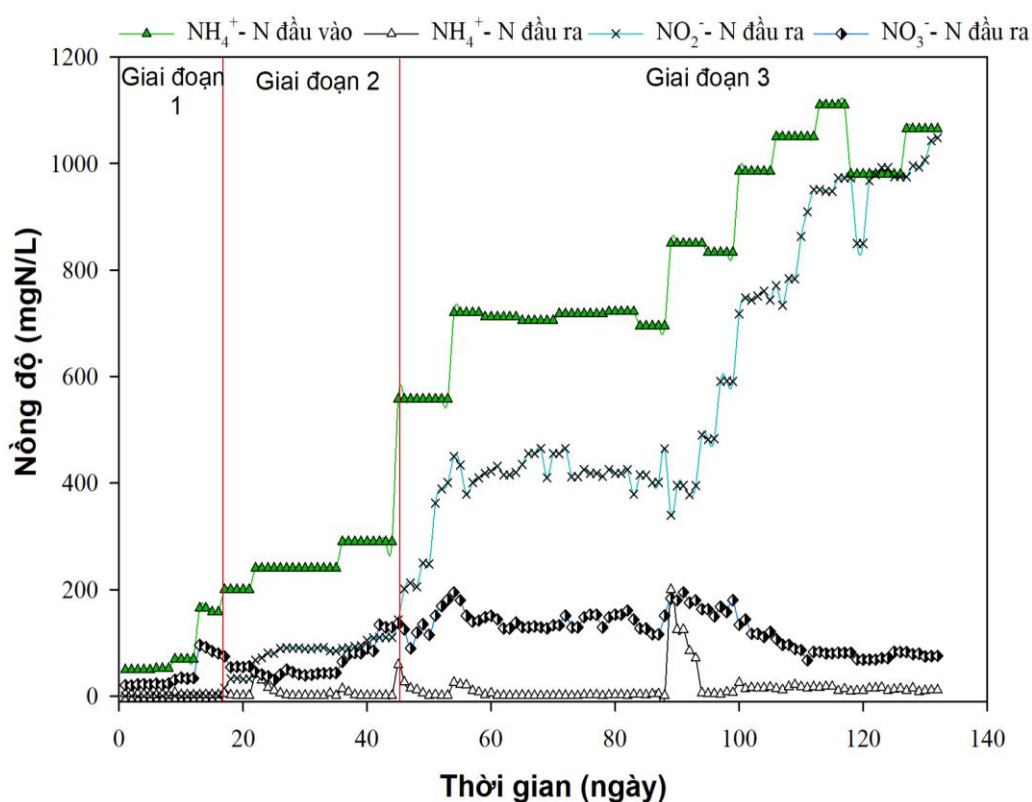
#### 3.1.2.3. Giai đoạn 3

Ở giai đoạn 3 này giá trị NLR và HRT đã được điều chỉnh tăng dần nhằm thúc đẩy sự phát triển của AOB. Nồng độ amoni đầu vào được tăng lên mức 500 mgN/L. Sự gia tăng nhanh nồng độ amoni dẫn đến sự suy giảm giá trị ARE trong những ngày đầu của giai đoạn 3 xuống 89,52%. Hiện tượng tương tự cũng đã được quan sát trong nghiên cứu của Xiaoguang khi nồng độ amoni trong nước đầu vào của một hệ SBR được điều chỉnh tăng nhanh từ 90 lên 250 mgN/L [51]. Đây có thể là kết quả của sự thích nghi của vi sinh vật với nồng độ amoni mới và sự gia tăng đột ngột của nồng độ FA. Sau đó, hiệu suất xử lý amoni cao đã đạt được tương ứng với giá trị tại nước thải đầu ra giảm xuống còn 1,05 mgN/L ở ngày thứ 52 của thí

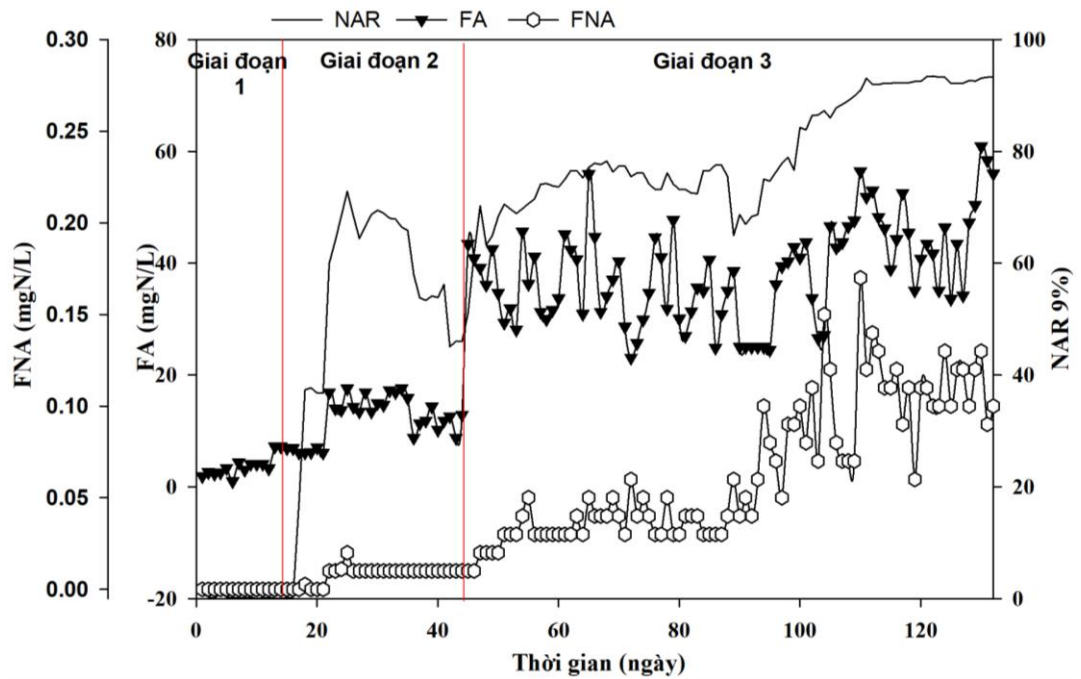


nghiệm. Trong khi đó, nồng độ nitrit cũng tăng dần cùng với sự gia tăng của nồng độ amoni trong nước đầu vào từ 500 mgN/L lên 1000 mgN/L.

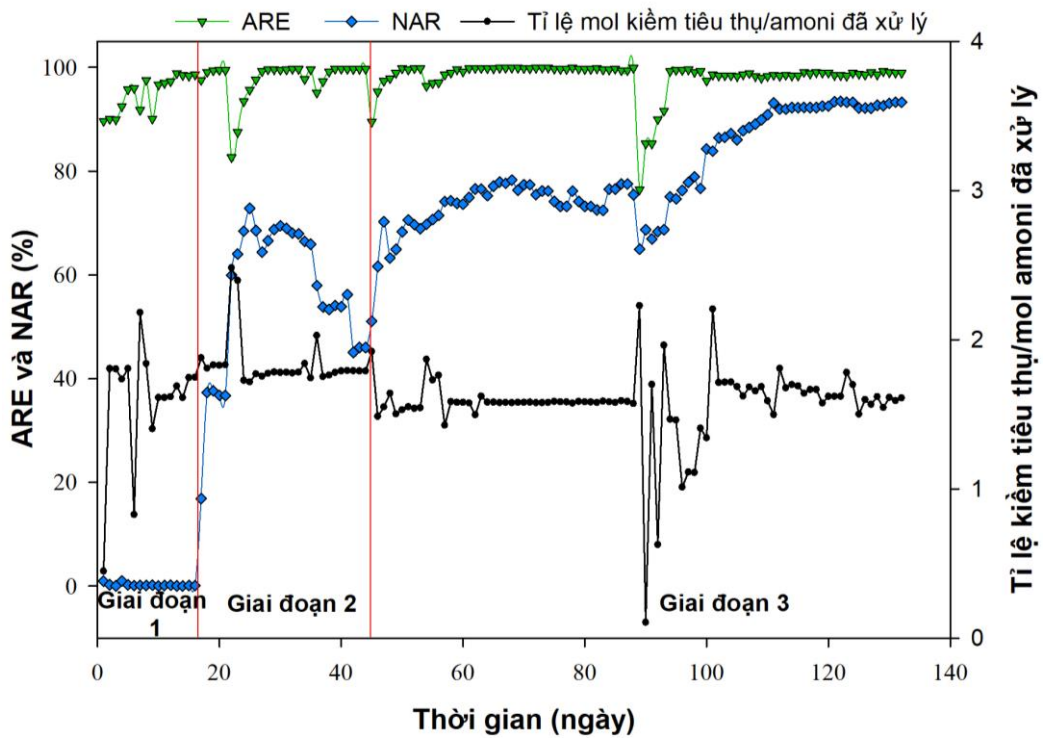
Từ ngày 89 đến ngày thứ 99, nồng độ amoni được tăng lên 800 mgN/L tương đương với tải lượng nitơ là 0,54 kgN/m<sup>3</sup>.ngày. Hiện tượng suy giảm hiệu suất tiếp tục được quan sát thấy, cụ thể hiệu suất xử lý amoni đã giảm về mức trung bình là 76,47% khi mà giá trị FA của nước đầu vào đã đạt 42,09 mgN/L. Tỷ lệ NAR cũng giảm về 64,96% tương ứng với nồng độ NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N đã đạt 339 mgN/L trong khi nồng độ NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N duy trì ở mức thấp là 183 mgN/L. Tuy nhiên, cũng nhờ hiện tượng ức chế bởi FA và khả năng chống chịu tốt hơn của các vi sinh vật AOB mà từ ngày 89 đến khi kết thúc thí nghiệm, tỷ lệ NAR tăng đều và đạt 93,27%. Quá trình nitrat hóa PN đã diễn ra một cách hiệu quả, với tỷ lệ NAR gia tăng đáng kể so với các giai đoạn trước đó và tương đương với một số kết quả nghiên cứu khác đã được công bố [32, 86].



Hình 3.10 Sự biến thiên nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-N trong bể xử lý



Hình 3.11 Sự biến thiên của FA, FNA và NAR trong bể xử lý tại 3 giai đoạn



Hình 3.12 Sự biến thiên của tỉ lệ tiêu thụ kiềm và hiệu suất xử lý amoni tại 3 giai đoạn

Để xác định được vai trò của các vi sinh vật AOB trong quá trình PN, lượng kiềm trước và sau khi xử lý cũng đã được phân tích và theo dõi. Quá trình oxy hóa 1 mol amoniac thường yêu cầu tiêu thụ 2 mol bicarbonat. Do đó, việc tỷ lệ mol kiềm trên amoni ở mức 2 sẽ cho thấy, chứng minh được rằng amoni chủ yếu được xử lý nhờ hoạt động của các vi sinh vật thay vì thoát ra môi trường do quá trình sục khí ở dạng amoni tự do [33]. Kết quả cho thấy, tỉ lệ mol kiềm đã tiêu thụ trên mol amoni được xử lý tập trung nhiều trong khoảng từ 1,65 đến 2,23 trong suốt quá trình diễn ra thí nghiệm, giá trị này gần tương đương với tỉ số theo phương trình lý thuyết. Kết quả này cũng góp phần chứng minh được vai trò chính của các vi sinh vật AOB trong quá trình PN đã được phát triển thành công trong nghiên cứu này.

Các kết quả nghiên cứu trên cũng cho thấy, quy trình vận hành theo 3 giai đoạn được giới thiệu trong nghiên cứu này đã thành công trong việc đẩy mạnh sự thích nghi và thúc đẩy quá trình PN nhờ việc kiểm soát đồng thời nhiều thông số vận hành chính trong đó chủ yếu là DO, nhiệt độ, nồng độ amoni đầu vào, tỉ lệ K/A và HRT.

#### 3.1.2.4. Ảnh hưởng của các thông số vận hành tới hiệu quả của quá trình PN

##### **a. DO**

Kiểm soát nồng độ oxy hòa tan trong bể xử lý là một bước quan trọng để tăng cường sự tích tụ nitrit và ức chế quá trình oxy hóa tiếp tục của nó thành nitrat. Chính vì vậy, DO đã được lựa chọn là thông số chính được kiểm soát trong quy trình vận hành được thử nghiệm ở nghiên cứu này.

Trong giai đoạn I, khi DO được kiểm soát ở mức trên 2 mg/L, tất cả amoni được oxy hóa thành nitrat mà hầu như không có sự tích tụ nitrit trong nước thải. Cũng theo các nghiên cứu đã công bố, quá trình nitrat hóa hoàn toàn thu được ở nồng độ DO từ 1,5–2,5 mg/L tương ứng với đó là nồng độ nitrit sau xử lý gần như không phát hiện được.

Trong giai đoạn II, khi nồng độ DO giảm xuống 0,5 - 2 mg/L, nitrit bắt đầu tích tụ và NAR tăng lên 16,87%, trong khi lượng nitrat sau xử lý giảm trong nước

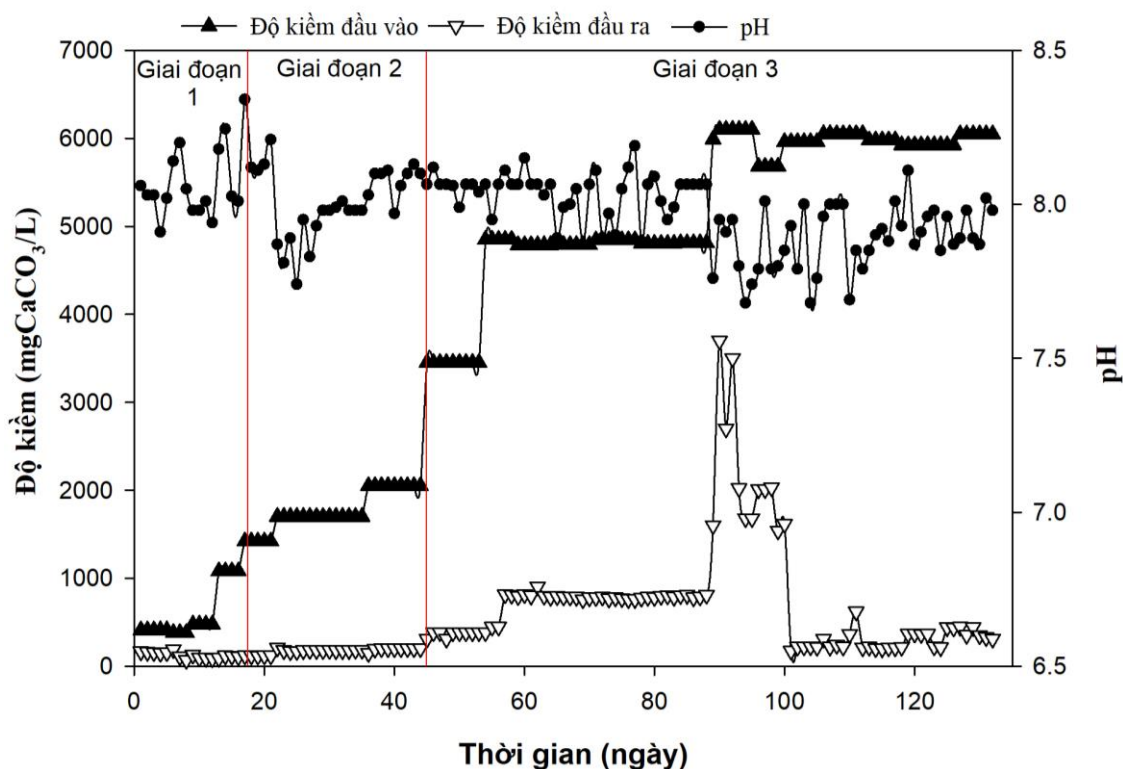
sau xử lý từ 100% xuống 74,4% trong ngày đầu tiên. Khi thí nghiệm được tiếp tục diễn ra tại cùng khoảng giá trị DO, mặc dù có sự gia tăng nồng độ amoni đầu vào nhưng không có sự gia tăng đáng kể của nồng độ nitrat trong nước thải sau xử lý. NAR ở cuối giai đoạn này đã đạt 46,04% cho thấy tốc độ tăng trưởng AOB nhanh hơn NOB ở khoảng DO thấp như được công bố trong các nghiên cứu trước đó [89]. Mặt khác, việc hạn chế oxy dẫn đến giảm nhẹ ARE từ 98% xuống 97,55% sau ngày đầu tiên hoạt động, sau đó tăng dần lên đạt 99% sau 6 ngày tiếp theo. Hiện tượng tương tự cũng đã được quan sát thấy trong nghiên cứu của Wei và cộng sự [94]. Theo nghiên cứu này, việc giảm nồng độ DO từ khoảng 2,0–4,0 về 0,8 mg/L ở HRT là 16 trong một hệ SBR đã dẫn đến tăng NAR từ 32,6% lên 93,7% cũng như giảm ARE từ khoảng 95% về 75,4%. Tuy nhiên giá trị này sau đó đã tăng trở lại và 93,1% khi các điều kiện vận hành được duy trì ổn định.

Trong giai đoạn III, khoảng giá trị DO vẫn được duy trì trong khi NLR được điều chỉnh tăng dần từ 0,42 đến 0,75 kgN/m<sup>3</sup>/ngày. Giai đoạn này được bắt đầu ở NLR 0,42 kgN/m<sup>3</sup>/ngày và nồng độ DO 0,5-2 mg/L. Amoni gần như được loại bỏ hoàn toàn sau 6 ngày vận hành với NAR trung bình là 60,2 ± 0,5%. Trong những ngày tiếp theo, NLR tăng lên 0,54 kgN/m<sup>3</sup>/ngày, khi đó ARE tiếp tục duy trì giá trị cao và NAR cao nhất đạt tới 93,46%. Như vậy có thể thấy, khoảng giá trị DO được lựa chọn trong quy trình vận hành là phù hợp để duy trì được hoạt động của các vi sinh vật AOB trong khi đảm bảo sự cạnh tranh của chúng so với các vi sinh vật NOB khi nồng độ amoni trong nước thải tăng dần. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng sự ức chế của điều kiện DO thấp hoàn toàn có thể bị đảo ngược khi DO tăng lên quá cao. Trong một nghiên cứu với hệ SBR xử lý nước thải giả lập, hiện tượng NAR giảm từ 95,4% xuống 3,09% khi nồng độ DO tăng trở lại mức 2,0–4,0 mg/L đã được quan sát thấy, trong khi ARE vẫn đạt 97,5% [94].

### **b. Ảnh hưởng của pH và độ kiềm**

Hầu hết các tài liệu cho rằng pH trong khoảng 7,5–8,5 là thích hợp nhất để ức chế NOB. Đã có báo cáo rằng độ pH tối ưu cho các loài *Nitrosomonas* nằm trong

khoảng từ 7,9 đến 8,2, trong khi đối với các loài *Nitrobacter* thì khoảng từ 7,2 đến 7,6 [74]. Hơn nữa, pH 8,0 được báo cáo là pH tối ưu cho sự tích tụ nitrit trong các hệ thống xử lý theo mẻ [12]. Quá trình oxy hóa amoni diễn ra sẽ sản xuất ra proton  $H^+$  và tiêu thụ kiềm trong nước và do đó làm giảm độ pH, điều này có thể làm dừng quá trình PN nếu pH xuống thấp hơn 6,5 [63].



Hình 3.13 Sự biến thiên của độ kiềm và pH của bể xử lý tại 3 giai đoạn

Do đó, việc cung cấp đủ nồng độ kiềm cho bể phản ứng là một thông số kiểm soát quan trọng để duy trì độ pH ở phạm vi cần thiết để kích thích sự tích tụ nitrit. Như thể hiện trong Hình 3.13, Giai đoạn I được bắt đầu ở nồng độ kiềm và amoni đầu vào cao nhất tương ứng là 1080 mgCaCO<sub>3</sub>/L và amoni 150 mgN/L. Với việc khảo sát và lựa chọn tỉ lệ kiềm/amoni phù hợp từ nghiên cứu thứ 1, thì pH của nước thải sau xử lý vẫn được duy trì ở mức 8. Như vậy, lượng kiềm được cấp trong nước thải đầu vào là đủ cho quá trình PN đồng thời ngăn sự sụt giảm của các giá trị pH. Sau đó, nồng độ amoni trong nước đầu vào được tăng lên 250 mgN/L và tương ứng độ kiềm được tăng lên 1700 mg CaCO<sub>3</sub>/L, tiếp tục giữ cho độ pH ở mức 7,9 ±

0,1. Hiện tượng tương tự cũng đã được ghi nhận ở giai đoạn 3 của thí nghiệm khi nồng độ amoni đầu vào tiếp tục được tăng. Các kết quả được thể hiện trong Hình 3.12 và Hình 3.13 cũng đã cho thấy độ kiềm của nước thải đã được tiêu thụ chủ yếu bởi các vi sinh vật AOB, đồng thời pH luôn được duy trì ở giá trị phù hợp giúp duy trì được sự ức chế đối với các vi sinh vật NOB.

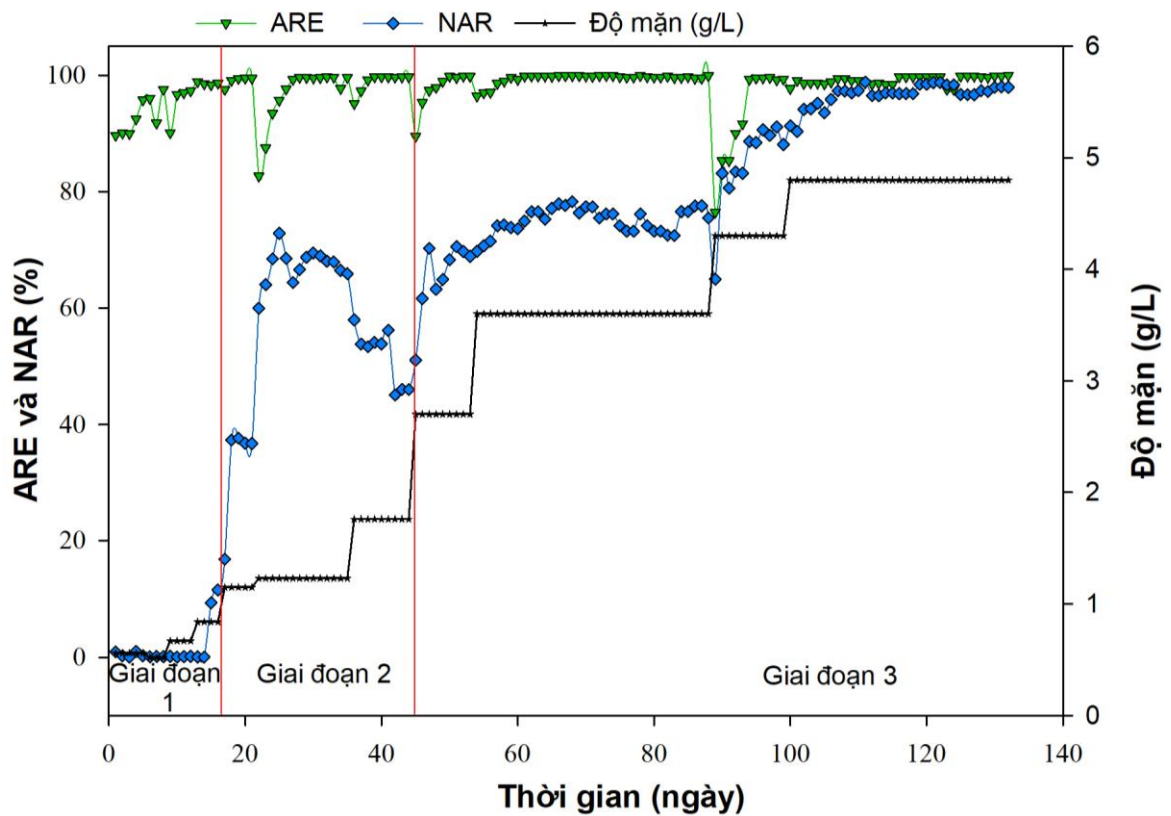
### **c. Ảnh hưởng của FA và FNA**

Ngoài ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình PN, giá trị pH ảnh hưởng đến sự cân bằng của FA và FNA, những thông số có khả năng ức chế cả AOB và NOB một cách khác nhau. Theo Hình 3.11, nồng độ FA thay đổi trong thời gian hoạt động cùng với sự thay đổi của pH và nồng độ amoni. Trong giai đoạn I, nồng độ FA giảm dần trong phạm vi 1,1–7,1 mg/L và thấp hơn giá trị có thể gây ức chế cao với NOB. Ở các giai đoạn tiếp theo, sự gia tăng NLR đã dẫn tới sự gia tăng nồng độ FA làm ức chế cả vi khuẩn nitrat hóa, do đó làm giảm giá trị ARE tại thời điểm đầu mỗi khi có sự thay đổi nồng độ amoni.

Mặt khác, FNA có khả năng ức chế thấp hơn nhưng vẫn đóng vai trò trong việc ngăn chặn NOB và tích tụ nitrit trong bể phản ứng. Theo Zhou và cộng sự. [116], khoảng giá trị FNA là 0,011–0,07 mg/L bắt đầu có thể ức chế NOB và ức chế hoàn toàn xảy ra ở phạm vi 0,026–0,22 mg/L, trong khi ức chế AOB xảy ra ở khoảng 0,42–1,72 mg/L. Do đó FNA nồng độ khoảng 0,02–0,03 mg/L được cho là phù hợp để rửa trôi NOB và kích thích sự phát triển của AOB. Trong giai đoạn I, nồng độ FNA thấp hơn 0,003 mg/L so với các giá trị ức chế được báo cáo đối với cả AOB và NOB, do đó quá trình oxy hóa amoni thông thường thành nitrat đã chiếm ưu thế. Trong giai đoạn II, sự ức chế FNA là không đáng kể vì nồng độ FNA vẫn tương đối thấp bên trong bể xử lý. Tuy nhiên ở giai đoạn cuối, khi NLR đạt 0,75 kgN/m<sup>3</sup>/ngày, việc duy trì độ pH phù hợp đã dẫn tới sự gia tăng nồng độ FNA lên 0,13 mg/L. Như vậy, với việc duy trì đồng thời nồng độ FA và FNA thích hợp đủ để gây ra sự ức chế đối với NOB, thì quá trình PN đã đạt được hiệu quả hoạt động cao và ổn định.

#### d. Ảnh hưởng của độ mặn

Kết quả phân tích cho thấy độ mặn của nước thải đầu vào đã tăng từ 0,56 g/L đến 4,8 g/L khi nồng độ amoni được điều chỉnh tăng từ 50 mg/L đến 1000 mg/L. Tuy nhiên, kết quả về tỉ lệ ARE và NAR không cho thấy ảnh hưởng của sự gia tăng độ mặn tới quá trình PN. Ngược lại, tỉ lệ ARE được duy trì ổn định và tỉ lệ NAR tăng dần từ 60% lên 96% ở giai đoạn 3 của thí nghiệm. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của độ mặn tới quá trình xử lý sinh học [19]. Theo đó, quá trình nitrat hóa bán phần nói riêng và quá trình xử lý hiếu khí nói chung bắt đầu bị ảnh hưởng rõ ràng nhất khi độ mặn của nước thải trên 20 g/L.



Hình 3.14 Sự biến thiên độ mặn của nước thải đầu vào hệ thống xử lý

Trong khi đó, độ mặn từ 5 đến 10 g/L đã được chứng minh là có khả năng tăng cường hiệu quả của quá trình PN do khả năng làm thay đổi thành phần vi sinh vật trong bùn hoạt tính. Tỉ lệ của các vi sinh vật NOB bị giảm đáng kể do chúng bị

ức chế bởi độ mặn cao của môi trường ( $>5$  g/L). Trong khi đó, ở dải độ mặn 5-10 g/L, tỉ lệ xuất hiện của các vi sinh vật AOB (*Nitrosomonas* và *norank-f-Nitrosomonadaceae*) so với NOB (*Nitrospira*) có thể tăng từ 0,73 lên 8,5 lần [19]. Như vậy, việc bổ sung độ mặn dưới 10 g/L có thể được sử dụng như một biện pháp để nâng cao hiệu quả của quá trình PN với chi phí hợp lý khi mà mẫu nước thải với nồng độ amoni 1000 mg/L trong nghiên cứu này đã đạt được độ mặn cao nhất là 0,43g.

Chính vì vậy, thí nghiệm tiếp theo đã lựa chọn độ mặn là một thông số để khảo sát và tối ưu hóa nhằm nâng cao hiệu quả của quá trình PN. Từ đó giới thiệu quy trình vận hành quá trình PN với chi phí hợp lý hơn so với việc sử dụng các thiết bị kiểm soát DO chặt chẽ hoặc sử dụng các thiết bị kiểm soát nhiệt độ tiêu tốn năng lượng.

#### 3.1.2.5. Ảnh hưởng của các thông số vận hành tới tính chất của sinh khối vi sinh vật

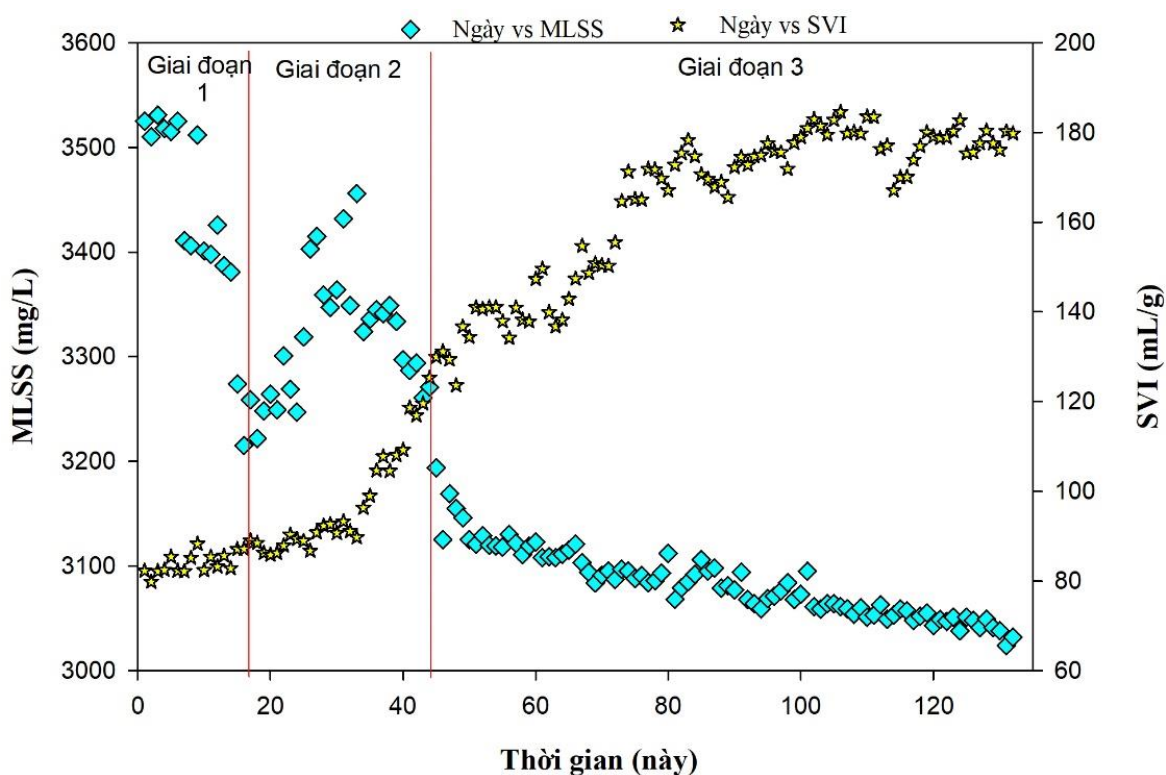
Các kết quả nghiên cứu thu được đã cho thấy, việc duy trì nồng độ DO thấp là biện pháp hiệu quả để thúc đẩy và duy trì ổn định quá trình PN. Tuy nhiên, việc vận hành lâu ngày có thể dẫn đến hiện tượng “bùn nổi”. Đây là hiện tượng phổ biến đối với quá trình xử lý bằng bùn hoạt tính nói chung và có thể xảy ra khi chỉ số lắng của bùn (SVI) là cao hơn 150 mL/g [92]. Hiện tượng này có thể ảnh hưởng tới hoạt động của vi sinh vật, khả năng lắng của bùn và do đó làm ảnh hưởng tới quá trình xử lý.

Theo Hình 3.15, ở giai đoạn đầu khi DO được duy trì ở mức cao, bùn luôn thể hiện khả năng lắng tốt với chỉ số SVI thường xuyên duy trì ở mức dưới 100 mL/g. Tuy nhiên, khi bước sang giai đoạn 2, DO được giới hạn ở mức 0,5-1 mg/L, chỉ số SVI đã bắt đầu tăng dần lên mức 125,3 mL/g. Đặc biệt ở giai đoạn cuối, khi DO tiếp tục giữ ở mức thấp và bể xử lý được vận hành trong một thời gian dài, chỉ số SVI ở cuối giai đoạn đã tăng lên mức 180,2 mL/g và bùn thể hiện khả năng lắng kém hơn và có hiện tượng bùn nổi trên bề mặt bể. Mặc dù vậy, quá trình PN vẫn diễn ra tốt với giá trị NAR cao nhất đạt mức 97%. Trong nghiên cứu của Ma và cộng sự [52], hiện tượng bùn nổi cũng đã được ghi nhận trong bể xử lý PN dòng



chảy liên tục. Khả năng xử lý chất hữu cơ vẫn đạt được 96% trong khi nồng độ nitrat đầu ra thấp, chỉ có dưới 4 mgN/L. Như vậy, quá trình PN hoàn toàn có thể diễn ra mặc dù có sự xuất hiện của hiện tượng bùn nổi khi vận hành ở DO thấp. Tuy nhiên, hiện tượng bùn nổi có thể ảnh hưởng tới khả năng duy trì MLSS cho bể xử lý. Trong nghiên cứu này, giá trị MLSS đã giảm dần từ mức 3520 mg/L ở ngày đầu thí nghiệm và giảm nhanh về mức 3032 mg/L. Đặc biệt là ở giai đoạn SVI bắt đầu tăng lên trên 150 mg/L và hiện tượng bùn nổi xuất hiện. Nếu vận hành trong thời gian dài hơn, giá trị MLSS có thể tiếp tục bị giảm và sẽ có thể ảnh hưởng tới hiệu quả của quá trình.

Vì vậy, việc duy trì sinh khối của quá trình PN là vấn đề cần được quan tâm khi mà hiện tượng bùn nổi có thể thường xuyên diễn ra trong hệ thống PN có kiểm soát DO.



Hình 3.15 Sự biến thiên MLSS và SVI của bể xử lý tại 3 giai đoạn

Tối ưu hóa thông số vận hành cho quá trình nitrat hóa bán phần

Bên cạnh các thông số chính đã được khảo sát, thì tỉ lệ K/A, C/N và độ mặn của nước thải cũng là những thông số có khả năng gây ảnh hưởng lớn tới quá trình

PN. Chính vì vậy, thí nghiệm này ứng dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm để tối ưu hóa hiệu quả của quá trình PN với ba yếu tố ảnh hưởng chính được lựa chọn bao gồm K/A, C/N, và độ mặn.

*Bảng 3.1 Ma trận thực nghiệm với 3 yếu tố và kết quả thực nghiệm*

Std	Thứ tự	A:K/A	B:C/N	C:NaCl	ARE (%)	NAR (%)
1	1	1,5	0,3	7,5	82,36	76,57
15	2	2	1,65	7,5	97,59	94,23
11	3	2	0,3	15	54,26	89,05
12	4	2	3	15	52,58	84,03
9	5	2	0,3	0	89,18	91,17
2	6	2,5	0,3	7,5	95,37	92,69
14	7	2	1,65	7,5	97,59	94,23
16	8	2	1,65	7,5	98,05	94,48
7	9	1,5	1,65	15	55,77	64,51
17	10	2	1,65	7,5	97,88	94,09
4	11	2,5	3	7,5	84,18	83,64
13	12	2	1,65	7,5	98,03	94,17
6	13	2,5	1,65	0	94,61	78,65
5	14	1,5	1,65	0	78,23	76,25
8	15	2,5	1,65	15	61,28	83,34
3	16	1,5	3	7,5	75,74	78,53
10	17	2	3	0	72,68	88,09

Bảng 3.2 Kết quả phân tích ANOVA với hàm mục tiêu ARE

<b>Nguồn biến thiên</b>	<b>Tổng bình phương (Sum of Squares)</b>	<b>Bậc tự do df</b>	<b>Trung bình bình phương sai Mean Square</b>	<b>Chuẩn Fisher (F-value)</b>	<b>Giá trị p (p-value)</b>	
<b>Mô hình</b>	4462,29	9	495,81	1911,17	< 0,0001	Ý nghĩa
A-K/A	241,67	1	241,67	931,55	< 0,0001	Ý nghĩa
B-C/N	185,38	1	185,38	714,56	< 0,0001	Ý nghĩa
C-NaCl	1621,65	1	1621,65	6250,88	< 0,0001	Ý nghĩa
AB	5,36	1	5,36	20,66	0,0027	Không ý nghĩa
AC	25,40	1	25,40	97,91	< 0,0001	Ý nghĩa
BC	65,29	1	65,29	251,66	< 0,0001	Ý nghĩa
A <sup>2</sup>	21,57	1	21,57	83,14	< 0,0001	Ý nghĩa
B <sup>2</sup>	347,77	1	347,77	1340,54	< 0,0001	Ý nghĩa
C <sup>2</sup>	1814,77	1	1814,77	6995,29	< 0,0001	Ý nghĩa
<b>Residual</b>	1,82	7	0,2594			
Sự không phù hợp (Lack of Fit)	0,4451	3	0,1484	0,4329	0,7413	Không ý nghĩa
Pure Error	1,37	4	0,3427			
<b>Tổng</b>	4464,11	16				

Bảng 3.3 Kết quả phân tích ANOVA với hàm mục tiêu NAR

Nguồn biến thiên	Tổng bình phương (Sum of Squares)	Bậc tự do đf	Trung bình bình phương sai Mean Square	Chuẩn Fisher (F-value)	Giá trị p (p-value)	
<b>Model</b>	1195,50	9	132,83	3025,57	< 0,0001	Ý nghĩa
A-K/A	225,36	1	225,36	5132,99	< 0,0001	Ý nghĩa
B-C/N	28,84	1	28,84	656,94	< 0,0001	Ý nghĩa
C-NaCl	21,88	1	21,88	498,34	< 0,0001	Ý nghĩa
AB	30,31	1	30,31	690,26	< 0,0001	Ý nghĩa
AC	67,49	1	67,49	1537,15	< 0,0001	Ý nghĩa
BC	0,9409	1	0,9409	21,43	0,0024	Không ý nghĩa
A <sup>2</sup>	595,25	1	595,25	13558,14	< 0,0001	Ý nghĩa
B <sup>2</sup>	1,08	1	1,08	24,70	0,0016	Không ý nghĩa
C <sup>2</sup>	186,90	1	186,90	4257,07	< 0,0001	Ý nghĩa
<b>Residual</b>	0,3073	7	0,0439			
Lack of Fit	0,2221	3	0,0740	3,48	0,1300	Không ý nghĩa
Pure Error	0,0852	4	0,0213			
<b>Cor Total</b>	1195,81	16				

### 3.1.2.6. Phân tích phương sai và sự phù hợp của các mô hình

Dựa trên kết quả thí nghiệm với ma trận thực nghiệm đã thiết kế ở Bảng 3.1, thì ảnh hưởng của các yếu tố (K/A, C/N, và độ mặn) cũng như sự tương tác giữa chúng đến hàm mục tiêu (hiệu quả xử lý amoni ARE) đã được xây dựng bởi mô hình hồi quy bậc 2 như sau:

$$\text{ARE} = -16.63699 + 84,00678 \cdot \text{K/A} + 14,25014 \cdot \text{C/N} + 4,67779 \cdot \text{Độ mặn} - 1,69259 \cdot \text{K/A} \cdot \text{C/N} - 0,724667 \cdot \text{K/A} \cdot \text{Độ mặn} + 0,365926 \cdot \text{C/N} \cdot \text{Độ mặn} - 16,23600 \cdot \text{K/A}^2 - 5,13388 \cdot \text{C/N}^2 - 0,378604 \cdot \text{Độ mặn}^2$$

Phân tích sự phù hợp của mô hình và sự có nghĩa của mô hình được đánh giá qua phân tích phần ANOVA (Bảng 3.2). Sự có nghĩa của các hệ số hồi quy được kiểm định bởi chuẩn F, với các giá trị  $p < 0,05$  cho biết các hệ số hồi quy có nghĩa. Như vậy, Bảng 3.2 cho thấy giá trị “Model-F-value” là 1911,17 và mô hình hoàn toàn có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 99,99% ( $p < 0,0001$ ). Với tất cả các yếu tố K/A, C/N, và độ mặn và từng cặp các yếu tố này đều có giá trị  $p < 0,05$  cho biết từng yếu tố này cũng như tương tác từng cặp yếu tố đều có nghĩa. Thêm vào đó chuẩn F cho “sự không tương thích-Lack of fit” của mô hình là 0,4329 ( $p = 0,7413$ ), điều đó chứng tỏ mô hình hoàn toàn tương thích với thực nghiệm. Kết quả thu được cho thấy, các yếu tố khảo sát đều có ảnh hưởng đến giá trị ARE của quá trình PN. Bên cạnh đó, hệ số hồi quy ( $R^2$ ) tính được là 0,9999, giá trị  $R^2$  tiên đoán (0,9995) phù hợp với  $R^2$  điều chỉnh (0,9998) với độ lệch 0,0003 (nhỏ hơn 0,2). Kết quả thử nghiệm tương thích tốt với kết quả dự đoán theo mô hình. Tỷ lệ tín hiệu so với nhiễu là 275,5869 lớn hơn 4 rất nhiều cho thấy tín hiệu đã đầy đủ để sử dụng dự đoán ARE. Ngoài ra, hệ số biến thiên (%CV) còn cho biết mức độ chính xác của thí nghiệm. Các thí nghiệm có độ tin cậy thấp thường có giá trị %CV cao [30]. Trong thí nghiệm này, giá trị %CV là 2,630 cho thấy các thí nghiệm được thực hiện là đáng tin cậy.

Tương tự, dựa trên Bảng 3.3, thì ảnh hưởng của các yếu tố (K/A, C/N, và độ mặn) cũng như sự tương tác giữa chúng đến hàm mục tiêu (tỉ lệ NAR) đã được xây

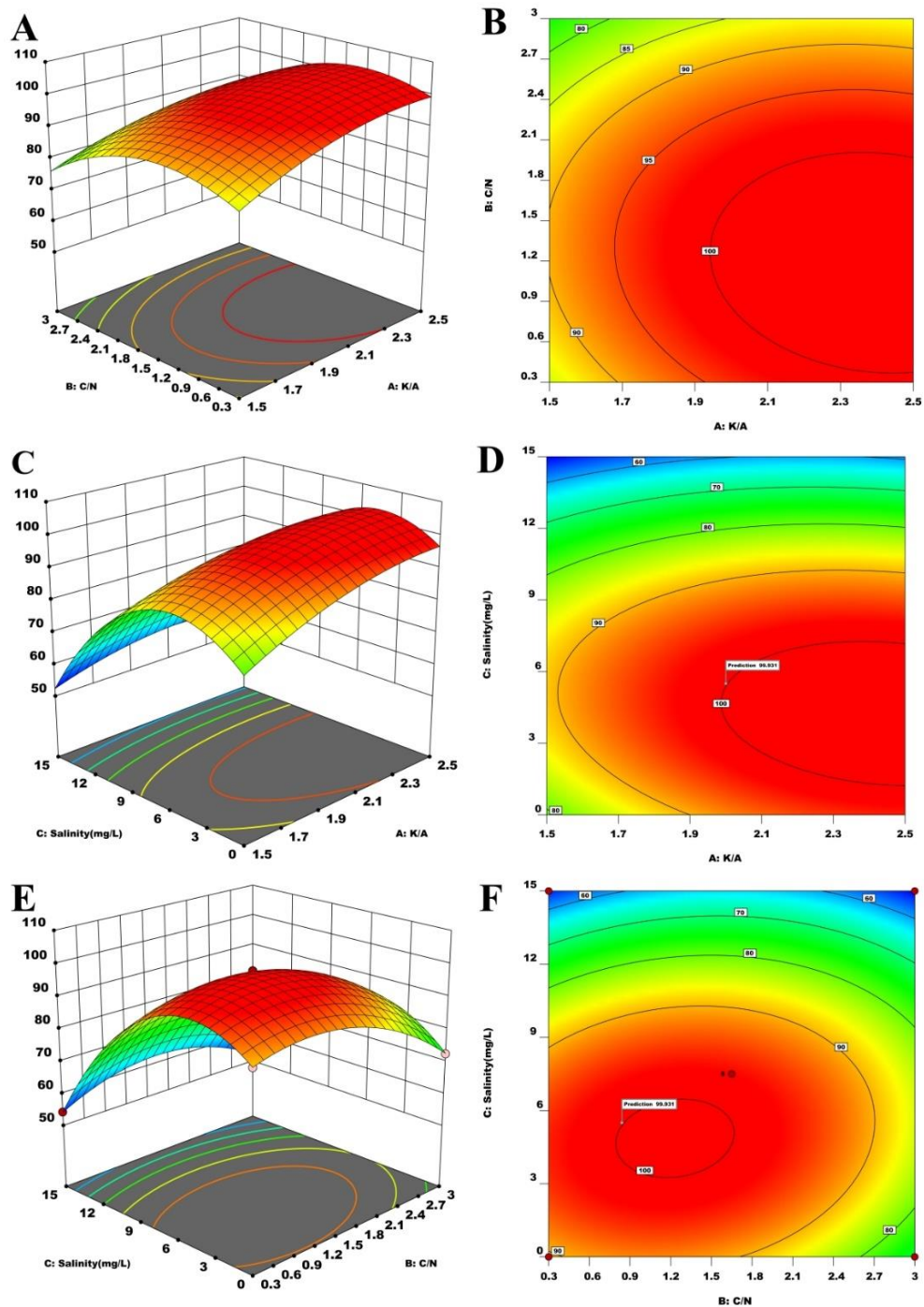
dựng bởi mô hình hồi quy bậc 2 như sau:

$$\text{NAR} = -116.77938 + 199,36833 \cdot \text{K/A} + 6,18940 \cdot \text{C/N} - 0,555463 \cdot \text{Độ mặn} - 4,07778 \cdot \text{K/A} \cdot \text{C/N} + 1,09533 \cdot \text{K/A} \cdot \text{Độ mặn} - 0,047901 \cdot \text{C/N} \cdot \text{Độ mặn} - 47,56000 \cdot \text{K/A}^2 + 0,278464 \cdot \text{C/N}^2 - 0,118444 \cdot \text{Độ mặn}^2$$

Phân tích sự phù hợp của mô hình và sự có nghĩa của mô hình được đánh giá qua phân tích phần ANOVA (Bảng 3.3). Giá trị “Model-F-value” là 3025,57 và mô hình hoàn toàn có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy 99,99% ( $p < 0,0001$ ). Chuẩn F cho “sự không tương thích-Lack of fit” của mô hình là 3,48 ( $p = 0,1300$ ), chứng tỏ mô hình hoàn toàn tương thích với thực nghiệm. Các yếu tố khảo sát đều có ảnh hưởng đến giá trị NAR của quá trình PN. Kết quả thử nghiệm tương thích tốt với kết quả dự đoán theo mô hình khi hệ số hồi quy ( $R^2$ ) tính được là 0,9997, giá trị  $R^2$  tiên đoán (0,9969) phù hợp với  $R^2$  điều chỉnh (0,9994) với độ lệch nhỏ hơn 0,2. Tỷ lệ tín hiệu so với nhiễu là 184,3 lớn hơn 4 rất nhiều, điều đó chứng tỏ tín hiệu đã đầy đủ để sử dụng dự đoán NAR. Cuối cùng, giá trị %CV là 2,444 cho thấy các thí nghiệm được thực hiện là đáng tin cậy.

### 3.1.2.7. Sự tương tác của các yếu tố vận hành tới ARE

Dựa trên các mô hình bậc 2 đã được đề xuất, có thể thấy rằng từng cặp thông số vận hành đều có tác động tới giá trị ARE của quá trình xử lý. Các mối tương quan này đã được thể hiện cụ thể thông qua các biểu đồ bề mặt đáp ứng 3D và biểu đồ đường bao (Hình 3.16 e-f). Cụ thể, hình 3.16a và 3.16b biểu diễn ảnh hưởng của tỉ lệ K/A và C/N tới giá trị ARE trong điều kiện mà độ mặn được kiểm soát ở mức 0. Theo đó, giá trị ARE càng tăng khi tỉ lệ K/A tăng từ 1,5 lên đến 2,5, và đạt cao nhất khi tỉ lệ K/A đạt từ 1,7 trở lên. Tỉ lệ này cũng chính là tỉ lệ tiêu thụ kiểm theo lý thuyết của quá trình oxy hóa amoni bởi các vi sinh vật AOB. Đây là nhóm vi sinh vật tự dưỡng, sử dụng nguồn carbon vô cơ làm vật liệu tổng hợp tế bào mới. Chính vì vậy, nếu giá trị độ kiềm càng cao thì càng thuận lợi cho vi sinh vật phát triển [119]. Trong khi đó, khi tỉ lệ C/N tăng dần từ 0,3 lên đến 1,5 thì giá trị ARE tăng chậm, và sau đó giảm nhanh khi tỉ lệ C/N tiếp tục tăng lên 3.



Hình 3.16 Biểu đồ bề mặt đáp ứng 3d và biểu đồ đường bao biểu diễn mối quan hệ giữa các cặp yếu tố vận hành tới ARE: K/A và C/N (a, b); K/A và độ mặn (c,d); C/N và độ mặn (e, f).

Các nghiên cứu đã chứng minh rằng, nồng độ EPS trong bùn hoạt tính tăng khi tỉ lệ C/N của nước thải tăng, dẫn tới tăng khả năng kết bông và lắng của bùn

hoạt tính [48]. Với việc duy trì được lượng sinh khối ổn định, hiệu quả xử lý của quá trình được cải thiện. Tuy nhiên, khi tỉ lệ C/N tăng quá cao sẽ dẫn tới sự cạnh tranh của AOB với các vi sinh vật dị dưỡng trong bùn hoạt tính và dẫn tới hiệu quả xử lý amoni bị suy giảm. Bên cạnh đó, dạng đường bao hình elip của hình 3.16b cho thấy cả 2 yếu tố K/A và C/N đều ảnh hưởng tới ARE [106], và hình elip có xu hướng kéo dài cùng phía với tỉ lệ K/A cho thấy tỉ lệ K/A có ảnh hưởng nhiều hơn tới ARE.

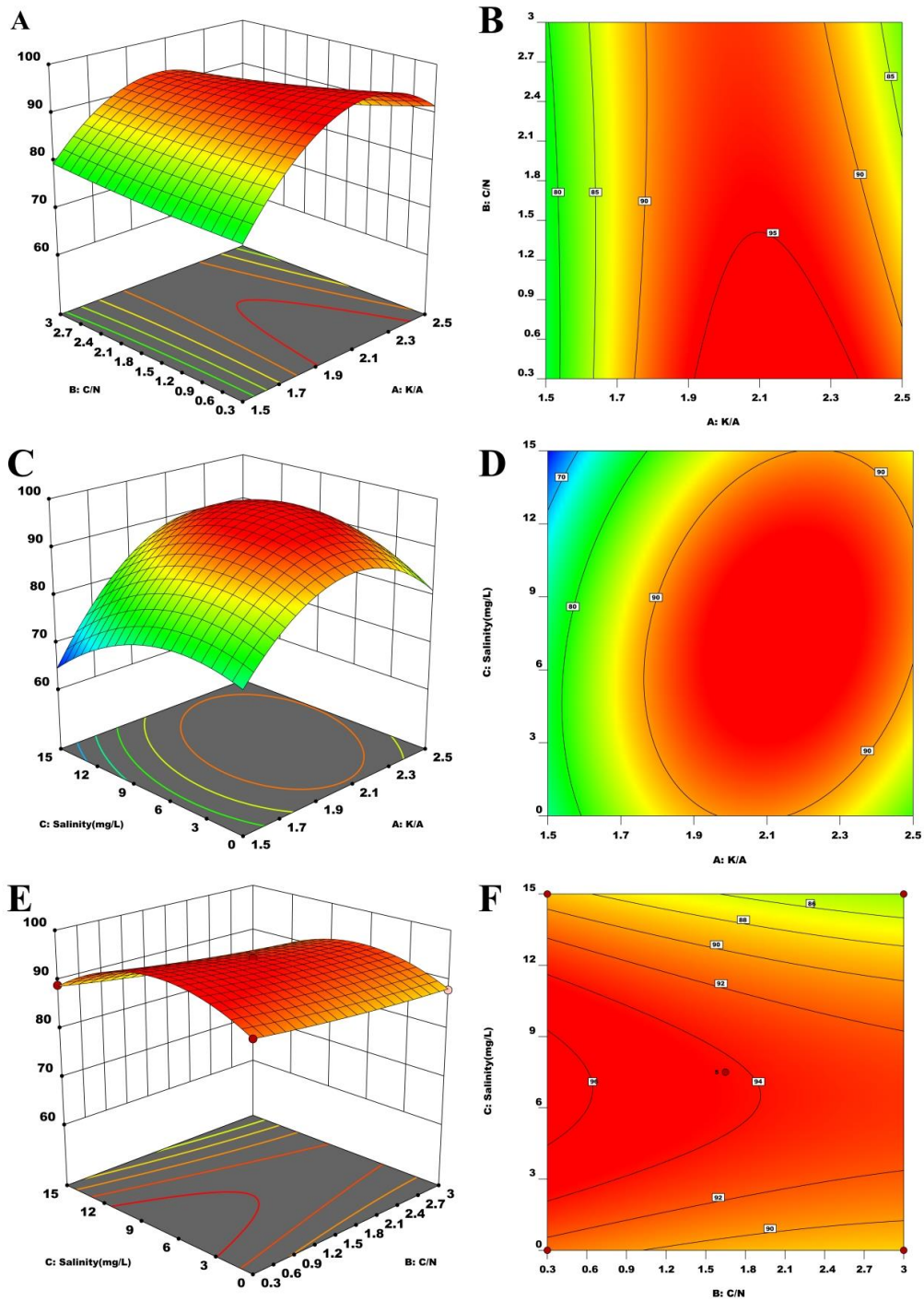
Tương tự, hình 3.16c và d cũng cho thấy có sự tương tác mạnh giữa 2 yếu tố K/A và độ mặn tới ARE trong đó K/A vẫn có ảnh hưởng lớn hơn. Với yếu tố độ mặn, ARE tăng lên khi độ mặn tăng từ 0 lên đến 5 mg/L và giảm mạnh về mức 50% khi độ mặn đạt 15 mg/L. Theo Mosquera-Corral và cộng sự [59], độ mặn ở mức 5 mg/L có thể giúp kích thích sự phát triển của các vi sinh vật đặc biệt là AOB. Điều kiện này kết hợp với nguồn carbon dồi dào ở tỉ lệ K/A cao đã giúp cho ARE đạt được giá trị cao.

Cuối cùng ở điều kiện cố định tỉ lệ K/A, ảnh hưởng của C/N và độ mặn tới ARE đã được biểu diễn qua hình 3.16e và f. So với độ mặn thì C/N có ảnh hưởng rõ nét hơn tới ARE. Giá trị ARE đều giảm khi độ mặn và C/N tăng dần từ 0 đến 15 mg/L và 0,3 đến 3.

#### *3.1.2.8. Sự tương tác của các yếu tố vận hành tới NAR*

Hình 3.17a, b, e và f biểu diễn sự tương tác giữa C/N cùng với K/A và cùng với độ mặn tới khả năng tích lũy nitrit của quá trình PN được thử nghiệm trong nghiên cứu này. Các sự tương tác này đều được biểu diễn thông qua các đường đồng mức có dạng hình parabol thay vì hình elip. Hình dạng này cho thấy trong các cặp tương tác này thì C/N luôn có mức độ ảnh hưởng thấp hơn các yếu tố còn lại. Cụ thể với hai yếu tố là C/N và tỉ lệ K/A, tỉ lệ K/A tăng từ 1,8 đến 2,4 thì giá trị NAR đều đạt mức cao khi giá trị C/N thay đổi từ 0,3 đến 3. Hiện tượng này diễn ra do tỉ lệ C/N không có khả năng ảnh hưởng tới khả năng ức chế các vi sinh vật NOB trong bùn hoạt tính.





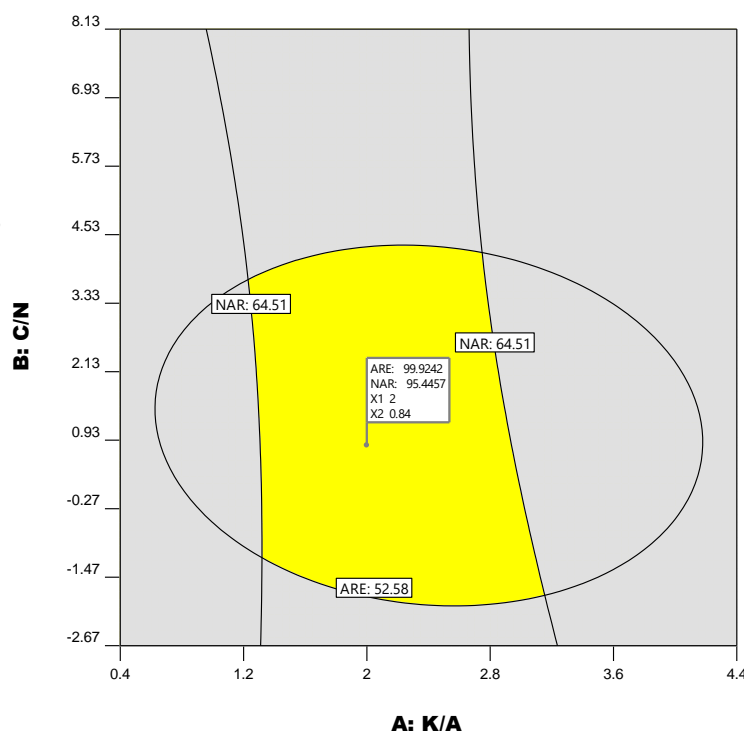
Hình 3.17 Biểu đồ bề mặt đáp ứng 3d và biểu đồ đường bao biểu diễn mối quan hệ giữa các cặp yếu tố vận hành tới NAR: K/A và C/N (a, b); K/A và độ mặn (c,d); C/N và độ mặn (e, f)

Trong khi đó, ở khoảng giá trị phù hợp của K/A, việc duy trì pH thích hợp sẽ giúp đảm bảo giá trị FA và FNA phù hợp để ức chế vi sinh vật NOB, giúp đạt được

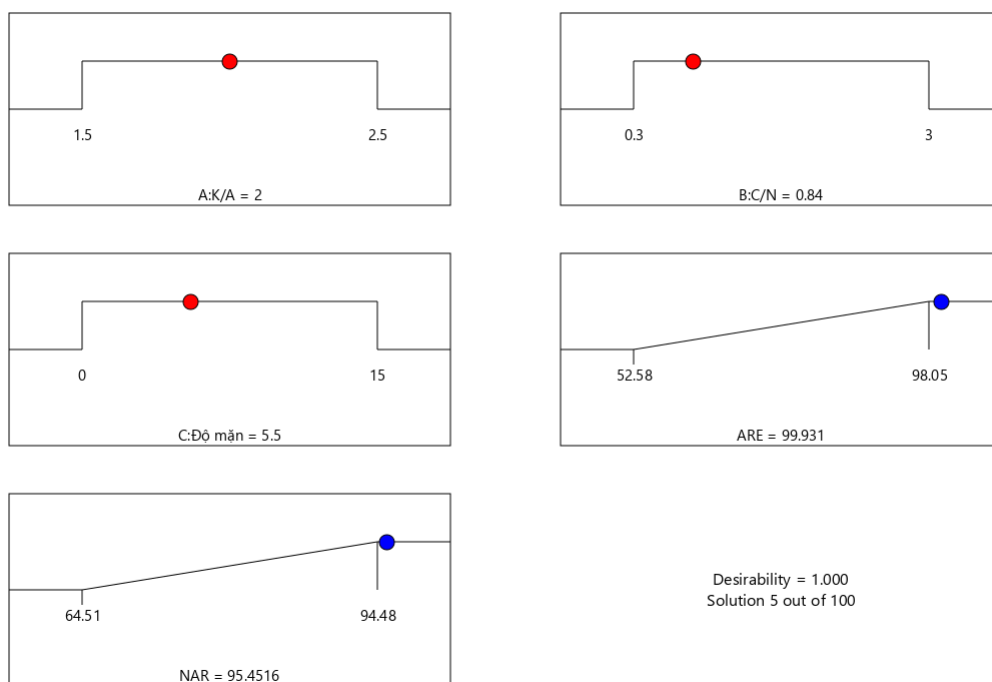
tỉ lệ tích lũy nitrit cao. Tương tự, AOB cũng có khả năng chống chịu độ mặn tốt hơn NOB. Vì vậy độ mặn cũng là một thông số giúp kiểm soát có chọn lọc thành phần vi sinh vật và tác động tới giá trị NAR. Mặt khác, khi xem xét mối tương quan giữa độ mặn và K/A, đường đồng mức dạng elip với phần kéo dài dọc theo giải giá trị của độ mặn đã cho thấy độ mặn có sự tương tác nhiều hơn với NAR so với K/A. Đồng thời, cặp yếu tố K/A và độ mặn cũng có ảnh hưởng đáng kể hơn so với các cặp yếu tố khác. Điều này cũng được thể hiện qua hệ số theo phương trình.

### 3.1.2.9. Tối ưu hóa điều kiện vận hành

Mục tiêu của thí nghiệm này là tối ưu hóa được các thông số vận hành để có thể đạt được giá trị ARE và NAR tối đa. Một tập hợp các điều kiện vận hành gần đúng dựa trên ARE và NAR tối đa đã được lựa chọn trong số các dự đoán bởi phần mềm Design expert với giá trị kỳ vọng là cao nhất. Biểu đồ lớp phủ thể hiện vùng tối ưu được trình bày trong Hình 3.18 cho phép kiểm tra trực quan để chọn điều kiện hoạt động tối ưu. Trong đó, vùng có đường bao quanh là vùng chứa các thông số vận hành tối ưu. Điểm tối ưu được lựa chọn trong vùng này tương ứng với các giá trị vận hành cụ thể như sau: tỉ lệ K/A là 2, tỉ lệ C/N là 0,84; độ mặn là 5,5 g/L (Hình 3.19).



Hình 3.18 Biểu đồ biểu diễn vùng tối ưu của mô hình



Hình 3.19 Các giá trị tối ưu được lựa chọn trong mỗi tương quan với khoảng giá trị khảo sát.

Bảng 3.4 Giá trị thực nghiệm theo các thông số tối ưu

Số lần thử	Hàm mục tiêu	Dự báo	Thực tế
1	ARE	99,93	99,87
	NAR	95,45	95,68
2	ARE	99,93	99,95
	NAR	95,45	94,91
3	ARE	99,93	99,88
	NAR	95,45	95,18
4	ARE	99,93	99,90
	NAR	95,45	95,24

Với các thông số trên, mô hình đã dự báo giá trị ARE và NAR lần lượt đạt 99,931% và 95,452%. Để kiểm chứng mô hình tối ưu, thí nghiệm kiểm chứng đã được thực hiện lặp lại 4 lần với các thông số vận hành đã được lựa chọn như trên. Kết quả kiểm nghiệm được trình bày cụ thể trong Bảng 3.4. Các kết quả này về cơ bản phù hợp với những kết quả được dự đoán bởi RSM, điều này xác minh tính hợp lệ của mô hình. Kết quả này một lần nữa khẳng định việc sử dụng phương pháp toán học qui hoạch thực nghiệm hoàn toàn có ý nghĩa.

### 3.1.3. Tiểu kết 1

Nghiên cứu đã xác định được ảnh hưởng của nhiệt độ và tỉ lệ độ kiềm/amonit (K/A) của nước thải đầu vào tới quá trình thích nghi và phát triển quá trình nitrat hóa bán phần vận hành dựa trên công nghệ xử lý theo mẻ SBR. Cụ thể, khi nồng độ  $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$  trong nước thải đầu vào là dưới  $150 \pm 8,6$  mgN/L thì  $32^{\circ}\text{C}$  là điều kiện nhiệt độ thích hợp, giúp quá trình xử lý diễn ra ổn định với tỉ lệ ARE và NAR cao. Ở mức nồng độ từ  $300 \pm 9,7$  trở lên thì bể vận hành ở  $26^{\circ}\text{C}$  lại có hiệu quả xử lý amonit và tỉ lệ tích lũy nitrit tốt hơn. Các kết quả phân tích cũng cho thấy, tỉ lệ 1,68-2,2 được cho là thích hợp nhất cho quá trình PN vì vừa giúp duy trì giá trị pH ổn định trong bể xử lý nhờ duy trì được lượng kiềm dư hợp lý. Việc duy trì pH ổn định giúp cho các giá trị FA và FNA có mức hợp lý để ức chế NOB trong khi AOB vẫn hoạt động tốt. Tỉ lệ này còn đảm bảo nguồn cacbon vô cơ thích hợp cho các vi sinh vật oxy hóa amonit giúp cho tỉ lệ xử lý amonit đạt kết quả cao.

Nghiên cứu cũng đã sử dụng phương pháp BBD-RSM nhằm tối ưu hóa hiệu quả của quá trình PN thông qua việc kiểm soát 3 thông số vận hành chính là K/A, C/N và độ mặn. Mục tiêu của thử nghiệm này đó là đạt được tỉ lệ NAR và ARE cao nhất. Kết quả phân tích ANOVA đã chứng minh một hệ số tương quan cao ( $R^2 = 0,97$ ), cho thấy sự phù hợp tốt giữa các mô hình bậc hai và kết quả thí nghiệm. Từ các mô hình, vùng tối ưu của các tham số vận hành đã được lựa chọn tương ứng là C/N là 0,84, tỷ lệ K/A là 2 và độ mặn là 5,5 mg/L. Kết quả chạy kiểm tra cho đã thu được ARE tối đa là 99,93% và NAR là 95,42%, cao hơn so với kết quả thu được ở quá trình vận hành thông thường. Những kết quả này cho thấy sự phù hợp giữa mô hình dự báo với quá trình vận hành thực tế.

## 3.2. CHẾ TẠO SINH KHỐI DẠNG HẠT BẰNG HỖN HỢP GEL POLYVINYL ALCOHOL/NATRI ALGINATE/GRAPHEN OXIT (PVA/SA/GO)

### 3.2.1. Ảnh hưởng của GO tới tính chất cơ lý của sinh khối dạng hạt

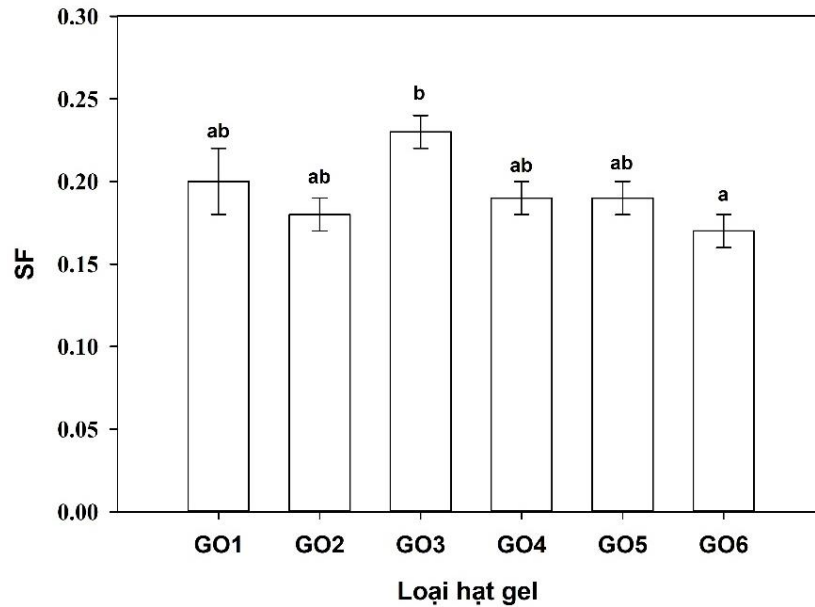
Luận án đã tiến hành khảo sát một số quy trình cố định sinh khối vi sinh vật khác nhau dựa trên hỗn hợp nguyên liệu chính là PVA và SA, và sử dụng phương pháp boric axit [80]. Dựa trên việc khảo sát độ bền cơ học, và độ trương nở của sinh khối dạng hạt được chế tạo bằng quy trình khác nhau, nghiên cứu đã kết luận rằng quy trình chế tạo sinh khối dạng hạt bằng phương pháp boric axit (trong đó sử dụng dung dịch natri sulfate là môi trường tạo liên kết ngang cho các polyme) giúp chế tạo được sinh khối dạng hạt có độ trương nở thấp, thời gian của các công đoạn chế tạo được rút ngắn giúp giảm tác động tiêu cực tới sinh khối vi sinh vật. Kế thừa các kết quả nghiên cứu này, luận án tiếp tục tập trung vào việc cải thiện hơn nữa độ bền cơ học của sinh khối dạng hạt để tăng khả năng ứng dụng trong quá trình xử lý hiếu khí. GO đã được lựa chọn làm chất gia cường nhằm cải thiện tính chất của sinh khối dạng hạt.

#### 3.2.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới hình thái của sinh khối.

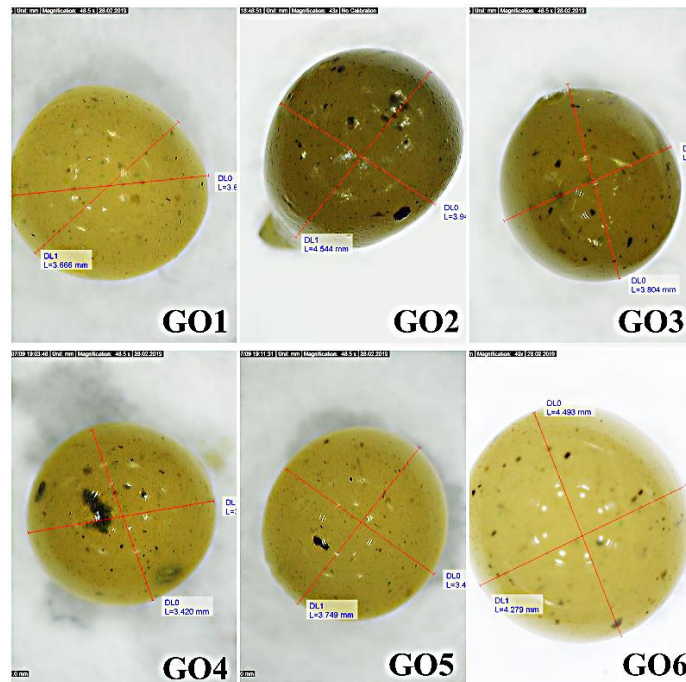
Sinh khối có dạng hình cầu sẽ có giá trị SF nhỏ hơn 0,05. Giá trị SF lên đến 0,1 tương ứng với các hạt có hình thon dài [84]. Trong nghiên cứu này, các hạt sinh khối được chế tạo chủ yếu có hình dạng quả lê với kích thước đồng đều và có giá trị SF cao hơn 0,15 (Hình 3.20). Hình dạng của hạt sinh khối có tác động đáng kể đến độ bền cơ học của chúng. So với hạt hình cầu, hạt không hình cầu có độ bền cơ học thấp hơn. Qi Gao [35] đã quan sát thấy sự biến dạng và đứt gãy của các hạt sinh khối hình giọt nước có đuôi và các hạt có hình dạng không đều, làm cho sinh khối bị giải phóng sau một thời gian vận hành. Mặt khác, không có sự khác biệt đáng kể giữa giá trị SF của các loại sinh khối dạng hạt khác nhau đã được chế tạo trong nghiên cứu này.

Như vậy, không có bằng chứng rõ ràng về ảnh hưởng của hàm lượng GO tới hình dáng của sinh khối dạng hạt được chế tạo. Một số thông số khác như sức căng

bề mặt và độ nhớt của dung dịch polymer, kích thước đầu nhỏ giọt, khoảng cách nhỏ giọt và tính chất của dung dịch tạo gel có thể là các nguyên nhân ảnh hưởng tới hình dáng của hạt [97].



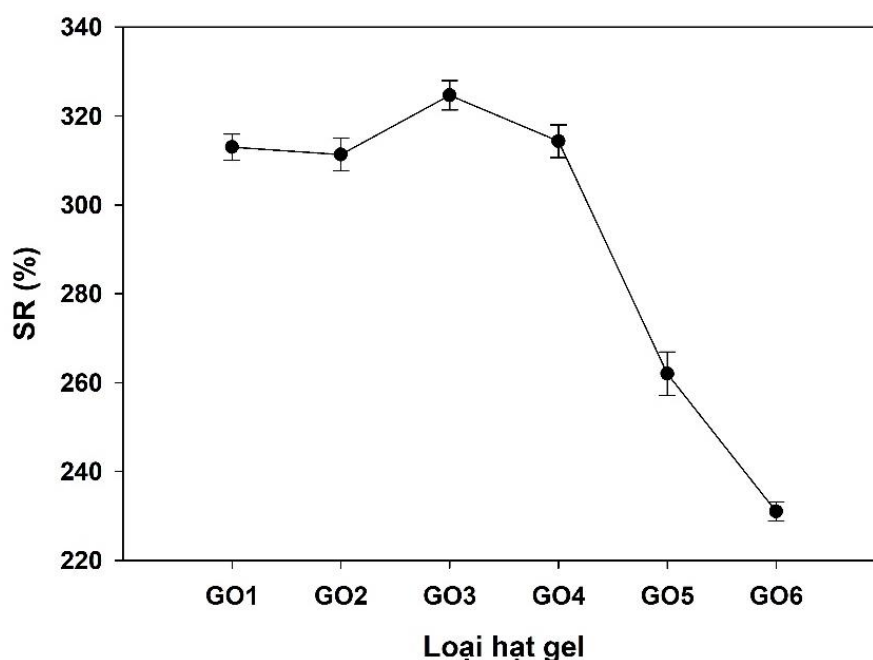
Hình 3.20 SF hạt gel dưới hàm lượng GO khác nhau. Dữ liệu được trình bày dưới dạng giá trị trung bình ( $n=10$ )



Hình 3.21 Hình dáng của hạt gel được chế tạo

### 3.2.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ graphen oxit tới độ trương nở của sinh khối dạng hạt

Để hoạt động lâu dài trong môi trường nước thải, sinh khối dạng hạt gel phải có độ ổn định về cấu trúc. Việc hấp thụ quá nhiều nước có thể làm giảm độ bền cơ học của hạt gel. Hạn chế sự hấp thụ nước của hạt gel sẽ giúp giảm sự biến dạng và cải thiện được độ bền cơ học. Do đó, việc kiểm tra giá trị SR của là bước quan trọng để khảo sát đặc tính của sinh khối dạng hạt. Kết quả xác định giá trị SR của sinh khối dạng hạt từ GO1 đến GO6 đã được thể hiện trong Hình 3.22. Giá trị SR của hạt GO3 là lớn nhất với giá trị là  $324,67 \pm 3,3\%$ .



Hình 3.22 SR của hạt gel có hàm lượng GO khác nhau. Dữ liệu được trình bày dưới dạng giá trị trung bình ( $n=10$ )

Tuy nhiên, giá trị SR bắt đầu giảm khi hàm lượng GO được tăng từ 0,1 đến 100mg/L. SR của hạt gel GO6 đạt thấp nhất tương là  $231 \pm 2,16\%$ , giá trị này thấp hơn 1,35 lần so với GO1 ( $313 \pm 2,94$ ). Bên cạnh đó, một số kết quả được hiển thị trong Bảng 3.5 cho thấy mối tương quan đáng kể giữa hàm lượng GO trong PVA/SA và giá trị SR. Điều này chứng minh rằng, GO có khả năng ảnh hưởng tới độ trương nở của hạt gel trong môi trường nước.



Bảng 3.5 Mối tương quan giữa nồng độ SR và GO trong hạt gel PVA/SA

		<b>SR</b>	<b>GO</b>
<b>SR</b>	Tương quan Pearson	1	-.856**
	Sig. (2-tail)		.000
	N	18	18
<b>Hàm lượng GO</b>	Tương quan Pearson	-.856**	1
	Sig. (2-tail)	.000	
	N	18	18
**. Tương quan là đáng kể ở mức 0,01 (2-tail).			

3.2.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ graphen oxit đối với độ bền cơ học của sinh khối dạng hạt

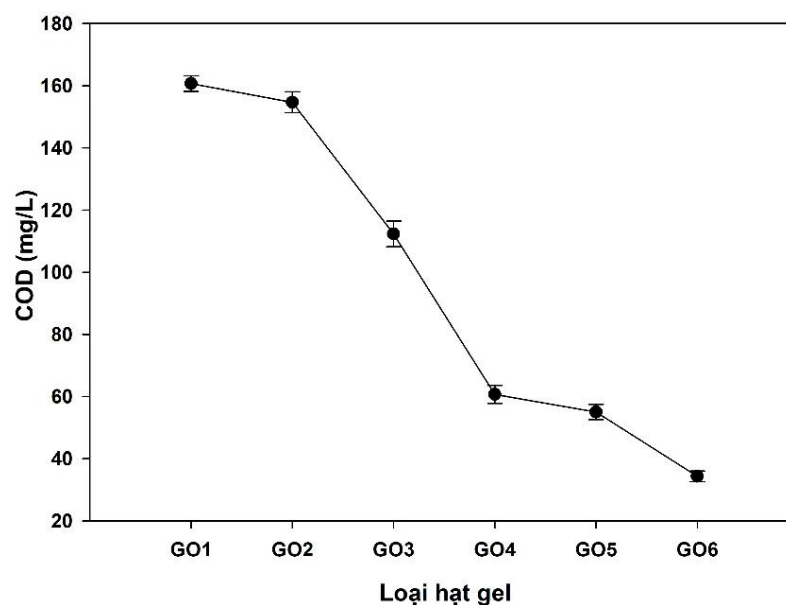
Độ bền cơ học (Hình 3.23) đã tăng khi hàm lượng GO được tăng từ 0 lên 100 mg/L. Độ bền cơ học cao nhất đo được là hạt GO6 tương ứng với giá trị COD thấp nhất đã đo được sau khi khuấy trộn là  $34,33 \pm 1,7$  mg/L. Ngược lại, giá trị COD cao nhất của dung dịch sau khuấy đã được ghi nhận với mẫu hạt gel GO1 (COD =  $160,67 \pm 2,49$  mg/L). Kết quả này cho thấy ảnh hưởng của GO tới độ bền của sinh khối dạng hạt.

Bảng 3.6 Mối tương quan giữa độ bền cơ học và hàm lượng GO trong hạt gel PVA/SA

		<b>Hàm lượng GO</b>	<b>Độ bền</b>
<b>Hàm lượng GO</b>	Tương quan Pearson	1	-.611**
	Sig. (2 tail)		.007
	N	18	18
<b>Độ bền</b>	Tương quan Pearson	-.611**	1
	Sig. (2 tail)	.007	
	N	18	18

\*\*. Tương quan là đáng kể ở mức tin cậy 0,01 (2 tail).



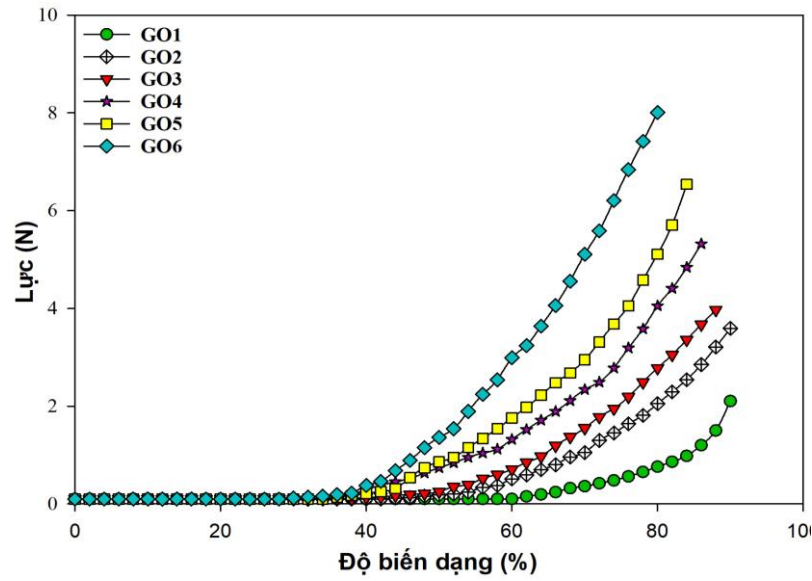


Hình 3.23 Độ bền cơ học của hạt gel ở các hàm lượng GO khác nhau ( $n=3$ )

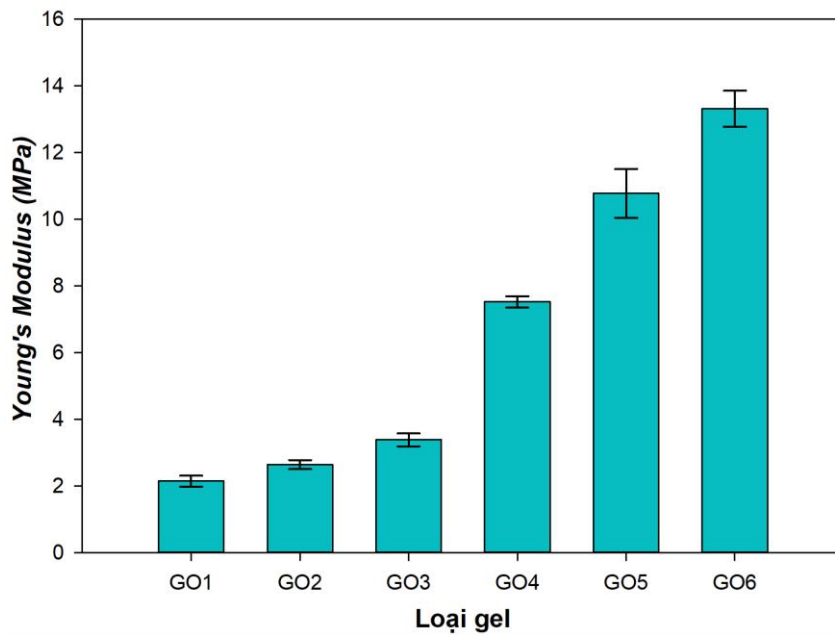
#### 3.2.1.4. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới độ bền nén của sinh khối dạng hạt

Trong thí nghiệm này, sinh khối dạng hạt đã được nén cho đến khi cấu trúc bị phá vỡ hoàn toàn. Lực nén tối đa càng lớn thì độ bền nén của hạt gel càng cao. Hình 3.24 đã biểu diễn sự thay đổi về lực nén tương đương với mức độ biến dạng của các loại gel khác nhau từ GO1 đến GO6. Đường cong biểu diễn các loại hạt khác nhau có hình dạng gần như tương đồng. Tuy nhiên, lực nén tối đa mà các loại sinh khối dạng hạt có thể chịu và tỉ lệ biến dạng là khác nhau. Lực nén tối đa của các hạt gel sẽ càng tăng khi hàm lượng GO trong hạt gel tăng lên. Hạt gel GO6 đạt lực nén tối đa cao nhất (8,01 N) so với 2,1 N của hạt gel GO1.

Ngược lại, tỉ lệ biến dạng của các hạt gel đã bị giảm khi hàm lượng GO tăng. Sự biến dạng của GO6 (80%) thấp hơn đáng kể so với GO1 (90%). Các hạt được bổ sung GO cứng hơn nhưng độ đàn hồi thấp hơn so với hạt gel không có GO (GO1). Thuộc tính này có thể được xác nhận với giá trị mô đun đàn hồi như được hiển thị trong hình Hình 3.25. Mô đun đàn hồi của các hạt sinh khối tăng từ 2,14 Mpa của GO1 lên 7,34, 11,58, 13,91 của GO4, GO5 và GO6 tương ứng. Mối tương quan này cũng đã được quan sát thấy trong các báo cáo khác nhau nghiên cứu vật liệu tổng hợp PVA và GO [46, 62, 105].



Hình 3.24 Độ bền nén của các hạt gel.



Hình 3.25 Mô đun đàn hồi của các hạt gel

Như vậy, ngoại trừ hình thái của sinh khối thì việc sử dụng GO làm chất gia cường đã giúp hạn chế sự trương nở của sinh khối trong môi trường nước, từ đó độ bền cơ học và độ bền nén đã được cải thiện đáng kể. Mặc dù được biết đến là một loại vật liệu ưa nước, tuy nhiên GO cũng có chứa nhiều nhóm  $-COOH$  và  $-OH$  có thể hình thành các liên kết hydro với các đại phân tử PVA [21, 110]. Chính sự

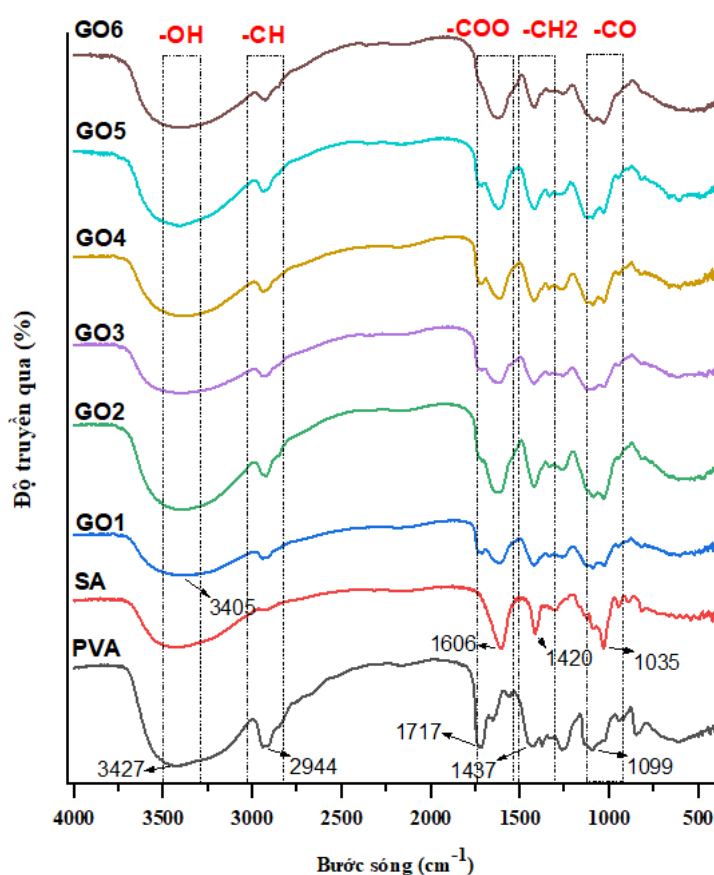
tương tác này đã hạn chế sự hấp thụ nước của sinh khối dạng hạt trong môi trường nước thải [14] giúp cho các hạt GO6 có giá trị SR thấp hơn so với GO1 và đạt được độ bền cơ học cao hơn như đã được quan sát trong nghiên cứu này và một số nghiên cứu đã được công bố khác [46, 105]. Bên cạnh đó, Morimune và cộng sự còn báo cáo rằng GO không có ảnh hưởng rõ ràng đến độ kết tinh của PVA [58].

Sự tương thích giữa PVA và các tấm nano GO còn là lý do chính giúp cho độ bền cơ học của hạt PVA/SA/GO cao hơn với các hạt PVA/SA không GO nhờ khả năng phân tán lực tốt giữa PVA và các tấm nano GO. Tuy nhiên, mức độ liên kết nhiều giữa GO và PVA cũng đã hạn chế sự chuyển động của phân tử polyme dẫn tới độ đàn hồi của sinh khối dạng hạt bị giảm như kết quả đã phân tích trong Hình 3.24 và 3.25. Khi hàm lượng GO quá cao, các tấm GO có thể bị xếp chồng và không thể phân tán hoàn toàn vào dung dịch PVA, giảm mức độ liên kết. Việc thiếu liên kết hydro giữa các tấm GO sẽ làm suy yếu các hiệu ứng tăng cường của GO đối với tính chất cơ học hỗn hợp PVA/GO [21]. Nhưng thay đổi về sự liên kết giữa các nhóm chức của PVA và GO cũng như sự phân tán của các phân tử GO trong cấu trúc của sinh khối dạng hạt sẽ được quan sát chi tiết hơn thông qua các kỹ thuật SEM, FTIR và diện tích bề mặt riêng.

#### *3.2.1.5. SEM, FTIR, diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước lỗ rỗng của sinh khối dạng hạt*

Phổ FT-IR của hạt sinh khối đã được phân tích để quan sát sự tương tác giữa các nhóm chức của PVA, SA và GO trong các hạt gel. Tất cả các mẫu đều cho thấy các đỉnh đặc trưng ở 3427 và 2944  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn của nối O-H và C-H. Trong phổ của SA, các đỉnh gần 1606 và 1420  $\text{cm}^{-1}$  là do các dao động giãn đối xứng và bất đối xứng của  $-\text{COO}$ , và các đỉnh ở 1035  $\text{cm}^{-1}$  liên quan đến các nhóm  $-\text{CO}$ . Với mẫu PVA tinh khiết, các đỉnh ở 1717  $\text{cm}^{-1}$  và 1635  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo giãn của  $\text{C}=\text{O}$  và  $\text{C}-\text{O}$  từ nhóm acetate [31]. Đỉnh tại 1099  $\text{cm}^{-1}$  cho thấy sự hiện diện của dao động kéo giãn  $-\text{CO}$  và dao động uốn của  $-\text{OH}$  tương ứng với nhóm ancol bậc 2 ở các vùng vô định hình [54] và chúng nhạy

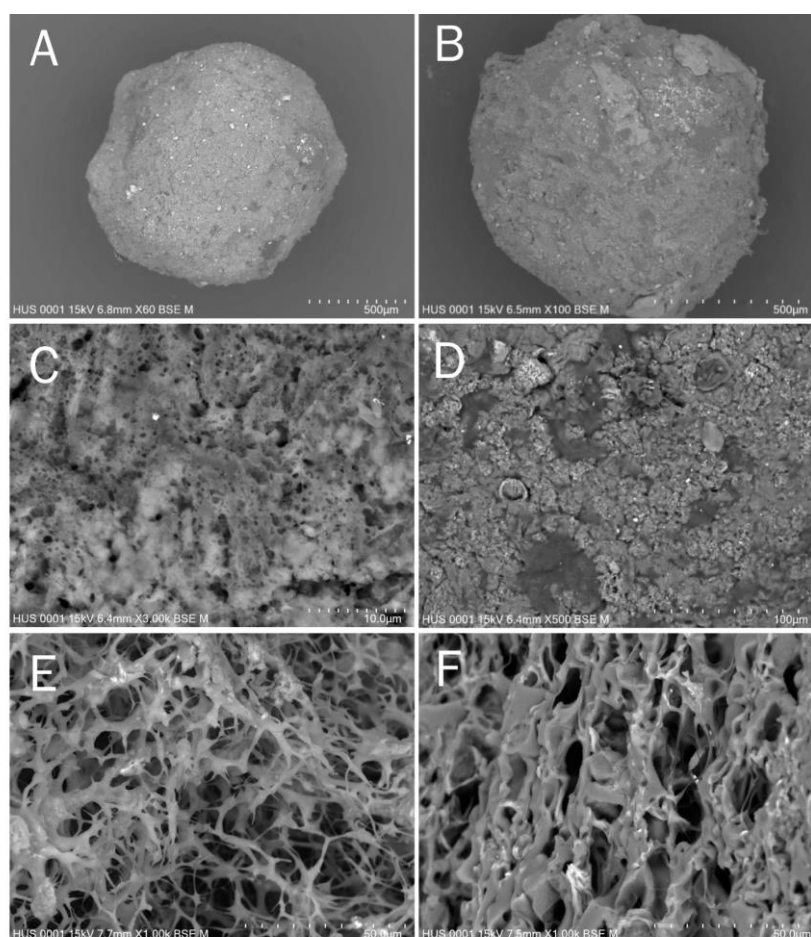
cảm với liên kết hydro. Trong khi đó, với phổ của PVA/SA (GO1), thì các đỉnh được xác định ở trên có sự dịch chuyển sóng bước sóng thấp hơn và cường độ cũng giảm nhẹ. Những thay đổi này mô tả sự hình thành liên kết hydro có thể có giữa PVA và SA [57]. Phổ của GO2 đến GO6 có sự tương đồng với phổ của mẫu GO1, ngoại trừ đỉnh của dao động kéo giãn đặc trưng cho nhóm -OH kéo giảm nhẹ từ  $3421\text{ cm}^{-1}$  xuống  $3406\text{-}3396\text{ cm}^{-1}$ . Sự thay đổi này phần nào đã cho thấy có các liên kết hydro tồn tại giữa ma trận PVA/SA và GO, hàm lượng GO càng tăng thì mức độ liên kết càng nhiều, dẫn tới giảm sự hiện diện của các nhóm -OH [76].



Hình 3.26 Phổ FTIR của các mẫu PVA, SA, GO1, GO2, GO3, GO4, GO5, GO6

Hình 3.27 a và c cho thấy các hạt gel GO1 có hình dạng gần như hình cầu với các lỗ nhỏ (dưới  $1\ \mu\text{m}$ ) phân bố đồng đều trên bề mặt nhẵn và cấu trúc bên trong dạng lưới. Những đặc điểm này thuận lợi cho sự khuếch tán của chất nền và dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của vi sinh vật được cố định bên trong sinh khối

dạng hạt. Các hạt GO6 thì có bề mặt gồ ghề hơn và không có hình dạng hình cầu rõ ràng, nhưng vẫn có sự phân bố đều các lỗ rỗng trên bề mặt. Đặc biệt, chúng có cấu trúc lamellar thay vì cấu trúc dạng lưới, có thể hỗ trợ tốt hơn cho sự gắn kết và phát triển của vi sinh vật. Mặc khác, những khác biệt về hình thái và cấu trúc của các hạt chứng minh sự hiện diện của GO và sự gia tăng các liên kết ngang trong cấu trúc của vật liệu. Sự phân tán đồng đều và tương tác cao của tấm nano GO với chuỗi polymer PVA/SA thông qua các liên kết hydro có thể là lý do chính cho mức độ liên kết ngang được cải thiện này [118]. Đây chính là cơ sở giúp cho độ bền cơ học của hạt gel có bổ sung GO đã được cải thiện đáng kể so với hạt gel không GO. Và sinh khối dạng hạt GO6 với các giá trị độ bền nén và cơ học tốt nhất đã được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

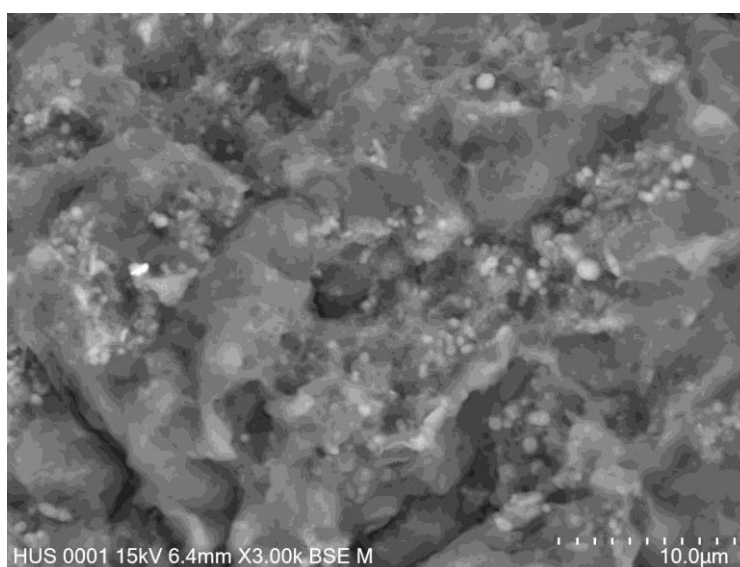


*Hình 3.27 Hình ảnh SEM của hạt gel (A, B: Hình thái của GO1 và GO6; C, D bề mặt của GO1 và GO6; E, F: mặt cắt ngang của GO1 and GO6)*

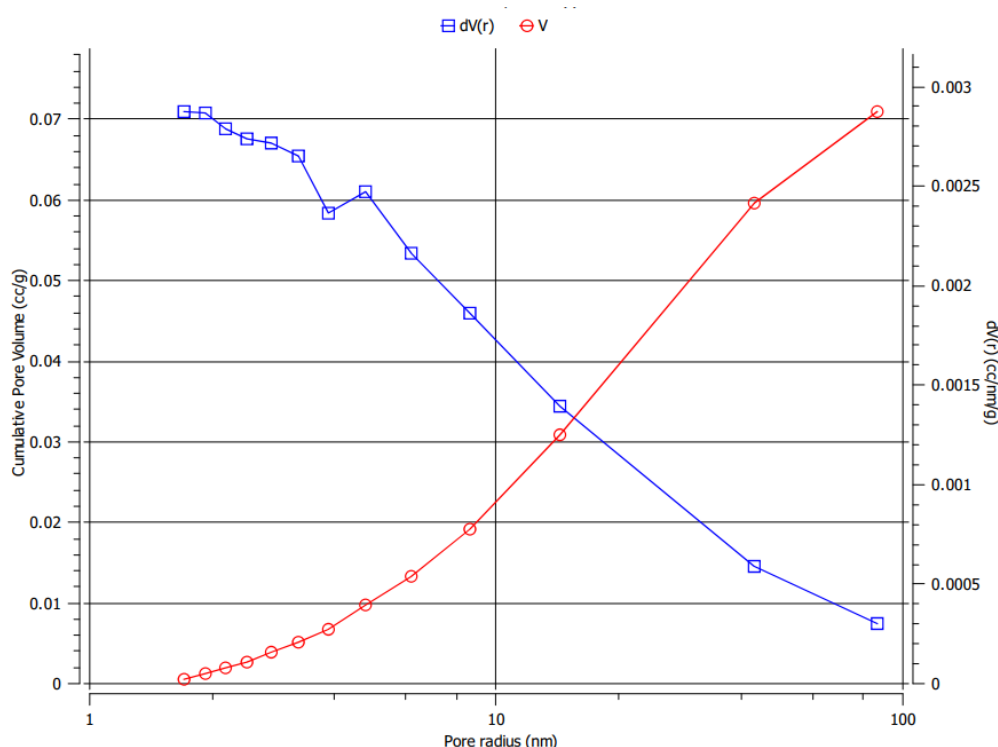
Theo bảng 3.7, kích thước lỗ rỗng trung bình của hạt gel không GO là 12 nm, cao gấp ba lần so với hạt gel GO6 (3 nm). Tuy nhiên, diện tích bề mặt riêng và khối lượng lỗ rỗng của hạt GO6 cao hơn đáng kể so với các hạt GO1, thay đổi từ 12,2655 m<sup>2</sup>/g và 0,0487 cc/g lên 19,6874 m<sup>2</sup>/g và 0,0786 cc/g, tương ứng. Những kết quả này chỉ ra rằng sự phân tán tấm nano GO cũng ảnh hưởng đến diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ rỗng của các hạt gel vì tấm nano GO có diện tích bề mặt riêng lớn [112]. Mặt khác, hạt GO6 có kích thước lỗ rỗng nhỏ hơn, có thể làm giảm SR của hạt. Hạt GO6 cũng có thể cung cấp một điều kiện lý tưởng để ngăn chặn sự rửa trôi của vi sinh vật được cố định và thúc đẩy sự phát triển của chúng nhờ cấu trúc lỗ xốp và diện tích bề mặt riêng cao. Cấu trúc PVA/SA/GO có thể giúp vi sinh vật duy trì hoạt động sinh học cao trong điều kiện bất lợi của môi trường như độ mặn cao và nhiệt độ thấp [75].

*Bảng 3.7 Diện tích bề mặt riêng và phân bố kích thước lỗ của các hạt gel GO1 và GO6*

STT	Loại hạt gel	Bề mặt riêng (m <sup>2</sup> /g)	Thể tích lỗ (cc/g)	Bán kính trung bình (nm)	Phân bố kích thước lỗ (nm)
1	GO1	12,2655	0,0487	12,30	1,6 - 63
2	GO6	19,6874	0,0786	3,52	1,6 - 86



*Hình 3.28 Sinh khối vi sinh vật bám dính bên trong cấu trúc của hạt gel*



Hình 3.29 Phân bố kích thước lỗ của hạt gel GO6

Trong một nghiên cứu đã công bố khác của nghiên cứu sinh, kết quả phân tích sử dụng kỹ thuật lai tại chỗ phát huỳnh quang đối với sinh khối dạng hạt đã cho thấy rõ khả năng sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật trong sinh khối dạng hạt. Sau 50 ngày vận hành, vi sinh vật AOB chiếm ưu thế so với NOB trong điều kiện vận hành có DO thấp. Đặc biệt, AOB phân bố từ bề mặt cho tới tâm của sinh khối dạng hạt, và chủ yếu tập trung tại bề mặt [79]. Kết quả này đã cho thấy khả năng vận chuyển và khuếch tán chất nền trong môi trường vào sâu bên trong cấu trúc của sinh khối dạng hạt nhờ có cấu trúc lỗ rỗng. Khả năng tiếp xúc giữa vi sinh vật và chất dinh dưỡng bên trong sinh khối dạng hạt sẽ được cải thiện khi diện tích bề mặt riêng của hạt gel tăng lên với sự có mặt của GO.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của GO tới hoạt tính sinh học của sinh khối dạng hạt

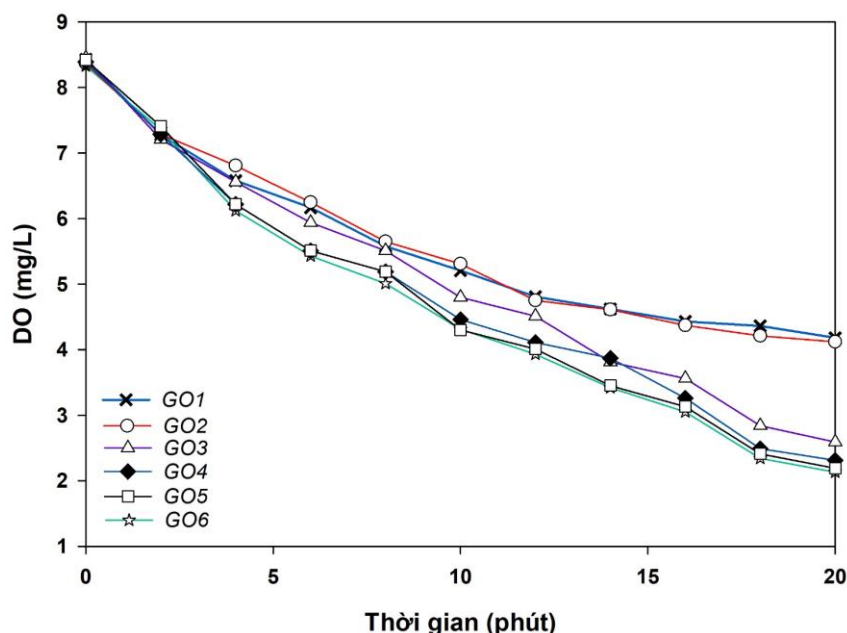
#### 3.2.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới tốc độ tiêu thụ oxy của sinh khối dạng hạt

Hình 3.30 cho thấy sự thay đổi của giá trị DO sau 20 phút thử nghiệm với các hạt gel. Trong điều kiện kín, sự suy giảm nồng độ DO chủ yếu xảy ra do hoạt

động của vi sinh vật được cố định trong sinh khối dạng hạt. Tốc độ tiêu thụ DO càng nhanh cho thấy hoạt động của các vi sinh vật càng mạnh. Điều này được thể hiện rõ khi so sánh giá trị OUR giữa các hạt gel GO1 tới GO6. Giá trị OUR của hạt gel GO6 cao hơn so với hạt gel GO1 và cao hơn kết quả trong nghiên cứu Zhang [21]. Các vi sinh vật vẫn hoạt động tốt sau khi được cố định và việc bổ sung GO. Cấu trúc của hạt sinh khối đã không làm ảnh hưởng tới hoạt động của các vi sinh vật. Như vậy, với độ bền cơ học tốt, hạt gel PVA/SA/GO vừa có thể bảo vệ các vi sinh vật được cố định, vừa đảm bảo khả năng cung cấp dinh dưỡng cho vi sinh vật.

Bảng 3.8 So sánh OUR của hai loại hạt gel

Loại hạt	DO <sub>1</sub> (mg/L)	DO <sub>2</sub> (mg/L)	t <sub>2</sub> - t <sub>1</sub> (phút)	OUR (mg/L/phút)
GO1	8,43	4,18	20	0,21
GO2	8,37	4,12	20	0,21
GO3	8,45	2,59	20	0,29
GO4	8,39	2,31	20	0,30
GO5	8,42	2,19	20	0,31
GO6	8,33	2.13	20	0.31



Hình 3.30 Đường cong DO-t của hạt gel từ GO1 đến GO6 trong môi trường nước thải giả lập có giá trị COD là 250 mg/L và 25 mgN/L NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N



### 3.2.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới khả năng xử lý COD và $NH_4^+-N$

GO có những đặc tính hữu ích như diện tích bề mặt lớn, đặc tính keo tốt và độc tính tế bào thấp [114]. Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã ghi nhận khả năng kháng khuẩn của GO. Hoạt động kháng khuẩn của GO có thể làm tăng ứng suất oxy hóa và sức căng bề mặt màng tế bào do tiếp xúc trực tiếp với môi trường nuôi cấy vi khuẩn [68]. Ngoài ra, sự tiếp xúc với GO cũng có thể ảnh hưởng tới các protein đặc hiệu trong tế bào và khiến tế bào bị bất hoạt. Tiếp xúc cấp tính với hàm lượng GO ở 50 ~ 300 mg/L có thể được tích tụ bên trong bùn hoạt tính và làm giảm chất lượng nước thải do tác động đến độ đục của nước và khả năng tách nước của bùn [70]. GO có thể tác động tiêu cực tới vi sinh vật do chúng có cấu trúc chứa các cạnh sắc nhọn. Sự tương tác tiếp xúc trực tiếp của các tế bào với các cạnh sắc của cấu trúc nano gây ra ứng suất cơ học của màng. Do đó, nó dẫn đến tổn thương vật lý đáng kể cho màng tế bào, dẫn tới sự rò rỉ vật liệu nội bào của cả vi khuẩn gram âm và gram dương.

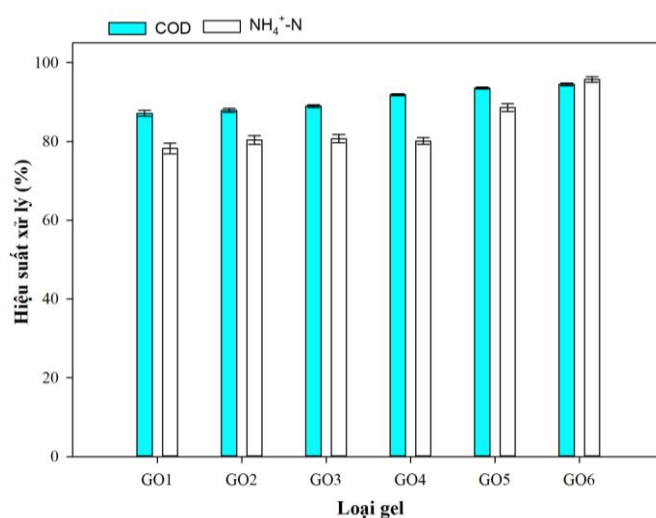
Ngược lại, nhiều nghiên cứu đã báo cáo rằng GO đóng vai trò như những chất hỗ trợ sự phát triển và hoạt động của vi khuẩn. Vật liệu nano dựa trên graphen có thể hoạt động như bề mặt gắn kết giúp tập hợp nhiều hơn các vi sinh vật để chúng có thể phát triển và hỗ trợ lẫn nhau tốt hơn. Wangdong và cộng sự đã thử nghiệm khả năng tăng cường hoạt động của các vi sinh vật Anammox bằng cách bổ sung GO vào nước thải [87]. Kết quả đã cho thấy, khả năng tăng cường hoạt động của vi khuẩn anammox của GO phụ thuộc vào nồng độ. Khả năng xử lý nitơ tăng tối đa 20% khi hàm lượng GO là 0,1 g/L, và hàm lượng cao nhất của carbohydrate, protein và tổng EPS cũng đạt được ở giá trị này. Phân tích TEM đã chứng minh rằng khi có GO, vi khuẩn anammox được bảo vệ và hỗ trợ bởi màng GO, đóng vai trò như một giá đỡ cho sự gắn kết tế bào vì GO có diện tích bề mặt lớn. Hiện tượng này cũng tạo điều kiện thuận lợi cho sự tập hợp của vi khuẩn anammox, đây là một lý do quan trọng khác giúp tăng cường hoạt động sinh học. Một cách lý giải khác cho khả năng của GO đó là vật liệu nano có thể ảnh hưởng đến trạng thái cấu trúc của các phân tử sinh học, và do đó tính chất xúc tác của chúng. Hiện tượng này đã

được nghiên cứu trên các enzym chính của anammox bởi Yi [105] trong các thử nghiệm ngắn hạn và dài hạn. Trong các thử nghiệm in vitro, kết quả đã chứng minh rằng GO tăng cường hoạt động của các enzym anammox chính: hydrazine dehydrogenase (HDH), nitrit reductase (NIR) và nitrate reductase (NAR). Sự gia tăng hoạt động của các enzym có thể liên quan chặt chẽ với khả năng truyền điện tử tốt của GO. Sự gia tăng hoạt động của các enzym sẽ đẩy nhanh quá trình tổng hợp ATP, tiếp tục cung cấp năng lượng cho quá trình dị hóa của vi khuẩn anammox. GO còn có khả năng ảnh hưởng tới cấu trúc protein của EPS [120]. Cụ thể, GO sẽ ảnh hưởng tới liên kết hydro liên phân tử/nội phân tử của protein, làm mất cấu trúc chuỗi xoắn  $\alpha$  và tăng các chuỗi tổng hợp. Kết quả là các EPS kỵ nước được sản sinh nhiều hơn và tăng khả năng liên kết của sinh khối vi sinh vật, qua đó thúc đẩy sự sinh trưởng và phát triển của chúng.

Như vậy, mặc dù GO có thể gây ra cả tác động tiêu cực tới vi sinh vật nhưng đây vẫn là một vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng sinh học nếu nồng độ thích hợp được sử dụng. GO có khả năng kích thích hoạt động của các vi sinh vật nếu kiểm soát và lựa chọn được hàm lượng GO phù hợp với nồng độ sinh khối vi sinh vật. Bên cạnh đó, khả năng tác động của GO tới các loài vi sinh vật khác nhau là không giống nhau. Một số nhóm vi sinh vật như NOB, hay vi sinh vật oxy hóa hoàn toàn amoni (CAOB) nhạy cảm với GO hơn so với các vi sinh vật AOB. Sự ức chế NOB đã được ghi nhận ở hàm lượng GO 100 mg/L [115], kết quả là hiệu quả xử lý amoni bị giảm trong khi tỉ lệ tích lũy  $\text{NO}_2\text{-N}$  lại tăng lên. Đối với quá trình xử lý truyền thống thì đây là một hiện tượng tiêu cực, ảnh hưởng tới hiệu suất của toàn quá trình. Tuy nhiên, đối với quá trình PN thì sự ức chế này lại là điều kiện thuận lợi, và đã được kiểm chứng trong luận án này.

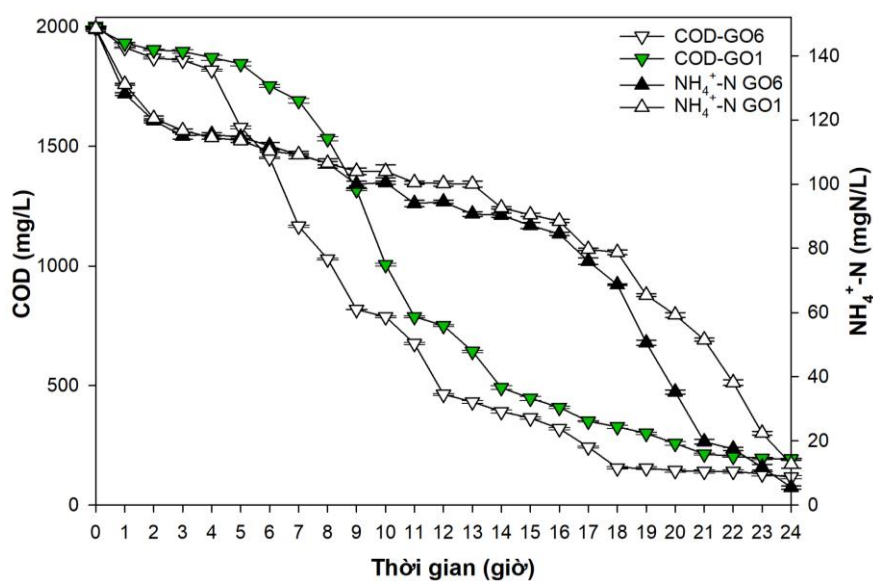
Để đánh giá khả năng tương thích của GO với các vi sinh vật được cố định trong hạt gel, các hạt gel từ GO1 đến GO6 đã được thử nghiệm trong các bể xử lý riêng biệt. COD và ARE của các bể sẽ được phân tích để làm cơ sở đánh giá. Hiệu quả loại bỏ COD và  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  trung bình của các hạt gel sau 15 ngày thử nghiệm được thể hiện trong Hình 3.31. Bể xử lý sử dụng hạt gel GO1 đã duy trì được hiệu

quả xử lý ổn định, với hiệu quả giảm COD và ARE lần lượt là 87,13% và 78,22%. Sự khác biệt giữa các bể sử dụng gel GO2, GO3 và GO4 so với bể GO1 là không lớn. Tỷ lệ giảm COD và giá trị ARE trung bình của các bể này lần lượt là 87,91% với 80,36%, 88,96% với 80,71%, và 91,86% với 80,12%. Tuy nhiên, các bể sử dụng gel GO5 và GO6 lại đạt được hiệu quả xử lý tốt hơn so với các bể còn lại. Cụ thể, bể GO5 đạt được hiệu quả giảm COD là 93,55% và hiệu suất xử lý amoni là 88,61%. Kết quả này cho thấy, hoạt động của các vi sinh vật được cố định trong sinh khối dạng hạt gel GO5 và GO6 là mạnh hơn so với các loại gel còn lại. Điều này có thể được giải thích bởi khả năng kích thích hoạt động của vi sinh vật và khả năng cung cấp nhiều diện tích để các vi sinh vật có thể bám dính, sinh trưởng và dễ dàng tiếp xúc với nguồn cơ chất. Trong khi đó, khả năng kháng vi khuẩn do cấu tạo sắc cạnh của phân tử GO đã được hạn chế đáng kể khi được phối trộn với hỗn hợp PVA/SA. Bên cạnh đó, với sự gia tăng hàm lượng GO, giá trị độ dẫn điện của sinh khối dạng có thể tăng lên do hiệu ứng vận chuyển của các nhóm oxy trên các ion. GO làm rút ngắn đáng kể đường vận chuyển ion và do đó làm giảm điện trở bên trong của sinh khối dạng hạt [99]. Nhờ vậy, GO có thể giúp làm tăng khả năng vận chuyển các chất dinh dưỡng từ môi trường (như chất hữu cơ, amoni) tới vi sinh vật được cố định bên trong sinh khối dạng hạt, đẩy nhanh quá trình xử lý các chất ô nhiễm.



Hình 3.31 Hiệu quả xử lý của các loại gel từ GO1 đến GO6

Nồng độ các hợp chất chính cũng đã được theo dõi liên tục trong thời gian một chu kỳ xử lý đối với các bể xử lý. Trong bể xử lý sử dụng hạt gel GO6, nồng độ COD giảm mạnh từ 2000 xuống còn 818 mg/L sau 9 giờ, tại thời điểm đó con số này bắt đầu giảm dần xuống còn 117 mg/L sau 24 giờ. Đồng thời, nồng độ COD trong bể phản ứng GO1 luôn thấp hơn so với GO6, điều này cho thấy GO6 có thể loại bỏ COD nhanh hơn sinh khối GO1. Đối với  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ , nồng độ trong bể GO1 và GO6 giảm nhẹ từ 120 mg/L xuống còn 87,15 và 90,5 mgN/L sau 16 giờ, tiếp theo là giảm đáng kể xuống còn 5,5 và 12,75 mgN/L vào cuối chu kỳ. Như vậy, tốc độ xử lý amoni của các vi sinh vật được cố định trong hạt gel GO6 nhanh hơn so với trong hạt gel GO1. Kết quả này đã củng cố thêm nhận định về những ưu điểm của việc kết hợp GO với PVA/SA trong chế tạo sinh khối dạng hạt gel.



Hình 3.32 Hiệu quả xử lý COD và  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  của GO1 và GO6 trong 24 giờ

### 3.2.3. Tiểu kết 2

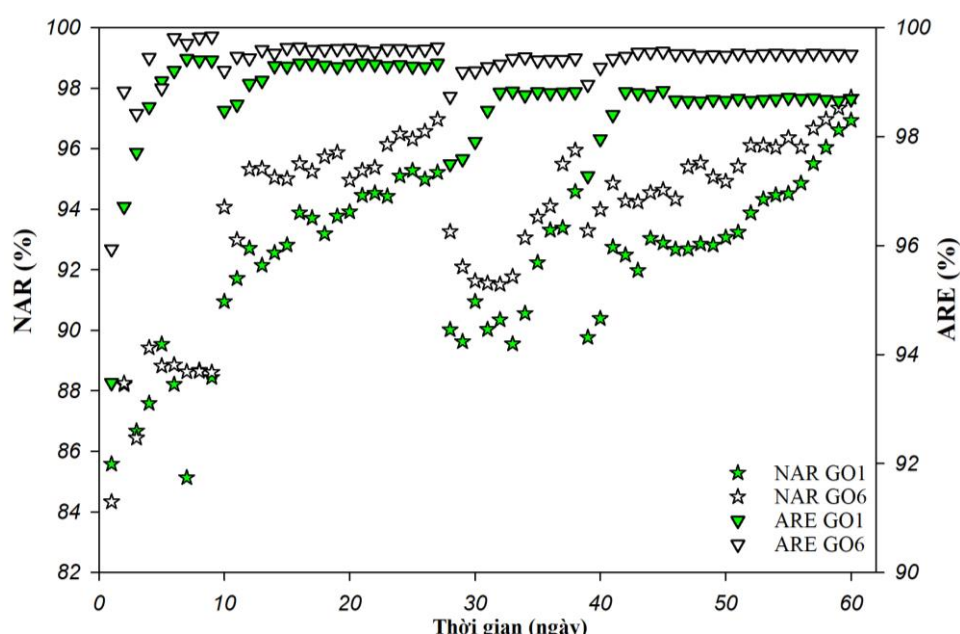
Các nồng độ graphene oxit (GO) khác nhau đã được thử nghiệm để tăng cường độ bền cơ học của hạt gel PVA/SA dùng cho quá trình chế tạo sinh khối dạng hạt. Các hạt gel PVA/SA có độ bền cơ học tốt nhất khi nồng độ GO là 100 mg/L (GO6) ứng với độ trương nở thấp nhất ( $231 \pm 2,16$ ). Bên cạnh đó, việc bổ sung GO không ảnh hưởng đến độ tròn và khả năng hấp phụ chất nền. Sự tương tác giữa

PVA và GO đã làm giảm đáng kể độc tính của GO tới sự phát triển của vi sinh vật. Hạt gel PVA/SA/GO còn giúp cải thiện hiệu quả hoạt động của các VSV.

### 3.3. KHẢ NĂNG XỬ LÝ AMONI CỦA QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN KẾT HỢP SINH KHỐI DẠNG HẠT GEL POLYVINYL ALCOHOL/NATRI ALGINATE/GRAPHEN OXIT

#### 3.3.1. Hiệu quả xử lý với mẫu nước thải giả lập

Dựa trên các kết quả khảo sát độ bền cơ học của các hạt gel cũng như khả năng xử lý của sinh khối dạng hạt, nghiên cứu đã tiến hành lựa chọn loại hạt gel GO6 để thử nghiệm chế tạo sinh khối dạng hạt với các vi sinh vật tham gia quá trình PN. Sinh khối vi sinh vật được sử dụng là sinh khối đã được làm giàu từ các nghiên cứu nội dung nghiên cứu trước.



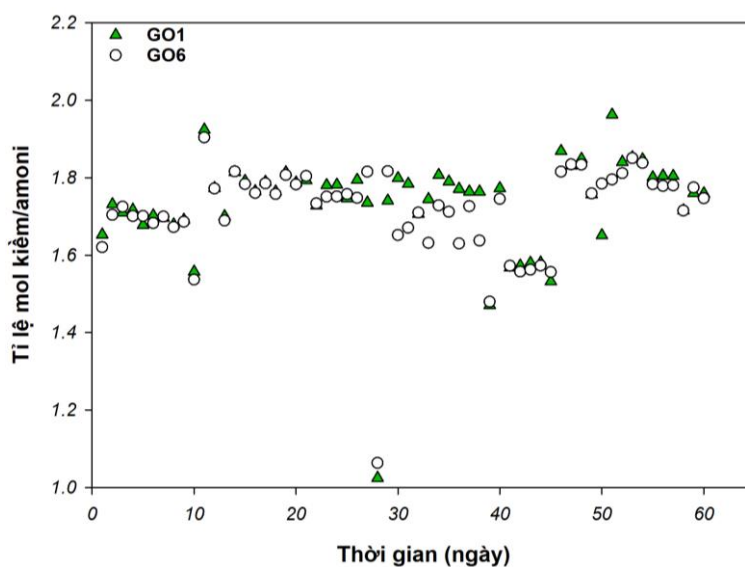
Hình 3.33 Sự biến thiên ARE và NAR của bể GO1 và GO6

Hạt gel GO6 đã cho thấy khả năng tương thích tốt với các vi sinh vật, trong đó có các vi sinh vật AOB thông qua việc theo dõi hiệu suất xử lý amoni. Tuy nhiên, nghiên cứu mới được thử nghiệm trong thời gian ngắn, trong khi đó ảnh hưởng của GO tới vi sinh vật tham gia quá trình xử lý nước thải trong thời gian dài của đã được ghi nhận. Vì vậy, để đánh giá hiệu quả khi cố định sinh khối vi sinh vật

AOB, nghiên cứu này đã tiến hành thử nghiệm liên tục trong thời gian 60 ngày.

Kết quả phân tích trên Hình 3.33 cho thấy, có sự khác biệt giữa hiệu quả xử lý amoni và khả năng tích lũy nitrit giữa 2 bể xử lý. Sự khác biệt càng được thể hiện rõ hơn từ ngày 30 đến ngày 60 của thí nghiệm.

Trong 10 ngày đầu của thí nghiệm, vi sinh vật tại 2 bể đều cho thấy khả năng thích nghi nhanh ngay sau khi được sử dụng. Cụ thể, sau 1 ngày vận hành giá trị ARE của bể GO1 đã đạt được là 93,48% và bể GO6 là 95,94%. Ở những ngày tiếp theo, hiệu quả xử lý tại 2 bể nhanh chóng được cải thiện và đạt được các giá trị lần lượt là 98,48% và 99,21% tương ứng với bể GO1 và GO6. Sự khác biệt không đáng kể giữa hiệu suất xử lý của 2 bể được duy trì cho tới ngày thứ 28 của thí nghiệm. Khi nồng độ amoni trong nước đầu vào được điều chỉnh tăng lên mức 800 mgN/L, trong khi giá trị ARE của GO1 giảm nhẹ về mức 97,5% thì tại bể GO6 chỉ giảm về 98,74% và đạt được trên 99% sau 3 ngày tiếp theo. Hiệu suất xử lý tại bể GO1 phục hồi chậm hơn và đạt tối đa là 98,81%. Hiện tượng này tiếp tục được quan sát thấy khi nồng độ amoni tăng lên mức 1000 mgN/L. Mặc dù đã thích nghi với sự thay đổi nồng độ nhiễm, tuy nhiên giá trị ARE trung bình của bể GO1 ở nửa sau thí nghiệm đạt 98,69% thấp hơn so với 99,56% của bể GO6.



Hình 3.34 Sự biến thiên tỉ lệ mol kiềm/nitrit/amon được xử lý



*Hình 3.35 Hạt gel GO1 tại ngày thứ nhất (bên trái) và ngày thứ 60 của thí nghiệm (bên phải)*

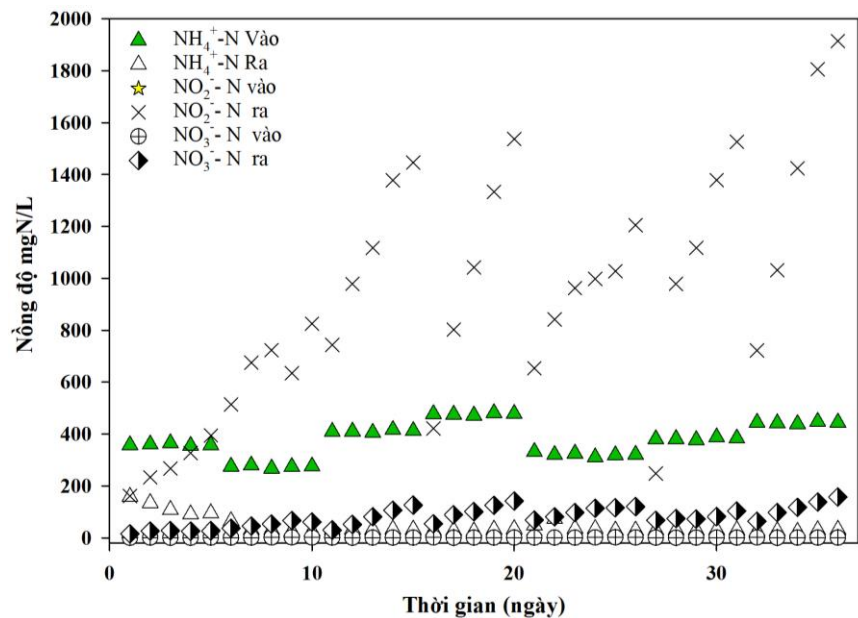
Với việc sử dụng các hạt gel đã cố định sinh khối có chứa vi sinh vật AOB hoạt động mạnh được làm giàu từ các nghiên cứu trước, quá trình PN đã được quan sát thấy trong những ngày đầu vận hành của cả 2 bể xử lý. Ở bể sử dụng gel GO1, giá trị NAR đã tăng từ 85.58% ở ngày thứ nhất lên 94,07% vào ngày thứ 10 và đạt 96,93% ở ngày thí nghiệm cuối cùng. Bể sử dụng gel GO6 cũng cho thấy khả năng thích nghi nhanh của vi sinh vật với tỉ lệ NAR 84,33% ở ngày đầu thí nghiệm và đạt 97,7% ở ngày cuối của thí nghiệm. 2 bể xử lý đều cho thấy xu thế tăng đều của NAR trong quá trình thí nghiệm chứng tỏ quá trình PN đang hoạt động tốt. Tuy nhiên, hạt gel GO6 cho thấy khả năng duy trì vận hành ổn định hơn so với GO1 khi có sự thay đổi về nồng độ amoni trong nước đầu vào. Tại các ngày thí nghiệm 28 và 40, giá trị NAR với bể có gel GO6 chỉ giảm nhẹ và nhanh chóng phục hồi ở các ngày tiếp theo. Sự tương thích tốt và khả năng thúc đẩy sự phát triển của các vi sinh vật AOB có thể là nguyên nhân giúp cho sự ổn định về cả giá trị ARE và NAR đã đạt được trong bể GO6. Bên cạnh đó, sự ổn định về tính chất cơ học của hạt gel cũng giúp đạt được sự ổn định này. Cụ thể, sau 60 ngày thí nghiệm, các hạt gel GO6 vẫn giữ được cấu trúc ổn định, hạt gel có màu nâu đậm hơn và số lượng hạt gel bị phá vỡ là không đáng kể. Trong khi đó, với bể sử dụng gel GO1, một số hạt gel đã mềm hơn và số lượng hạt gel bị vỡ được quan sát thấy cũng nhiều hơn so với



gel GO6. Như vậy có thể thấy, hạt gel GO6 có những đặc tính phù hợp để cố định sinh khối vi sinh vật tham gia quá trình PN.

### 3.3.2. Hiệu quả xử lý với mẫu nước thải chăn nuôi lợn sau biogas

Hiện nay, mô hình chăn nuôi kết hợp sử dụng hầm biogas để giảm thiểu ô nhiễm từ chất thải chăn nuôi đồng thời thu hồi khí sinh học để phục vụ cho mục đích khác đang được áp dụng rộng rãi tại nước ta. Tuy nhiên, kết quả phân tích nước thải sau hầm biogas cũng cho thấy, nước thải sau hầm vẫn chưa đạt yêu cầu để có thể xả thải trực tiếp ra môi trường. Và do đó, việc tiếp tục xử lý tiếp bằng các công trình xử lý nước thải là cần thiết để đạt các yêu cầu về môi trường.



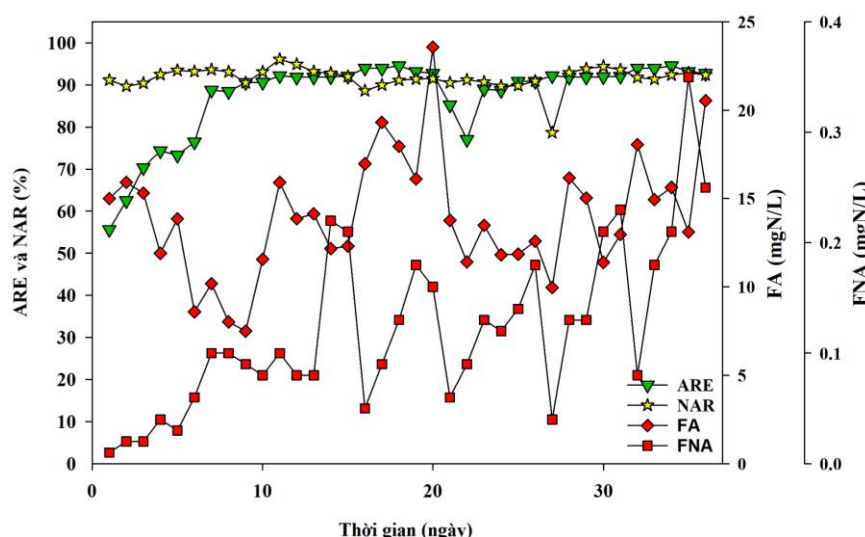
Hình 3.36. Sự biến thiên nồng độ  $\text{NH}_4^+$ -N,  $\text{NO}_3^-$ -N, và  $\text{NO}_2^-$ -N trong nước thải trước và sau khi xử lý.

Bên cạnh đó, trong hầm biogas chủ yếu diễn ra qua trình phân hủy yếm khí các hợp chất hữu cơ và quá trình amon hóa. Kết quả là tỉ lệ C/N của nước thải có thể giảm từ 10 xuống đến dưới 4 [16]. Điều này sẽ gây khó khăn cho quá trình xử lý bằng các quá trình xử lý sinh học thông thường. Tuy nhiên, tỉ lệ này lại phù hợp để áp dụng quá trình PN. Vì vậy trong nghiên cứu này, nước thải sau hầm biogas đã được thử nghiệm xử lý trực tiếp bằng bể xử lý PN sử dụng loại sinh khối dạng hạt

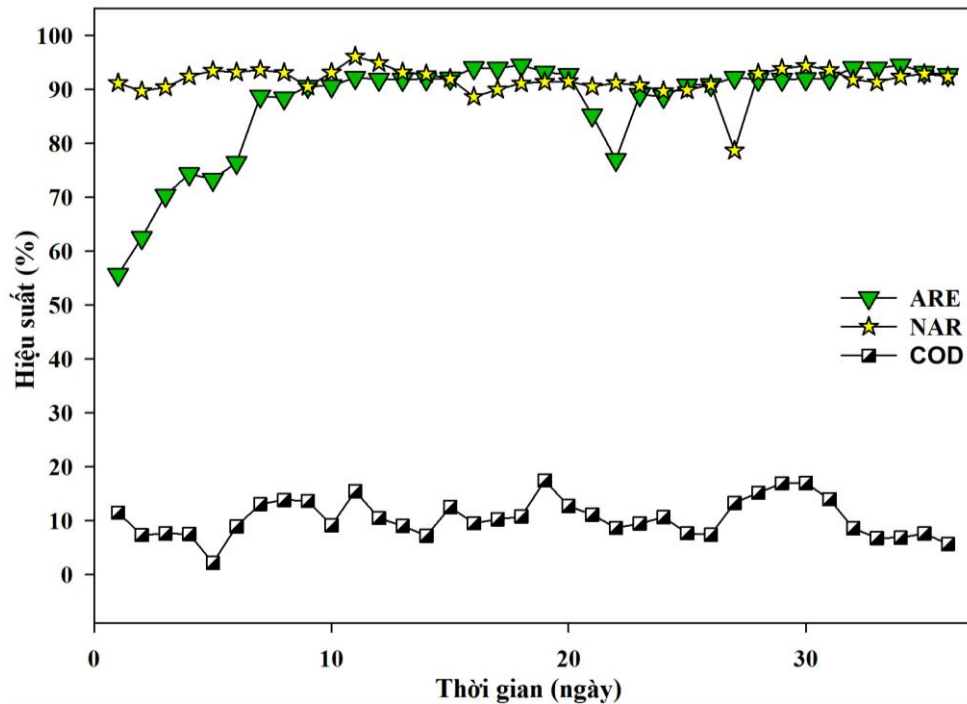


GO6. Giá trị ARE của ngày đầu thí nghiệm chỉ đạt 55,68% và tăng lên mức 73,31% sau 5 ngày vận hành tương ứng là nồng độ amoni trong nước sau xử lý giảm từ 316,98 mgN/L xuống còn 190,52 mgN/L. Đây là thời gian để các vi sinh vật tiếp xúc và thích nghi với môi trường nước thải mới. Đồng thời, nhờ cố định lượng sinh khối giàu AOB, tỉ lệ NAR của bể xử lý trong giai đoạn này vẫn đạt được cao nhất là 93,45% với nồng độ  $\text{NO}_3^-$ -N và  $\text{NO}_2^-$ -N lần lượt là 27,67 mgN/L và 394,5 mgN/L.

Ở giai đoạn còn lại của thí nghiệm, với nồng độ amoni đầu vào dao động trong khoảng từ 267,47 mgN/L đến 481,16 mgN/L, hiệu suất xử lý amoni tiếp tục được cải thiện và cao nhất đạt được là 94,53%. Sự ổn định trong hoạt động của các vi sinh vật được cố định trong sinh khối dạng hạt GO6 tiếp tục được ghi nhận khi nước thải đầu vào có sự biến động. Sự ổn định này cũng đã giúp duy trì được trạng thái hoạt động tốt của các vi sinh vật AOB và kết quả là tỉ lệ tích lũy nitrit đã đạt được mức cao nhất là 96,08%. Mặt khác, với việc quá trình PN vận hành hiệu quả, hoạt động của các vi sinh vật dị dưỡng đã được hạn chế đáng kể dẫn tới hiệu quả xử lý chất hữu cơ trong thí nghiệm này tương đối thấp. Với giá trị COD trong nước thải đầu vào trung bình là  $973 \pm 211$  mg/L thì giá trị COD sau xử lý thấp nhất vẫn còn là 598 mg/L, tương đương với khả năng làm giảm COD cao nhất chỉ là 17,48%.



Hình 3.37. Sự biến thiên ARE, NAR, nồng độ FA và FNA của bể xử lý.



Hình 3.38 Sự biến thiên hiệu suất giảm COD

Kết quả về quá trình PN đã đạt được nhờ duy trì các điều kiện vận hành phù hợp với tỉ lệ C/N của nước thải đầu vào đạt từ 2,11 đến 3,01, giá trị FA của nước thải đầu vào nằm trong khoảng từ 7,49 mgN/L đến 23,57 mgN/L, và FNA trong khoảng từ 0,01 mgN/L đến 0,035 mgN/L.

Với thời gian vận hành 36 ngày, các hạt gel vẫn giữ được hình dáng và tính chất nguyên vẹn, số lượng hạt gel bị vỡ trong quá trình vận hành là không đáng kể. Như vậy, quá trình PN kết hợp với cố định sinh khối dạng hạt gel hoàn toàn có tiềm năng để ứng dụng trong việc xử lý nước thải chăn nuôi. Tuy nhiên, giá trị amoni và COD sau xử lý thấp nhất thu được trong nghiên cứu này lần lượt là 25 mgN/L và 598 mg/L. Các giá trị này đều cao hơn so với giá trị tương ứng quy định tại QCVN 40:2011-BTNMT (Cột B) và QCVN 62-MT:2016/BTNMT (Cột B). Với vai trò chính của PN là chuyển hóa amoni trong nước thải thành nitrit, thì việc cần thiết là vận hành kết hợp quá trình PN với quá trình xử lý thiếu khí và các công trình phụ trợ khác để cải thiện chất lượng nước sau xử lý đạt yêu cầu theo các quy chuẩn hiện hành.

### 3.3.3. Tiểu kết 3

Sinh khối vi sinh vật tham gia quá trình PN đã được cố định bằng hạt gel PVA/SA/GO và được sử dụng để xử lý các mẫu nước thải tổng hợp và nước thải chăn nuôi lợn. Kết quả cho thấy, với mẫu nước thải tổng hợp, sinh khối dạng hạt gel đã đạt được hiệu quả xử lý cao và ổn định. Với nồng độ amoni trong nước thải đầu vào cao nhất là 1000 mgN/L, các giá trị ARE và NAR cao nhất đã đạt được lần lượt là 99,51% và 97,7%. Bên cạnh đó, hạt gel vẫn duy trì được cấu trúc ổn định sau 60 ngày vận hành, và không có hiện tượng bùn nổi diễn ra, quá trình xử lý diễn ra ổn định mặc dù có sự biến động về tính chất của nước thải đầu vào. Đặc điểm tương tự cũng đã được quan sát với mẫu hạt gel được sử dụng để xử lý nước thải chăn nuôi mặc dù hiệu quả xử lý ARE và tỉ lệ NAR là thấp hơn và nồng độ amoni thấp hơn. ARE và NAR trung bình lần lượt là 94,53% và 96,08%. Tuy nhiên, kết quả này vẫn cho thấy tiềm năng lớn của việc kết hợp quá trình PN và sinh khối dạng hạt trong các ứng dụng xử lý nước thải giàu amoni và tỉ lệ C/N thấp như nước thải chăn nuôi.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu, luận án đã thu được một số kết quả chính sau:

- Đã hoàn thiện quy trình vận hành quá trình PN dựa trên việc kiểm soát và điều chỉnh đồng thời các thông số vận hành chính bao gồm: DO (0,5 - 2 mg/L), nhiệt độ xung quanh, pH (7-8), FA, FNA, nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào (50 - 1000 mgN/L), K/A (2) và HRT (8 -16 giờ). Việc kiểm soát được chia thành 3 giai đoạn với vai trò khác nhau gồm tạo điều kiện thích nghi và thúc đẩy sự phát triển của các vi sinh vật AOB. Quá trình PN đã được quan sát sau 17 ngày vận hành với giá trị NAR ban đầu là 16,87% và đạt cao nhất là 93,27% tại nồng độ  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  đầu vào là 1000 mgN/L tại giai đoạn 3. Giá trị ARE cao nhất đạt được là 98,94%.

- Đã ứng dụng phương pháp BBD-RSM đã để lựa chọn các thông số vận hành tối ưu cho quá trình PN bao gồm tỷ lệ K/A là 2, C/N là 0,84, và độ mặn là 5,5 mg/L. Kết quả chạy kiểm tra đã thu được ARE tối đa là 99,93% và NAR là 95,42%, cao hơn so với kết quả thu được ở quá trình vận hành thông thường. Những kết quả này cho thấy sự phù hợp giữa mô hình dự báo với quá trình vận hành thực tế.

- Đã chế tạo được sinh khối dạng hạt trên cơ sở PVA/SA/GO. Sinh khối có hàm lượng GO là 100 mg/L đạt độ bền cơ học và độ bền nén tốt nhất ứng với độ trương nở thấp nhất ( $231 \pm 2,16$ ). Việc bổ sung GO còn giúp cải thiện hiệu quả xử lý ô COD và amoni của các vi sinh vật trong sinh khối dạng hạt.

- Bước đầu đã ứng dụng quá trình PN bằng sinh khối dạng hạt ứng dụng trong xử lý amoni. Quá trình PN đã đạt được giá trị ARE và NAR cao và ổn định, lần lượt là 99,51% và 97,7% khi thử nghiệm với nước thải giả lập. Với mẫu nước thải chăn nuôi lợn sau biogas, các giá trị ARE và NAR đã đạt được là  $87,48 \pm 4,5\%$  và  $91,65 \pm 3,9\%$ . Trong hai trường hợp, sinh khối dạng hạt đều duy trì được cấu trúc ổn định giúp hệ thống vận hành tốt trong điều kiện nước thải đầu vào có tính chất biến động.

## **Kiến nghị**

Kết quả của nghiên cứu này đã bước đầu chứng minh tiềm năng ứng dụng của quá trình nitrat hóa bán phần kết hợp với sinh khối dạng hạt trong xử lý nước thải khác có nồng độ amoni cao và tỉ lệ C/N thấp. Các nghiên cứu tiếp theo có thể thử nghiệm kết hợp quá trình nitrat hóa bán phần với các quá trình khử nitrat hóa hoặc Anammox để hoàn thiện quy trình xử lý nitơ và thử nghiệm trong xử lý một số loại nước thải như nước thải sinh hoạt, nước rỉ rác, nước thải giết mổ và chăn nuôi. Việc thử nghiệm ở quy mô lớn hơn sẽ giúp đánh giá toàn diện ảnh hưởng của tính chất nước thải tới hiệu quả của quá trình, giúp hoàn thiện công nghệ nghệ và nâng cao khả năng ứng dụng của công nghệ trong điều kiện thực tiễn của Việt Nam.

## **DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. **Tuyen- Nguyen Van**, JaeHoon Ryu, Huyngu Kim, Daehee Ahn (2020), “Anammox bacteria immobilization using polyvinyl alcohol/natri alginate crosslinked with natri sulfate”, *Journal of Environmental Engineering* 146(4), pp 04020020
2. **Nguyễn Văn Tuyên**, Đỗ Quang trung, Hà Hải Nam, Nguyễn Thị Huệ, Trần Hùng Thuận, Chu Xuân Quang (2021), “Nghiên cứu khởi động và đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ tới quá trình nitrat hóa bán phần xử lý nồng độ amoni cao trong nước thải”, *Tạp chí phân tích hóa, lý và sinh học* 26, tr 160-169.
3. **Nguyễn Văn Tuyên**, Trần Hùng Thuận, Đỗ Quang Trung (2022), “Nghiên cứu cải thiện cơ tính của giá thể polyvinyl alcohol/natri alginate ứng dụng để cố định sinh khối vi sinh vật”, *Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự* 78, tr 93-100.
4. **Nguyen Van Tuyen**, Tran Hung Thuan, Do Quang Trung (2022), “An integrated partial nitrification-denitrification process for swine wastewater treatment”, *International conference: Towards net zero emissions: Policy and practice*. ISBN: 978-604-357-082-3, pp 225-236.
5. **Tuyen- Nguyen Van**, Trung-Do Quang, Quang-Chu Xuan, Hyungu. Kim, Daehee Ahn, Tuong Manh Nguyen, Myoung-Jin Um, D. Duc Nguyen, Duong Duc La, Thuan-Tran Hung (2022), “Applying response surface methodology to optimize partial nitrification in sequence batch reactor treating salinity wastewater”, *Science of the Total Environment*. 862, pp 160802.
6. **Tuyen- Nguyen Van**, Trung-Do Quang, Thuan-Tran Hung, Quang-Chu Xuan, Tuan-Hoang Van, Huyngu Kim, Daehee Ahn (2023), “Enhancing mechanical properties of polyvinyl alcohol/natri alginate gel beads by graphene oxide for the aerobic sludge immobilization in wastewater treatment”, *Environmental engineering research*. 28(5), pp 220403.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tiếng Việt

1. Lê Quang Huy, Nguyễn Phước Dân, Nguyễn Thanh Phong (2009), "Ứng dụng quá trình thiếu khí từng mẻ để xử lý oxit nitơ nồng độ cao trong nước rác cũ", *Tạp Chí Phát Triển Kh&Cn* 12(2), pp. 64-73.
2. Phạm Khắc Liệu, Furukawa Kenji (2008), "Phát triển quá trình xử lý sinh học mới loại nitơ trong nước thải trên cơ sở phản ứng Anammox ", *Tạp chí khoa học, đại học Huế* 48, pp. 109-118.
3. Lê Công Nhất Phương, Lều Thọ Bách (2009), "Ứng dụng phương pháp nitrit hóa và ôxy hóa kỵ khí nitơ amôn nhằm xử lý triệt để nước thải chăn nuôi lợn", *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng* 6, pp. 104-110.
4. Nguyễn Văn Sức (2012), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, Nhà xuất bản đại học Quốc Gia Thành phố Hồ Chí Minh.
5. Tô Tiến Tài. (2016), "Study on polyvinyl alcohol gel beads as biocarrier applied in anaerobic sludge immobilization in the uasb reactor", *Vietnam Journal of Science and Technology* 54(4A), pp. 197-197.
6. Bùi Phương Thảo (2015), *Nghiên cứu chế độ công nghệ MBBR phù hợp để xử lý nước rỉ rác*, Luận văn thạc sỹ - Chuyên ngành Kỹ thuật môi trường, Luận văn thạc sỹ - Chuyên ngành Kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
7. Vũ Thị Mai, Trịnh Văn Tuyên (2016), "Nghiên cứu khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của than sinh học từ lõi ngô biến tính bằng H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> và NaOH", *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences* 32(1S).

### Tiếng Anh

8. Ahmad H. A., Liang X., Ni H., Cui Z., Ni S. (2019), "Start-up and community analysis of simultaneous partial nitrification and anammox (SNAP) process by immobilization", *Desalination Water Treat.* 164, pp. 206-214.
9. Al-Hazmi H., Grubba D., Majtacz J., Kowal P., Makinia J. (2019), "Evaluation of partial nitritation/anammox (PN/A) process performance and microorganisms community composition under different C/N ratio", *Water* 11(11), pp. 2270.
10. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B., Srinath E. G. (1976), "Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid", *J. Water. Pollut. Control. Fed.* 48(5), pp. 835-852.
11. Aoyagi R., Terada A., Tokuyama H. (2020), "Oxygen diffusivity and reaction rate in spherical gel entrapping ammonia-oxidizing bacteria", *Biochem. Eng. J.* 164, pp. 107788.
12. Bae H., Yang H., Choi M., Chung Y.-C., Lee S., Yoo Y. J. (2015), "Optimization of the mechanical strength of PVA/alginate gel beads and their effects on the ammonia-oxidizing activity", *Desalination Water Treat.* 53(9), pp. 2412-2420.
13. Bae H., Yang H., Chung Y.-C., Yoo Y. J., Lee S. (2014), "High-rate partial nitritation using porous poly (vinyl alcohol) sponge", *Bioprocess Biosyst. Eng.* 37(6), pp. 1115-1125.
14. Banach-Wiśniewska A., Tomaszewski M., Hellal M. S., Ziemińska-Buczyńska A. (2021), "Effect of biomass immobilization and reduced graphene oxide on the microbial community changes and nitrogen removal at low temperatures", *Sci. Rep* 11(1), pp. 1-12.
15. Belmonte M., Hsieh C.-F., Campos J. L., Guerrero L., Méndez R., Mosquera-Corral A., Vidal G. (2017), "Effect of free ammonia, free nitrous



- acid, and alkalinity on the partial nitrification of pretreated pig slurry, using an alternating oxic/anoxic SBR", *Biomed Res. Int.* 2017.
16. Bortone G. (2009), "Integrated anaerobic/aerobic biological treatment for intensive swine production", *Bioresour. Technol.* 100(22), pp. 5424-5430.
  17. Bouabidi Z. B., El-Naas M. H., Zhang Z. (2019), "Immobilization of microbial cells for the biotreatment of wastewater: a review", *Environ. Chem. Lett.* 17(1), pp. 241-257.
  18. Capodici M., Corsino S. F., Di Trapani D., Viviani G. (2019), "Achievement of partial nitrification under different carbon-to-nitrogen ratio and ammonia loading rate for the co-treatment of landfill leachate with municipal wastewater", *Biochem. Eng. J.* 149, pp. 107229.
  19. Chen X., Wang X., Chen X., Zhong Z., Chen Z., Chen J., Jiang Y. (2019), "Salt inhibition on partial nitrification performance of ammonium-rich saline wastewater in the zeolite biological aerated filter", *Bioresour. Technol.* 280, pp. 287-294.
  20. Chen Z., Wang X., Yang Y., Mirino Jr M. W., Yuan Y. (2016), "Partial nitrification and denitrification of mature landfill leachate using a pilot-scale continuous activated sludge process at low dissolved oxygen", *Bioresour. Technol.* 218, pp. 580-588.
  21. Cheng-an T., Hao Z., Fang W., Hui Z., Xiaorong Z., Jianfang W. (2017), "Mechanical properties of graphene oxide/polyvinyl alcohol composite film", *Polym. Polym. Compos.* 25(1), pp. 11-16.
  22. Chi L., Ye X., Li J., Li Z., Jiang Z., Zhang Z. (2017), "Partial Nitrification to Nitrite using Activated Sludge Entrapped in Polymerized Gel: Continuous and Batch Operation in an Airlifting Reactor", *Recent adv. petrochem. sci.* 4(1), pp. 1-8.

23. Choi D., To T. P., Yun W., Ju D., Kim K., Jung J. (2022), "Effect of nitrogen loading rate and alkalinity on partial nitrification in a continuous stirred tank reactor", *Environ. Eng. Res.* 27(1), pp. 178-182.
24. Choi M., Chaudhary R., Lee M., Kim J., Cho K., Chung Y.-C., Bae H., Park J. (2020), "Enhanced selective enrichment of partial nitrification and anammox bacteria in a novel two-stage continuous flow system using flat-type poly (vinylalcohol) cryogel films", *Bioresour. Technol.* 300, pp. 122546.
25. Chung J., Shim H., Park S.-J., Kim S.-J., Bae W. (2006), "Optimization of free ammonia concentration for nitrite accumulation in shortcut biological nitrogen removal process", *Bioprocess Biosyst. Eng.* 28(4), pp. 275-282.
26. Ding F., Liang D., Wu Y., Li D., Bian W., Li J. (2020), "Effect of C/N on partial nitrification in an MBBR at low temperature", *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6(12), pp. 3391-3399.
27. Dinh N. X., Pham T. N., Huy T. Q., Tuan P. A., Khue V. Q., Van Quy N., Lam V. D., Le A.-T. (2021), "Ultrasensitive determination of chloramphenicol in pork and chicken meat samples using a portable electrochemical sensor: effects of 2D nanomaterials on the sensing performance and stability", *New Journal of Chemistry* 45(17), pp. 7622-7636.
28. Dong Y., Zhang Y., Tu B. (2017), "Immobilization of ammonia-oxidizing bacteria by polyvinyl alcohol and sodium alginate", *Braz. J. Microbiol.* 48, pp. 515-521.
29. Environmental F. W., Association A. (2005), *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association (APHA), Washington DC, USA.
30. Estrada-Vázquez C., Salinas-Pacheco A., Peralta-Reyes E., Poggi-Varaldo H. M., Regalado-Méndez A. (2019), "Parametric optimization of domestic

- wastewater treatment in an activated sludge sequencing batch reactor using response surface methodology", *J. Environ. Sci. Health A Tox.* 54(12), pp. 1197-1205.
31. Fan J., Shi Z., Lian M., Li H., Yin J. (2013), "Mechanically strong graphene oxide/sodium alginate/polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity", *J. Mater. Chem. A.* 1(25), pp. 7433-7443.
  32. Gabarró J., Ganigué R., Gich F., Rusalleda M., Balaguer M., Colprim J. (2012), "Effect of temperature on AOB activity of a partial nitrification SBR treating landfill leachate with extremely high nitrogen concentration", *Bioresour. Technol.* 126, pp. 283-289.
  33. Ganigué R., López H., Balaguer M., Colprim J. (2007), "Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates", *Water Res.* 41(15), pp. 3317-3326.
  34. Ganigué R., López H., Rusalleda M., Balaguer M. D., Colprim J. (2008), "Operational strategy for a partial nitrification–sequencing batch reactor treating urban landfill leachate to achieve a stable influent for an anammox reactor", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83(3), pp. 365-371.
  35. Gao Q., Li S.-W., Xie Y.-J., Zheng M.-X., Wei J., Luo Z.-J., Zhou X.-T., Liu Z.-G., Li Y., Wu Z.-R. (2022), "Rapid cultivation of anammox sludge based on Ca-alginate cell beads", *Water Science and Technology* 85(10), pp. 2899-2911.
  36. Hellinga C., Van Loosdrecht M., Heijnen J. (1999), "Model based design of a novel process for nitrogen removal from concentrated flows", *Math Comput. Model Dyn. Syst.* 5(4), pp. 351-371.
  37. Huang H., He L., Zhang Z., Lei Z., Liu R., Zheng W. (2019), "Enhanced biogasification from ammonia-rich swine manure pretreated by ammonia

- fermentation and air stripping", *Int. Biodeterior. Biodegradation* 140, pp. 84-89.
38. Hwang B.-H., Hwang K.-Y., Choi E.-S., Choi D.-K., Jung J.-Y. (2000), "Enhanced nitrite build-up in proportion to increasing alkalinity/NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ratio of influent in biofilm reactor", *Biotechnol. Lett.* 22(16), pp. 1287-1290.
  39. Isaka K., Kimura Y., Matsuura M., Osaka T., Tsuneda S. (2017), "First full-scale nitrification-anammox plant using gel entrapment technology for ammonia plant effluent", *Biochem. Eng. J.* 122, pp. 115-122.
  40. Jeong D., Cho K., Lee C.-H., Lee S., Bae H. (2016), "Integration of forward osmosis process and a continuous airlift nitrifying bioreactor containing PVA/alginate-immobilized cells", *Chem. Eng. J.* 306, pp. 1212-1222.
  41. Kadimpati K. K., Mondithoka K. P., Bheemaraju S., Challa V. R. M. (2013), "Entrapment of marine microalga, *Isochrysis galbana*, for biosorption of Cr (III) from aqueous solution: isotherms and spectroscopic characterization", *Appl. Water Sci.* 3(1), pp. 85-92.
  42. Kinidi L., Tan I. A. W., Wahab A., Binti N., Tamrin K. F. B., Hipolito C. N., Salleh S. F. (2018), "Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment", *Int. J. Chem. Eng.* 2018.
  43. Landreau M., Byson S. J., You H., Stahl D. A., Winkler M. K. (2020), "Effective nitrogen removal from ammonium-depleted wastewater by partial nitrification and anammox immobilized in granular and thin layer gel carriers", *Water Res.* 183, pp. 116078.
  44. Le L.-T., Lee S., Bui X.-T., Jahng D. (2020), "Suppression of nitrite-oxidizing bacteria under the combined conditions of high free ammonia and low dissolved oxygen concentrations for mainstream partial nitrification", *Environ. Technol. Innov.* 20, pp. 101135.

45. Le T. T. H., Fettig J., Meon G. (2019), "Kinetics and simulation of nitrification at various pH values of a polluted river in the tropics", *Ecohydrol. Hydrobiol.* 19(1), pp. 54-65.
46. Li J., Ma J., Chen S., Huang Y., He J. (2018), "Adsorption of lysozyme by alginate/graphene oxide composite beads with enhanced stability and mechanical property", *Mater. Sci. Eng: C* 89, pp. 25-32.
47. Li S., Chen Y.-P., Li C., Guo J.-S., Fang F., Gao X. (2012), "Influence of free ammonia on completely autotrophic nitrogen removal over nitrite (CANON) process", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 167(4), pp. 694-704.
48. Li X. Y., Yang S. F. (2007), "Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge", *Water Res.* 41(5), pp. 1022-1030.
49. Li Z. R., Zhang Z., Zhang Z. J. (2011), "Inhibition of nitrification of ammonia-rich wastewater in immobilized nitrifiers system", *Adv. Mat. Res.* 183, pp. 197-200.
50. Liu C., Yu D., Wang Y., Chen G., Tang P., Huang S. (2020), "A novel control strategy for the partial nitrification and anammox process (PN/A) of immobilized particles: Using salinity as a factor", *Bioresour. Technol.* 302, pp. 122864.
51. Liu X., Kim M., Nakhla G. (2017), "Operational conditions for successful partial nitrification in a sequencing batch reactor (SBR) based on process kinetics", *Environmental technology* 38(6), pp. 694-704.
52. Ma Y., Peng Y., Wang S., Yuan Z., Wang X. (2009), "Achieving nitrogen removal via nitrite in a pilot-scale continuous pre-denitrification plant", *Water Res.* 43(3), pp. 563-572.

53. Magdum S., Minde G., Kalyanraman V. (2013), "Rapid determination of indirect cod and polyvinyl alcohol from textile desizing wastewater", *Pollut. Res.* 32(3), pp. 515-519.
54. Mansur H. S., Sadahira C. M., Souza A. N., Mansur A. A. (2008), "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde", *Mater. Sci. Eng: C.* 28(4), pp. 539-548.
55. Miao Y., Peng Y., Zhang L., Li B., Li X., Wu L., Wang S. (2018), "Partial nitrification-anammox (PNA) treating sewage with intermittent aeration mode: effect of influent C/N ratios", *Chem. Eng. J.* 334, pp. 664-672.
56. Minh N. T., Choi M., Park N., Bae H., Minh N. T., Choi M., Park N., Bae H. (2020), "Critical design factors for polyvinyl alcohol hydrogel entrapping ammonia-oxidizing bacteria: biomass loading, distribution of dissolved oxygen, and bacterial liability", *Environ. Eng. Res.* 26(2).
57. Mirzaie Z., Reisi-Vanani A., Barati M. (2019), "Polyvinyl alcohol-sodium alginate blend, composited with 3D-graphene oxide as a controlled release system for curcumin", *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.* 50, pp. 380-387.
58. Morimune S., Nishino T., Goto T. (2012), "Poly (vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process", *Polym. J.* 44(10), pp. 1056-1063.
59. Mosquera-Corral A., Gonzalez F., Campos J., Méndez R. (2005), "Partial nitrification in a SHARON reactor in the presence of salts and organic carbon compounds", *Process Biochem.* 40(9), pp. 3109-3118.
60. Mousavi S. A., Ibrahim S. (2016), "Application of response surface methodology (RSM) for analyzing and modeling of nitrification process

- using sequencing batch reactors", *Desalination Water Treat.* 57(13), pp. 5730-5739.
61. Naseer R., Abualhail S., Xiwu L. (2013), "Biological nutrient removal with limited organic matter using a novel anaerobic–anoxic/oxic multi-phased activated sludge process", *Saudi J. Biol. Sci.* 20(1), pp. 11-21.
  62. Nešović K., Janković A., Perić-Grujić A., Vukašinović-Sekulić M., Radetić T., Živković L., Park S.-J., Rhee K. Y., Mišković-Stanković V. (2019), "Kinetic models of swelling and thermal stability of silver/poly (vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels", *J Ind Eng Chem* 77, pp. 83-96.
  63. Peng Y., Zhu G. (2006), "Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 73(1), pp. 15-26.
  64. Pham V. D., Leu T. B. (2014), "Immobilized bacteria by using PVA (polyvinyl alcohol) crosslinked with sodium sulfate", *International Journal of Science and Engineering* 7(1), pp. 41-47.
  65. PHE Centre for Radiation C. a. E. H. (2015), *Ammonia: Toxicological overview*, England.
  66. Puyol D., Carvajal-Arroyo J., Sierra-Alvarez R., Field J. A. (2014), "Nitrite (not free nitrous acid) is the main inhibitor of the anammox process at common pH conditions", *Biotechnol. Lett.* 36(3), pp. 547-551.
  67. Rodriguez-Sanchez A., Gonzalez-Martinez A., Martinez-Toledo M. V., Garcia-Ruiz M. J., Osorio F., Gonzalez-Lopez J. (2014), "The effect of influent characteristics and operational conditions over the performance and microbial community structure of partial nitrification reactors", *Water* 6(7), pp. 1905-1924.

68. Ruiz O. N., Fernando K. S., Wang B., Brown N. A., Luo P. G., McNamara N. D., Vangsness M., Sun Y.-P., Bunker C. E. (2011), "Graphene oxide: a nonspecific enhancer of cellular growth", *ACS nano* 5(10), pp. 8100-8107.
69. Sancho I., Licon E., Valderrama C., de Arespacochaga N., López-Palau S., Cortina J. (2017), "Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors", *Science of the total environment* 584, pp. 244-251.
70. Sha Y., Liu J., Yu J., Xu S., Yan W., Li Z., Shahbaz M. (2020), "Effect of graphene oxide on the ammonia removal and bacterial community in a simulated wastewater treatment process", *Int. J. Environ. Eng.* 146(9), pp. 04020097.
71. Soliman M., Eldyasti A. (2016), "Development of partial nitrification as a first step of nitrite shunt process in a Sequential Batch Reactor (SBR) using Ammonium Oxidizing Bacteria (AOB) controlled by mixing regime", *Bioresour. Technol.* 221, pp. 85-95.
72. Soliman M., Eldyasti A. (2018), "Ammonia-Oxidizing Bacteria (AOB): opportunities and applications—a review", *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 17(2), pp. 285-321.
73. Spagni A., Marsili-Libelli S. (2009), "Nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating sanitary landfill leachate", *Bioresour. Technol.* 100(2), pp. 609-614.
74. Sun H., Peng Y., Wang S., Ma J. (2015), "Achieving nitrification at low temperatures using free ammonia inhibition on Nitrobacter and real-time control in an SBR treating landfill leachate", *J. Environ. Sci.* 30, pp. 157-163.



75. Takei T., Ikeda K., Ijima H., Kawakami K. (2011), "Fabrication of poly (vinyl alcohol) hydrogel beads crosslinked using sodium sulfate for microorganism immobilization", *Process Biochem.* 46(2), pp. 566-571.
76. Thayumanavan N., Tambe P., Joshi G., Shukla M. (2014), "Effect of sodium alginate modification of graphene (by 'anion- $\pi$ ' type of interaction) on the mechanical and thermal properties of polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposites", *Compos. Interfaces.* 21(6), pp. 487-506.
77. Thien H. D., Phuoc D. N., Xuan T. B., Soo J. Y. (2019), "Partial nitrification of piggery wastewater as pre-treatment for anammox process using flat sheet membrane bioreactor", *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering* 61(4), pp. 29-34.
78. Torà J. A., Lafuente J., Baeza J. A., Carrera J. (2010), "Combined effect of inorganic carbon limitation and inhibition by free ammonia and free nitrous acid on ammonia oxidizing bacteria", *Bioresour. Technol.* 101(15), pp. 6051-6058.
79. Tuyen N., Ryu J., Kim H., Ahn D. (2020), "Anammox bacteria immobilization using polyvinyl alcohol/sodium alginate crosslinked with sodium sulfate", *Int. J. Environ. Eng.* 146(4), pp. 04020020.
80. Tuyen N., Ryu J., Yae J., Kim H., Hong S., Ahn D. (2018), "Nitrogen removal performance of anammox process with PVA-SA gel bead crosslinked with sodium sulfate as a biomass carrier", *J. Ind. Eng. Chem.* 67, pp. 326-332.
81. Vadivelu V. M., Yuan Z., Fux C., Keller J. (2006), "The inhibitory effects of free nitrous acid on the energy generation and growth processes of an enriched Nitrobacter culture", *Environ. Sci. Technol.* 40(14), pp. 4442-4448.
82. Van Hulle S. W., Volcke E. I., Teruel J. L., Donckels B., van Loosdrecht M. C., Vanrolleghem P. A. (2007), "Influence of temperature and pH on the

- kinetics of the Sharon nitrification process", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82(5), pp. 471-480.
83. Von Sperling M. (2007), *Activated sludge and aerobic biofilm reactors*, IWA publishing, London.
  84. Voo W.-P., Ooi C.-W., Islam A., Tey B.-T., Chan E.-S. (2016), "Calcium alginate hydrogel beads with high stiffness and extended dissolution behaviour", *Eur. Polym. J.* 75, pp. 343-353.
  85. Wan C., Sun S., Lee D.-J., Liu X., Wang L., Yang X., Pan X. (2013), "Partial nitrification using aerobic granules in continuous-flow reactor: rapid startup", *Bioresour. Technol.* 142, pp. 517-522.
  86. Wang B., Zhao M., Guo Y., Peng Y., Yuan Y. (2018), "Long-term partial nitrification and microbial characteristics in treating low C/N ratio domestic wastewater", *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 4(6), pp. 820-827.
  87. Wang D., Wang G., Zhang G., Xu X., Yang F. (2013), "Using graphene oxide to enhance the activity of anammox bacteria for nitrogen removal", *Bioresour. Technol.* 131, pp. 527-530.
  88. Wang J., Li L., Liu Y., Li W. (2021), "A review of partial nitrification in biological nitrogen removal processes: from development to application", *Biodegradation* 32(3), pp. 229-249.
  89. Wang J., Yang H., Liu X., Chang J. (2020), "The impact of temperature and dissolved oxygen (DO) on the partial nitrification of immobilized fillers, and application in municipal wastewater", *RSC Adv.* 10(61), pp. 37194-37201.
  90. Wang Q., Duan H., Wei W., Ni B.-J., Laloo A., Yuan Z. (2017), "Achieving stable mainstream nitrogen removal via the nitrite pathway by sludge treatment using free ammonia", *Environ. Sci. Technol.* 51(17), pp. 9800-9807.

91. Wang S., Yang H., Zhang F., Zhou Y., Wang J., Liu Z., Su Y. (2020), "Analysis of rapid culture of high-efficiency nitrifying bacteria and immobilized filler application for the treatment of municipal wastewater", *RSC Adv.* 10(33), pp. 19240-19246.
92. Wang X., Wang S., Xue T., Li B., Dai X., Peng Y. (2015), "Treating low carbon/nitrogen (C/N) wastewater in simultaneous nitrification-endogenous denitrification and phosphorous removal (SNDPR) systems by strengthening anaerobic intracellular carbon storage", *Water Res.* 77, pp. 191-200.
93. Wang Y., Liu Y., Feng M., Wang L. (2018), "Study of the treatment of domestic sewage using PVA gel beads as a biomass carrier", *J. Water Reuse Desalin.* 8(3), pp. 340-349.
94. Wei D., Du B., Xue X., Dai P., Zhang J. (2014), "Analysis of factors affecting the performance of partial nitrification in a sequencing batch reactor", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 98(4), pp. 1863-1870.
95. Wiesmann U. (1994), "Biological nitrogen removal from wastewater", *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, pp. 113-154.
96. Wijffels R. H. (2001), *Immobilized cells*, Springer Science & Business Media.
97. Woo J.-W., Rob H.-J., Park H.-D., Ji C.-I., Lee Y.-B., Kim S.-B. (2007), "Sphericity optimization of calcium alginate gel beads and the effects of processing conditions on their physical properties", *Food Sci. Biotechnol.* 16(5), pp. 715-721.
98. Wu X., Xie Y., Xue C., Chen K., Yang X., Xu L., Qi J., Zhang D. (2019), "Preparation of PVA-GO composite hydrogel and effect of ionic coordination on its properties", *Mater. Res. Express.* 6(7), pp. 075306.

99. Xin Y., Yu Z., Soomro R. A., Sun N. (2023), "Facile Synthesis of Polyacrylic Acid/Graphene Oxide Composite Hydrogel Electrolyte for High-Performance Flexible Supercapacitors", *Coatings* 13(2), pp. 382.
100. Yan J., Hu Y. (2009), "Partial nitrification to nitrite for treating ammonium-rich organic wastewater by immobilized biomass system", *Bioresour. Technol.* 100(8), pp. 2341-2347.
101. Yan J., Jetten M., Rang J., Hu Y. (2010), "Comparison of the effects of different salts on aerobic ammonia oxidizers for treating ammonium-rich organic wastewater by free and sodium alginate immobilized biomass system", *Chemosphere* 81(5), pp. 669-673.
102. Yan L., Liu S., Liu Q., Zhang M., Liu Y., Wen Y., Chen Z., Zhang Y., Yang Q. (2019), "Improved performance of simultaneous nitrification and denitrification via nitrite in an oxygen-limited SBR by alternating the DO", *Bioresour. Technol.* 275, pp. 153-162.
103. Yao J., Mei Y., Xia G., Lu Y., Xu D., Sun N., Wang J., Chen J. (2019), "Process optimization of electrochemical oxidation of ammonia to nitrogen for actual dyeing wastewater treatment", *International Journal of Environmental Research and Public Health* 16(16), pp. 2931.
104. Ye L., Peng C.-y., Tang B., Wang S.-y., Zhao K.-f., Peng Y.-z. (2009), "Determination effect of influent salinity and inhibition time on partial nitrification in a sequencing batch reactor treating saline sewage", *Desalination* 246(1-3), pp. 556-566.
105. Yi X., Sun F., Han Z., Han F., He J., Ou M., Gu J., Xu X. (2018), "Graphene oxide encapsulated polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel microspheres for Cu (II) and U (VI) removal", *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 158, pp. 309-318.

106. Yu M., Tian Y. (2020), "Optimization for Nitrogen Removal in Anoxic/Oxic-Membrane Bioreactor by Response Surface Methodology [J]", *J. Harbin Inst. Technol. (New Ser.)* 27(5), pp. 29-37.
107. Yuan Y., Zhou Z., Jiang J., Wang K., Yu S., Qiang J., Ming Q., An Y., Ye J., Wu D. (2021), "Partial nitrification performance and microbial community evolution in the membrane bioreactor for saline stream treatment", *Bioresour. Technol.* 320, pp. 124419.
108. Zafarzadeh A., Bina B., Nikaeen M., Movahedian A. H., Haji K. M. (2011), "Effect of dissolved oxygen and chemical oxygen demand to nitrogen ratios on the partial nitrification/denitrification process in moving bed biofilm reactors", *Iran. J. Biotechnol.* 9(3), pp. 197-205.
109. Zhang L.-S., Wu W.-z., Wang J.-l. (2007), "Immobilization of activated sludge using improved polyvinyl alcohol (PVA) gel", *J. Environ. Sci.* 19(11), pp. 1293-1297.
110. Zhang L., Wang Z., Xu C., Li Y., Gao J., Wang W., Liu Y. (2011), "High strength graphene oxide/polyvinyl alcohol composite hydrogels", *J. Mater. Chem. A.* 21(28), pp. 10399-10406.
111. Zhang L., Zhang S., Han X., Gan Y., Wu C., Peng Y. (2012), "Evaluating the effects of nitrogen loading rate and substrate inhibitions on partial nitrification with FISH analysis", *Water Sci. Technol.* 65(3), pp. 513-518.
112. Zhang S., Wang H., Liu J., Bao C. (2020), "Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water", *Mater. Lett.* 261, pp. 127098.
113. Zhang X., You S., Ma L., Chen C., Li C. (2015), "The application of immobilized microorganism technology in wastewater treatment", *2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology*, pp. 103-106.

114. Zhou G., Wang Z., Li W., Yao Q., Zhang D. (2015), "Graphene-oxide modified polyvinyl-alcohol as microbial carrier to improve high salt wastewater treatment", *Mater. Lett.* 156, pp. 205-208.
115. Zhou N., Zhao Z., Wang H., Chen X., Wang M., He S., Liu W., Zheng M. (2019), "The effects of graphene oxide on nitrification and N<sub>2</sub>O emission: dose and exposure time dependent", *Environ. Pollut.* 252, pp. 960-966.
116. Zhou X., Liu X., Huang S., Cui B., Liu Z., Yang Q. (2018), "Total inorganic nitrogen removal during the partial/complete nitrification for treating domestic wastewater: Removal pathways and main influencing factors", *Bioresour. Technol.* 256, pp. 285-294.
117. Zhou Z., Qi M., Wang H. (2020), "Achieving partial nitrification via intermittent aeration in SBR and short-term effects of different C/N ratios on reactor performance and microbial community structure", *Water* 12(12), pp. 3485.
118. Zhuang Y., Kong Y., Han K., Hao H., Shi B. (2017), "A physically cross-linked self-healable double-network polymer hydrogel as a framework for nanomaterial", *New. J. Chem.* 41(24), pp. 15127-15135.
119. Hou B., Han H., Jia S., Zhuang H., Zhao Q., Xu P. (2014), "Effect of alkalinity on nitrite accumulation in treatment of coal chemical industry wastewater using moving bed biofilm reactor", *J. Environ. Sci.* 26(5), pp. 1014-1022.
120. Liao Y., Li S., Zhu X., Dang Z., Tang S., Ji G. (2021), "The promotion and inhibition effect of graphene oxide on the process of microbial denitrification at low temperature", *Bioresour. Technology* 340, pp. 125636.