

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

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2023

Công trình được hoàn thành tại:

Trường Đại học Khoa học tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. PGS.TS. Đỗ Quang Trung

2. TS. Trần Hùng Thuận

Phản biện: GS.TS. Trịnh Văn Tuyên

Viện Công nghệ Môi trường - Viện HLKH&CNVN

Phản biện: PGS.TS. Lê Minh Cầm

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Phản biện: PGS.TS. Đoàn Thị Thái Yên

Trường Hóa và Khoa học sự sống - ĐHBKHN

Luận án đã được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên vào hồi 14 giờ 00 ngày 24 tháng 08 năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam

- Trung tâm Thư viện và Tri thức số, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Amoni là một trong những chất ô nhiễm phổ biến trong các dòng thải với nguồn gốc phát sinh cũng rất đa dạng từ nước thải công nghiệp, nông nghiệp tới nước thải sinh hoạt. Tuy nhiên, hầu hết các hệ thống xử lý sinh học hiện nay đang gặp phải vấn đề đối với hiệu quả xử lý tổng nitơ do một số loại nước thải có nồng độ amoni (NH_4^+) cao và hàm lượng chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học thấp dẫn. Khả năng duy trì sinh khối các vi sinh vật quan trọng tham gia quá trình xử lý amoni của các công nghệ cũng thấp. Ngoài ra, do các quy trình công nghệ trên bị hạn chế khi không ngăn được sự rửa trôi của các vi khuẩn tự dưỡng (sinh trưởng chậm) là nguồn vi sinh cơ bản cho quá trình chuyển hóa $\text{NH}_4^+\text{-N}$ như nhóm vi sinh vật oxy hóa amoni thành nitrit (AOB) và oxy hóa nitrit thành nitrat (NOB). Vì vậy, hầu hết các công nghệ sinh học thông thường chỉ phù hợp trong xử lý nước thải chứa amoni ở nồng độ thấp.

Quá trình nitrat hóa bán phần (PN) gần đây đã được quan tâm do phù hợp để xử lý nước thải có nồng độ amoni cao có tỷ lệ cacbon/nitơ (C/N) thấp. Công nghệ này còn giúp giảm được 25% năng lượng cần cho quá trình sục khí, 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.

Công nghệ sử dụng sinh khối dạng hạt được chế tạo trên cơ sở vật liệu polyvinyl alcohol/sodium alginate cũng được chú ý nhờ có một số ưu điểm nổi bật so với các quá trình sinh trưởng lơ lửng như: i) hạn chế được sự rửa trôi của sinh khối vi sinh vật tham gia xử lý; ii) vi sinh vật được bảo vệ khỏi các yếu tố bất lợi từ môi trường nước thải như pH, nhiệt độ, các chất gây ngộ độc tế bào, iii)

có thể tái sử dụng và tương đối dễ dàng tách các pha lỏng rắn, ... từ đó duy trì được tính ổn định của quá trình xử lý. Gần đây, phương thức bổ sung các vật liệu nano như graphen oxit vào hỗn hợp chế tạo sinh khối dạng hạt được quan tâm nghiên cứu nhằm tăng cường độ bền và tính ổn định cho sinh khối dạng hạt.

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.

2. Mục tiêu của Luận án

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.

3. 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 tói 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 PN dựa trên việc kiểm soát linh hoạt DO, nhiệt độ của bể xử lý kết hợp với điều chỉnh nồng độ amoni, độ kiềm của nước thải. Đồng thời, đã 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.

- Đã chế tạo được sinh khối hoạt tính dạng từ hỗn hợp polyvinyl

alcohol/natri alginate/graphen oxit (PVA/SA/GO), đánh giá được chất chắt hóa lý của sinh khối và hoạt động của vi sinh vật được cố định trong sinh khối. Sinh khối dạng hạt có hàm lượng GO 100 mg/L đạt độ bền cơ học tốt nhất, và thúc đẩy sự phát triển của vi sinh vật được cố định.

Chương 1: TỔNG QUAN

1.1 QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN

Quá trình xử lý sinh học phổ biến nhất được ứng dụng để xử lý nitơ cũng như amoni trong nước thải đó là kết hợp quá trình nitrat hóa và khử nitrat hóa. Việc ứng dụng kết hợp hai quá trình xử lý này cũng có một số nhược điểm nhất định bao gồm: (1) một số chủng vi khuẩn tham gia quá trình có tốc độ sinh trưởng chậm, (2) nhu cầu oxy của AOB và vì vậy chi phí vận hành chủ yếu là chi phí năng lượng để sục khí, (3) tùy thuộc vào cách bố trí hệ thống có thể phải cần bổ sung nguồn carbon. Và để khắc phục được những vấn đề này thì quá trình nitrat hóa bán phần đã được quan tâm. Trong đó quá trình oxy hóa amoni chỉ dừng lại ở sản phẩm là nitrit và nitrit có thể được khử trực tiếp bởi các vi sinh vật tham gia quá trình khử nitrat hóa. Nhờ vậy, quá trình PN có thể giúp giảm được 60% chi phí năng lượng cho sục khí, giảm 20% lượng CO₂ sinh ra, giảm nhu cầu bổ sung carbon hữu cơ cho quá trình khử nitrat hóa.

Để quá trình nitrat hóa bán phần có thể diễn ra, quan trọng nhất đó là cần phải ngăn được bước oxy hóa nitrit thành nitrat, cũng chính là ức chế các vi sinh vật NOB, nhưng đồng thời không gây ảnh hưởng tới sự sinh trưởng phát triển của các vi sinh vật AOB. Một số thông số vận hành chính ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình cần được kiểm soát tốt bao gồm: pH, nhiệt độ, nồng độ oxy hóa tan (DO), độ kiềm, nồng

độ amoni tự do (NH_3 hoặc FA), nồng độ acid nitrit tự do (HNO_2 hoặc FNA), thời gian lưu thủy lực (HRT).

1.2. SINH KHỐI DẠNG HẠT TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

So với công nghệ vi sinh phát triển lơ lửng, sinh khối dạng hạt có những ưu điểm sau đây khi ứng dụng trong công nghệ môi trường:

- 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.
- Lượng bùn mới sinh ra thấp giảm chi phí và hóa chất cho xử lý bùn.
- 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.
- Các vi sinh vật 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, các vi sinh vật cạnh tranh.

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 thấp. 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 độ bền cơ học của hạt gel. Trong đó, graphen là một vật liệu tiềm năng để làm chất độn do tỉ trọng thấp và tính chất cơ học tốt, tương thích sinh học, ít độc hoặc không độc đối với một số loài vi khuẩn nhất định.

1.3. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ NITRAT HÓA BÁN PHẦN KẾT HỢP VỚI SINH KHỐI DẠNG HẠT

Quá trình nitrat hóa bán phần 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. 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 nitrat hóa bán phần 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 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

Chương 2: VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG

Đối tượng nghiên cứu của Luận án bao gồm amoni trong môi trường nước thải, quá trình PN và sinh khối dạng hạt chế tạo từ PVA/SA/GO.

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: glucozo; NH_4Cl ; NaHCO_3 (99,5%)

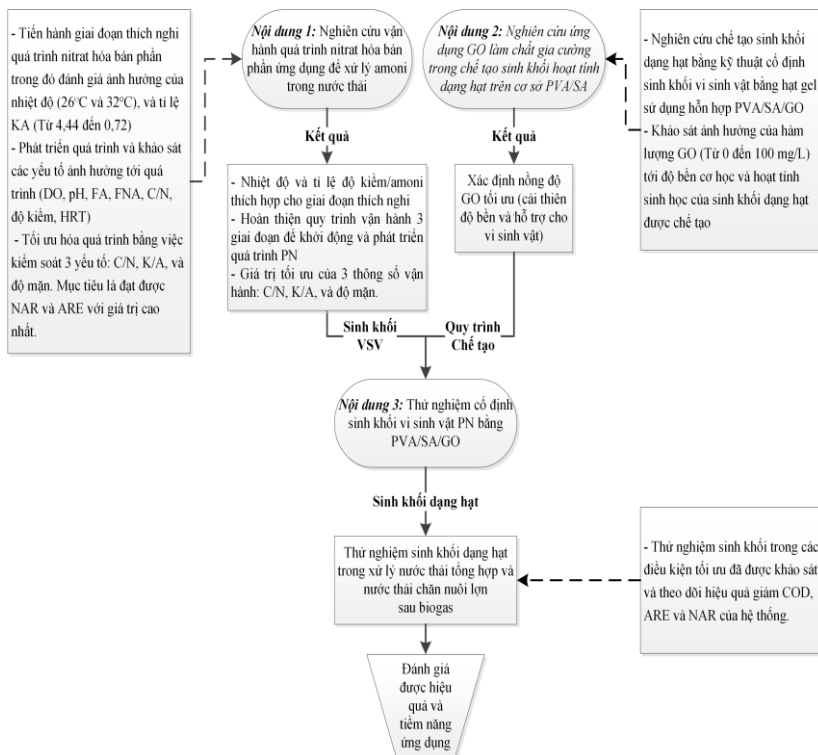
Các hóa chất sử dụng cho quá trình chế tạo hạt gel cố định sinh khối vi sinh vật bao gồm: Polyvinyl alcohol (Kuraray Co.,Ltd Ấn Độ, 98%-100%). Natri alginate (Shanghai Zhanyun Chemical Co., Ltd), boric axit, natri sulfat, và canxi clorua (Sigma-Aldrich).

2.2.2. Thiết bị thí nghiệm chính

Máy đo quang phổ UV-Vis đa chỉ tiêu DR6000-Hach, máy đo DO YSI5000-230V Daihan, 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 Các bước nghiên cứu chính của luận án

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

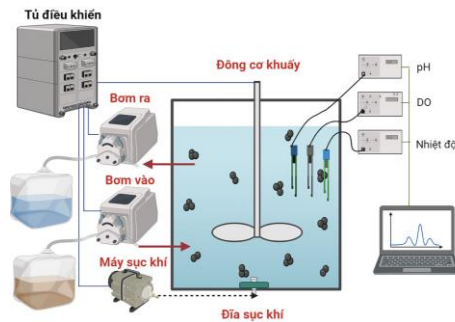
2.3.2.1. Bùn hoạt tính

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. 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 thí nghiệm. NH_4Cl , glucose, 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 nước thải cũng được bổ sung một số chất dinh dưỡng và vi lượng.

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



Hình 2.2 Bể xử lý sinh học quy mô phòng thí nghiệm

Bể xử lý quy mô phòng thí nghiệm được thiết kế với dung tích làm việc 5L. 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, một

thiết bị điều chỉnh nhiệt độ của bể và các thiết bị theo dõi nồng độ oxy hòa tan (DO), pH, nhiệt độ cũng được trang bị trong bể. Bể được vận hành ở dạng bể xử lý theo mẻ (SBR).

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). 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/amoni tới giai đoạn thích nghi của quá trình nitrat hóa bán phần.

a. Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ

2 hệ bể xử lý được vận hành song song ở điều kiện 32°C và điều kiện không kiểm soát nhiệt độ (trung bình 26°C±1,5). Nước thải sau xử lý ở 2 bể được thu thập và phân tích các chỉ tiêu NH₄⁺-N, NO₃⁻-N, NO₂⁻-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

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

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.

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. 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.

Bảng 2.1 Thông số vận hành chi tiết cho thí nghiệm vận hành quá trình PN

Giai đoạn	HRT (giờ)	DO (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N (đầu vào) (mg/L)	Độ kiềm (mgCaCO ₃ /L)	NLR (kgN/m ³ /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.*

Luận án đã tiến hành tối ưu hóa quá trình PN với 3 biến độc lập là C/N, 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.

Lượng sinh khối này sẽ được sử dụng trong 6 bể xử lý tương tự nhau được vận hành đồng thời tương ứng với các thông số vận hành theo kế hoạch thực nghiệm gồm 17 thí nghiệm.

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

Hạt gel được chế tạo trực tiếp tại phòng thí nghiệm bằng phương pháp boric axit. Một dung dịch polyme gồm 13% PVA và 2% SA pha trong nước 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 và được trộn với bùn hoạt tính. Hỗn hợp đồng nhất được nhỏ giọt vào dung dịch B(OH)₃ và CaCl₂ 2% 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 nhẹ nhàng 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.

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

Các thể tích khác nhau của GO đã được sử dụng để thu các hỗn hợp gel 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 chỉ tiêu được sử dụng để khảo sát và đánh giá tính chất hóa lý của sinh khối dạng hạt bao gồm: hình thái hạt gel (SF), tỉ lệ trương nở (SR), độ bền cơ học, độ bền nén, FTIR, SEM, và BET.

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 đánh giá thông qua tốc độ hấp thu oxy - oxygen uptake rate (OUR), và hiệu quả giảm COD và amoni trong bể xử lý sinh học. 6 bể xử lý dung tích 5L đã được sử dụng trong 15 ngày.

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. Thông số chính của nước thải bao gồm: COD

973±211 mg/L, NH₄⁺-N 379,59±65,66 mg/L, và độ kiềm 2768±580 mgCaCO₃/L.

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.

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

Độ tròn của hạt gel

Tính toán độ tròn của hạt (sphericity factor (SF)) theo công thức (1).

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

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

Tỷ lệ trương nở

Tỷ lệ trương nở (Swelling ratio-SR) của hạt sẽ được tính theo phương trình sau [78]:

$$SR = \frac{V_t - V_0}{V_0} 100\% \quad [2]$$

Trong đó V_0 và V_t là thể tích hạt vào ngày đầu tiên ngâm nước và ngày cuối cùng của được ngâm.

Độ bền cơ học

Một cốc 500 ml, chứa 100 hạt sinh khối và 100 ml nước cất sẽ được khuấy ở tốc độ 1000 vòng/phút trong thời gian 10 phút. 2 ml dung dịch sau khi khuấy sẽ được thu thập để phân tích COD theo phương

pháp tiêu chuẩn làm cơ sở để đánh giá độ bền của sinh khối dạng hạt.

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). 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. Hình thái bề mặt và hình ảnh mặt cắt của hạt gel được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét TM-4000 (SEM) ở 15kV. Các nhóm chức năng của PVA tinh khiết, SA tinh khiết và hỗn hợp PVA/SA/GO được xác nhận bằng máy quang phổ hồng ngoại biến đổi FTIR. 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).

Tốc độ hấp thu oxy - oxygen uptake rate (OUR) Sự biến thiên của DO được theo dõi liên tục theo thời gian thực và được biểu diễn dưới dạng đường cong DO-t.

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

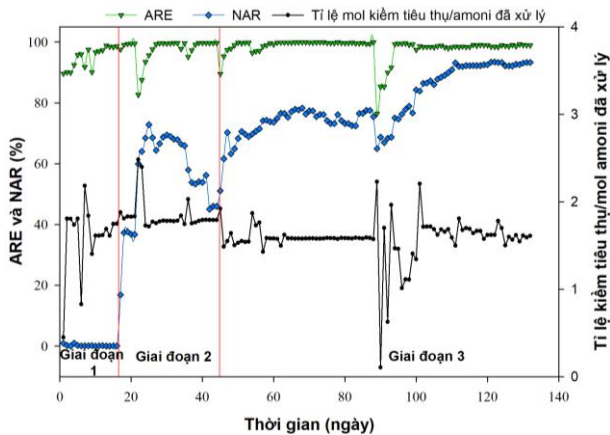
3.1. HOÀN THIỆN QUY TRÌNH VẬN HÀNH QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA BÁN PHẦN

3.1.1. Các thông số vận hành ảnh hưởng tới giai đoạn thích nghi của quá trình PN

Ở nồng độ amoni từ 50-150 mgN/L, nhiệt độ 32°C giúp cho vi sinh vật AOB phát triển ổn định hơn so với nhiệt độ trung bình 26°C. Ở giá trị amoni trên 200 mgN/L, nhiệt độ vận hành càng cao càng hạn chế quá trình PN. Trong khi đó, 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.

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

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 nhiệt độ, DO, tỉ lệ K/A và HRT. Tỉ lệ NAR cao nhất đạt được là 93,27%.



Hình 3.12 Kết quả theo dõi tỉ lệ tiêu thụ kiểm và hiệu suất xử lý amoni

3.1.3. Tối ưu hóa thông số vận hành cho quá trình PN

Dựa trên kết quả thí nghiệm với ma trận thực nghiệm đã thiết kế thì mối liên hệ giữa 3 yếu tố (C/N, độ mặn, K/A) với hàm mục tiêu là ARE và NAR đã được xây dựng bởi mô hình hồi quy bậc 2 như sau:

$$\text{ARE} = -16,63699 + 84,00678 * \text{K/A} + 14,25014 * \text{C/N} + 4,67779 * \text{Độ mặn} - 1,69259 * \text{K/A} * \text{C/N} - 0,724667 * \text{K/A} * \text{Độ mặn} + 0,365926 * \text{C/N} * \text{Độ mặn} - 16,23600 * \text{K/A}^2 - 5,13388 * \text{C/N}^2 - 0,378604 * \text{Độ mặn}^2$$

$$\text{NAR} = -116,77938 + 199,36833 * \text{K/A} + 6,18940 * \text{C/N} - 0,555463 * \text{Độ mặn} - 4,07778 * \text{K/A} * \text{C/N} + 1,09533 * \text{K/A} * \text{Độ mặn} - 0,047901 * \text{C/N} * \text{Độ mặn} - 47,56000 * \text{K/A}^2 + 0,278464 * \text{C/N}^2 - 0,118444 * \text{Độ mặn}^2$$

Điểm tối ưu được lựa chọn từ 2 phương trình này tương ứng với các giá trị vận hành cụ thể như sau: tỉ lệ C/N là 0,84; tỉ lệ K/A là 2; độ mặn là 5,5 g/L. Với các thông số trên, mô hình đã dự báo giá trị ARE và NAR lần lượt đạt 99,931% và 95,452%. Kết quả kiểm chứng các điều kiện vận hành phù hợp với những kết quả được dự đoán bởi RSM, điều này xác minh tính hợp lệ của mô hình.

3.2. CHẾ TẠO SINH KHỐI DẠNG HẠT BẰNG HỖN HỢP GEL POLYVINYL ALCOHOL/NATRI ALGINATE/GRAPHEN OXIT

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

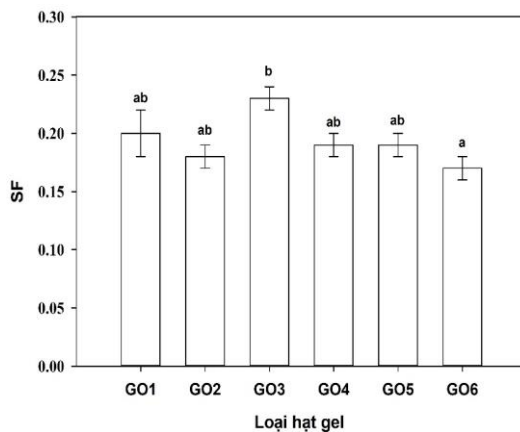
3.2.1.1. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới hình thái của sinh khối.

Không có bằng chứng rõ ràng về ảnh hưởng của hàm lượng GO tới hình dáng của sinh khối dạng hạt được chế tạo.

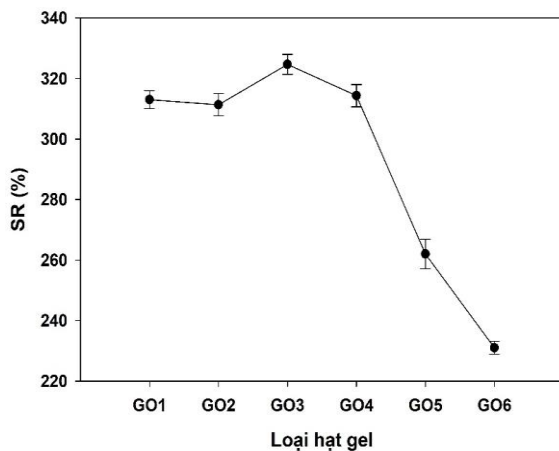
3.2.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới độ trương nở sinh khối dạng hạt

Giá trị SR của hạt GO3 là lớn nhất với giá trị là $324,67 \pm 3,3\%$. 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 thấp nhất tương là $231 \pm 2,16\%$, thấp hơn 1,35 lần so với GO1 ($313 \pm 2,94$). Như vậy, GO có khả năng ảnh hưởng tới độ trương nở của hạt gel trong môi trường nước. Độ

trương nở càng cao, độ bền cơ học của sinh khối trong môi trường nước càng thấp.



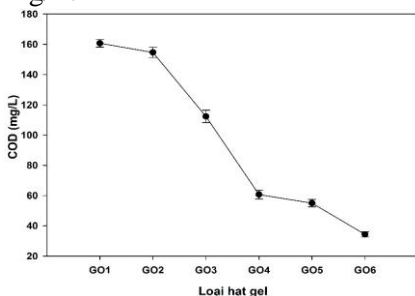
Hình 3.20 SF của các loại sinh khối dạng hạt có hàm lượng GO khác nhau.



Hình 3.22 SR của các loại sinh khối dạng hạt có nồng độ GO khác nhau.

3.2.1.3. Ảnh hưởng của hàm lượng GO đối với độ bền cơ học

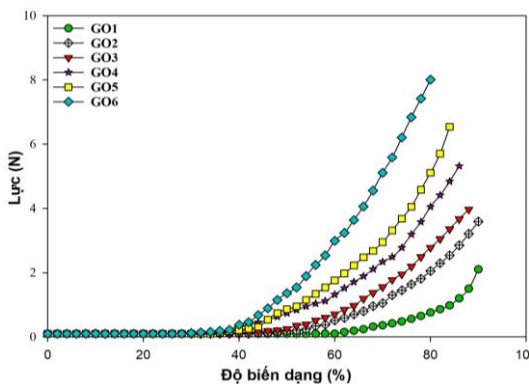
Độ bền cơ học đã tăng khi hàm lượng GO được tăng từ 0 lên 100 mg/L. Độ bền cơ học cao nhất đo được là của sinh khối dạng hạt GO6 tương ứng với giá trị COD thấp nhất đã đo được sau khi khuấy trộn là $34,33 \pm 1,7$ mg/L.



Hình 3.23 Độ bền cơ học của sinh khối dạng hạt ở các nồng độ GO khác nhau

3.2.1.4. Ảnh hưởng của hàm lượng GO tới độ bền nén của hạt gel

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.



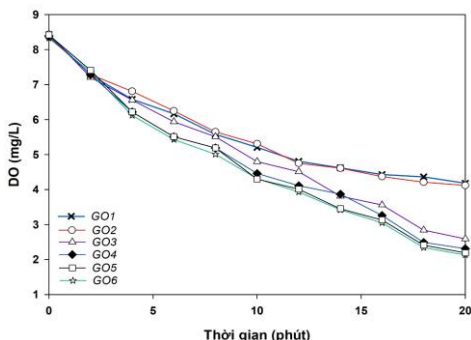
Hình 3.24 Độ bền cơ học của sinh khối dạng hạt ở các nồng độ GO khác nhau

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).

Như vậy, 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. GO cũng có chứa nhiều nhóm -COOH và -OH có thể hình thành các liên kết hydro với các đại phân tử PVA. Chính sự tương tác này đã hạn chế sự hấp thụ nước của sinh khối dạng hạt trong môi trường nước thải 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. 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

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



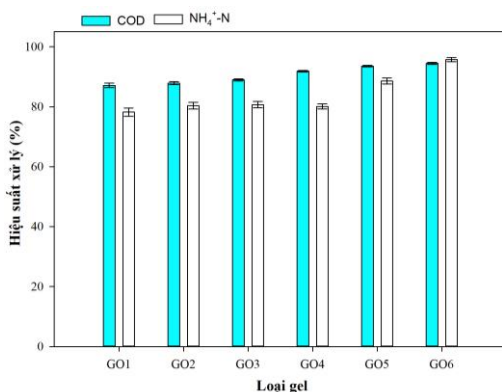
Hình 3.30 Đường cong DO-t của hạt gel từ GO1 đến GO6

Giá trị OUR của sinh khối dạng hạt GO6 cao hơn so với các hạt GO1 cho thấy các vi sinh vật được cố định trong GO6 hoạt động mạnh hơn. Đồng thời, hàm lượng GO 100 mg/L đã không gây ảnh hưởng tới hoạt động của vi sinh vật được cố định.

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

Các bể sử dụng sinh khối dạng hạt GO5 và GO6 lại đạt được hiệu quả xử lý tốt hơn so với các bể còn lại. Hiệu quả làm giảm COD và amoni cao nhất là của hạt GO5 với giá trị là 93,55% và 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. 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



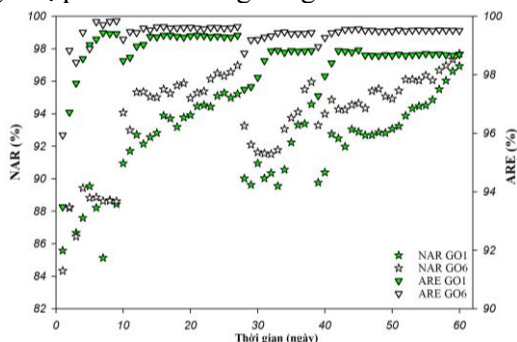
Hình 3.31 Hiệu quả xử lý của sinh khối dạng hạt từ GO1 đến GO6

Như vậy, hàm lượng GO 100 mg/L của sinh khối dạng hạt GO6 được lựa chọn là nồng độ phù hợp nhất. Với nồng độ này, sinh khối dạng hạt vừa đạt được độ bền cơ học tốt, vừa hỗ trợ cho sự phát triển của vi sinh vật.

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

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

Ở bể sử dụng sinh khối dạng hạt GO1, giá trị NAR đã tăng từ 85,58% ở ngày thứ nhất lên mức 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. Nhìn chung, 2 bể xử lý đều cho thấy xu thế tăng đều của NAR trong quá trình thí nghiệm cho thấy quá trình PN diễn ra tốt trong thời gian thí nghiệm. Tuy nhiên, hạt gel GO6 cho thấy khả năng duy trì vận hành ổn định hơn so với GO1 nhờ sự ổn định về tính chất của các hạt GO6. Sau 60 ngày, các hạt 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.

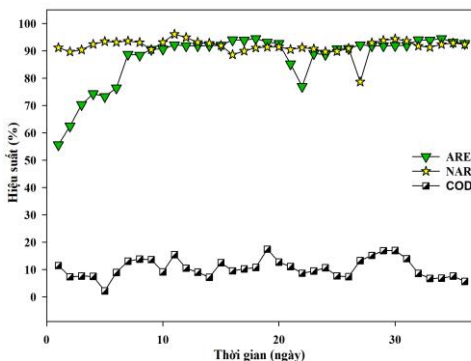


Hình 3.33 Kết quả theo dõi ARE và NAR của bể GO1 và GO6

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

Giá trị ARE của ngày đầu thí nghiệm với mẫu nước thải chăn nuôi lợn sau biogas 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. Với nồng độ amoni đầu vào dao động trong khoảng từ 267,47 mgN/L đến 481,16 mgN/L ở giai đoạn còn lại, giá trị ARE cao nhất đạt được là 94,53% và tỉ lệ NAR đạt được mức cao nhất là 96,08%.

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



Hình 3.38 Kết quả theo dõi ARE và NAR của bể GO1 và GO6

Chương 4: 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

Quá trình PN kết hợp với sinh khối dạng hạt chế tạo bằng PVA/SA/GO có tiềm năng ứng dụng trong nhiều loại nước thải khác có nồng độ amoni cao và tỉ lệ C/N thấp như nước rỉ rác, nước thải giết mổ,.... Vì vậy, các nghiên cứu tiếp theo có thể thử nghiệm, khảo sát việc thích nghi và vận hành quá trình PN trong các đối tượng nước thải trên nhằm nâng cao hiệu quả của quá trình. Đồng thời, có thể mở rộng phạm vi áp dụng của công nghệ, góp phần vào việc bảo vệ môi trường tự nhiên.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ 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), 04020020.
- 2. Nguyễn Văn Tuyền**, 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, 160-169.
- 3. Nguyễn Văn Tuyền**, 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, 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, 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, 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), 220403.