

NGHIÊN CỨU CHUYỂN HÓA AMONI BẰNG QUÁ TRÌNH BÙN HOẠT TÍNH VỚI NITRAT HÓA: THỰC NGHIỆM QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

A RESEARCH ON AMMONIUM TRANSFORMATION BY ACTIVATED SLUDGE PROCESS WITH NITRIFICATION: EXPERIMENT AT LABORATORY SCALE

Phan Thị Kim Thủy*, Trần Văn Quang

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng¹

*Tác giả liên hệ: kimthuybk@gmail.com

(Nhận bài: 05/10/2021; Chấp nhận đăng: 24/12/2021)

Tóm tắt - Bài báo trình bày kết quả thực nghiệm chuyển hóa amoni bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa. Nghiên cứu được thực hiện với mẫu nước thải nhân tạo có tỷ lệ C/N dao động từ 5 đến 10 (theo khối lượng). Nguồn cacbon và nitơ được lấy từ C₆H₁₂O₆ và NH₄Cl. Kết quả thực nghiệm cho thấy: (1) Nước thải có tỷ lệ C/N dao động từ 5 đến 10 có thể áp dụng các quy trình bùn hoạt tính với nitrat hóa để chuyển hóa amoni; (2) Với tải trọng vận hành 0,33 ÷ 0,39 g COD/g MLVSS.ngày ở pH 7 ÷ 8 và nhiệt độ 29,8 ÷ 31,3°C các kết quả có được: Tốc độ chuyển hóa amoni đạt 4,91 ÷ 5,85 mg N/L.h, tốc độ tạo thành nitrat 4,13 ÷ 5,08 mg N/L.h, tốc độ oxy hóa amoni và tốc độ tạo thành nitrat riêng lần lượt 30,84 ÷ 37,83 mg N/g MLVSS.ngđ (TB 34,35) và 25,97 ÷ 32,57 mg N/g MLVSS.ngđ (TB 30,31).

Từ khóa - Bùn hoạt tính; bể aeroten; nitrat hóa; tốc độ oxy hóa amoni; tỷ lệ C/N.

1. Đặt vấn đề

Trong xử lý nước thải (XLNT), quá trình nitrat hóa được quan tâm xuất phát từ những lo ngại về ảnh hưởng của amoni đối với hệ sinh thái của các lưu vực khi tiếp nhận nước thải sau xử lý. Khi nồng độ amoni trong nước thải sau xử lý vượt quy chuẩn sẽ làm thiếu hụt oxy hòa tan trong nguồn nước, làm chết cá và kéo theo những ảnh hưởng liên quan đến môi trường, con người và hệ sinh thái [1], [2].

Việc loại bỏ các chất dinh dưỡng (N, P) tại các nhà máy xử lý nước thải, đặc biệt là amoni, là một thách thức lớn trong việc thiết kế hệ thống xử lý nước thải vì các ảnh hưởng đến môi trường, sức khỏe cộng đồng khi chất lượng nước sau xử lý không đáp ứng quy chuẩn về hàm lượng các chất dinh dưỡng trước khi đổ ra nguồn tiếp nhận. Các nghiên cứu đã chỉ ra, trong nguồn nước nếu nồng độ nitơ vô cơ cao và hơn 0,05 mg/L có thể kích thích sự phát triển của tảo trong nước bề mặt hoặc amoniac tự do lớn hơn 0,2 mg/L có thể gây độc cấp tính cho một số loài cá [2].

Trong nước thải, nitơ được tìm thấy thường xuyên hơn dưới dạng amoniac (NH₃), ion amoni (NH₄⁺). Việc loại bỏ nitơ trong nước thải được thực hiện bằng các quá trình sinh học bùn hoạt tính liên quan đến xử lý chất hữu cơ với tỷ lệ đảm bảo cho quá trình sinh hóa hiệu quả C:N:P ≈ 100:5:1 (theo khối lượng) và sau đó là đến quá trình nitrat hóa và khử nitrat. Trong quá trình nitrat hóa, ion amoni bị oxy hóa thành nitrit bởi vi khuẩn tự dưỡng oxy hóa amoniac; Tiếp theo, nitrit bị oxy hóa thành nitrat trong quá trình nitrat hóa [1], [3]. Quá trình nitrat hóa trong xử lý nước thải thường được xem xét:

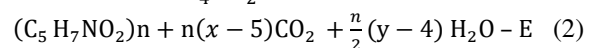
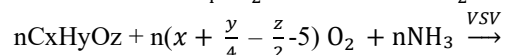
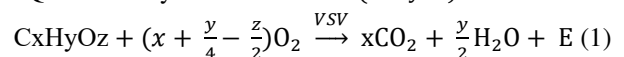
Abstract - The study presents the experimental results of ammonium transformation by activated sludge process with the nitrification one. The study was carried out by using the artificial wastewater samples with C/N ratios from 5 to 10 (by mass). Carbon and nitrogen sources are taken from C₆H₁₂O₆ and NH₄Cl. The experiment results show that: (1) For wastewater with a C/N ratios from 5 to 10, the activated sludge process with nitrification can be applied to convert ammonium; (2) With operation loading in range of 0.33 ÷ 0.39 g COD/g MLVSS.day at pH 7 ÷ 8 and temperature at 29.8 ÷ 31.3°C, the ammonium utilization rate achieved 4.91 ÷ 5.85 mg N/L.h and nitrate production rate are 4.13 ÷ 5.08 mg N/L.h. Ammonium utilization and specific nitrate production rate reached 30.84 ÷ 37.83 mg N/g MLVSS.day (average 34.35) and 25.97 ÷ 32.57 mg N/g MLVSS.day (average 30.31) respectively.

Key words - Activated sludge; aeration tank; nitrification; ammonium utilization rate; C/N ratio.

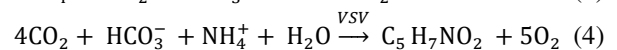
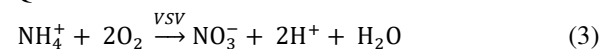
Sau quá trình oxy hóa chất hữu cơ, nếu có dư thừa amoni thì sẽ tiếp tục loại bỏ amoni bằng quá trình nitrat hóa. Quá trình nitrat hóa được thực hiện cùng quá trình oxy hóa chất hữu cơ trong một bể phản ứng sinh học, trong đó pha 1 là pha chuyển hóa chất hữu cơ và pha 2 là pha chỉ có quá trình nitrat hóa. Hoặc quá trình nitrat hóa được thực hiện độc lập với quá trình oxy hóa chất hữu cơ trong hai bể phản ứng sinh học riêng biệt (Quá trình hiếu khí hai bậc nối tiếp nhau: Bậc I để chuyển hóa chất hữu cơ và Bậc II cho Nitrat hóa) [1-3].

Khi quá trình oxy hóa chất hữu cơ (pha 1) hay quá trình nitrat (pha 2) được thực hiện trong một bể phản ứng sinh học, ở mỗi pha đều có 2 quá trình diễn ra đồng thời là quá trình dị hóa (oxy hóa cơ chất) tạo năng lượng cần thiết cho quá trình tổng hợp tế bào và quá trình đồng hóa tổng hợp tế bào sinh vật (vi khuẩn dị dưỡng/ vi khuẩn tự dưỡng). Phương trình tổng quát cho hai quá trình:

Quá trình oxy hóa chất hữu cơ (C_xH_yO_z):



Quá trình nitrat hóa:



Đối với quá trình nitrat hóa, vi sinh vật tham gia vào quá trình này là vi sinh vật tự dưỡng hiếu khí phát triển

¹ The University of Danang - University of Science and Technology (Phan Thị Kim Thủy, Trần Văn Quang)

chậm và tốc độ phát triển của chúng bị ảnh hưởng đáng kể bởi các yếu tố môi trường, bao gồm: pH, nhiệt độ, nồng độ chất nền và sự hiện diện của các hợp chất ức chế. Do đó, để quá trình nitrat hóa hiệu quả và tối ưu trong thiết kế quy trình nitrat đòi hỏi phải kiểm soát hiệu quả các điều kiện môi trường và hiểu biết thích hợp về động học tăng trưởng của vi sinh vật nitrat hóa. Độ pH tối ưu cho quá trình nitrat hóa trong khoảng 7,5 đến 8,0. Quá trình nitrat hóa có thể bị ức chế khi độ pH nhỏ hơn 6,5. Đây là quá trình tiêu thụ kiềm với mỗi gam nitơ amoni được chuyển hóa sẽ cần lượng kiềm khoảng 7,14 g (độ kiềm theo CaCO_3) [1-7].

Theo đánh giá về công nghệ XLNT đô thị tại Việt Nam, công nghệ XLNT đô thị đang được áp dụng chủ yếu là quá trình bùn hoạt tính truyền thống (bể Aerotank) và các dạng cải tiến. Với đặc điểm nước thải từ hệ thống thoát nước chung có nồng độ các chất ô nhiễm, tỷ lệ COD/N thấp và công nghệ XLNT đang được áp dụng là quá trình bùn hoạt tính [8-10] sẽ dẫn đến chất lượng nước sau xử lý có nồng độ amoni cao, khi quá trình vận hành chỉ quan tâm đến xử lý chất hữu cơ (COD) mà không quan tâm đến xử lý chất dinh dưỡng bằng phương pháp sinh học trong điều kiện hiếu khí, cụ thể là quá trình nitrat hóa không được quan tâm và xem xét.

Với mục đích đánh giá khả năng chuyển hóa amoni bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa trong bể phản ứng theo mẻ qui mô phòng thí nghiệm (PTN), nội dung thực nghiệm bao gồm: (i) Thách nghiệm bùn hoạt tính trong điều kiện PTN; (ii) Đánh giá khả năng chuyển hóa chất hữu cơ (nhờ hệ vi khuẩn dị dưỡng), khả năng chuyển hóa amoni (nhờ hệ vi khuẩn tự dưỡng) và tốc độ oxy hóa amoni riêng.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

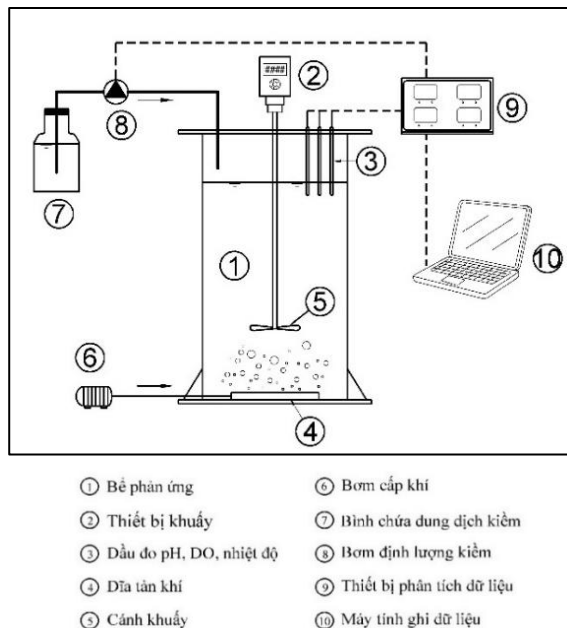
Mô hình thực nghiệm: Nghiên cứu được thực hiện trên bể phản ứng theo mẻ hình trụ có dung tích hữu ích 40 L, hệ thống cấp khí gồm thiết bị cấp khí với lưu lượng 65 L/phút và đĩa tán khí nhằm duy trì đảm bảo lượng oxy hòa tan (DO) trong giai đoạn sục khí của bể phản ứng, hệ thống khuấy trộn có điều chỉnh tốc độ khuấy, hệ thống cấp axit và kiềm để duy trì ổn định pH trong giá trị cài đặt và hệ thống quan trắc tự động (pH, DO). Sơ đồ mô hình thực nghiệm sử dụng trong nghiên cứu được thể hiện tại Hình 1.

Bùn hoạt tính: Bùn hoạt tính được nuôi tại phòng thí nghiệm có nồng độ (MLVSS) đạt trong khoảng 3 ÷ 4 g/L.

Mẫu nước thử nghiệm: Nước thải nhân tạo có tỷ lệ C/N trong khoảng 5 đến 10 với nguồn cơ chất cacbon (C) từ glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) và nitơ (N) từ amoni clorua (NH_4Cl). Với glucose, thành phần chủ yếu là chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học nên $\text{COD}_{\text{Glucose}} \sim \text{rbCOD}_{\text{Glucose}} \sim \text{BOD}_{\text{Glucose}}$ và việc xác định nồng độ chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học (BOD) có thể được xem xét và xác định thông qua việc xác định COD trong triển khai vận hành mô hình thực nghiệm quy mô phòng thí nghiệm. Trong mẫu nước thải nhân tạo có bổ sung thêm thành phần đa lượng và vi lượng. Thành phần đa lượng trong 1 L nước thải nhân tạo: 107 mg NH_4Cl (28 mg N), 40 mg $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (8mg P), 90 mg $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 14 mg $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 36 mg KCl, 1mg chiết xuất nấm men. Thành phần vi lượng trong 1 lít nước thải nhân tạo: 0,3 mL dung dịch nguyên tố vi lượng (mỗi lít

dung dịch chứa 10 g EDTA, 1,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,15 g H_3BO_3 , 0,03 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,12 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,06 g $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,12 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,18 g KI và 0,15 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [4], [11].

Điều chỉnh pH: Dùng dung dịch Na_2CO_3 0,1M để bổ sung và duy trì pH trong khoảng cài đặt (7,0 ÷ 8,0) trong suốt quá trình vận hành mỗi mẻ và bổ sung kiềm, nguồn cacbon cho quá trình nitrat hóa diễn ra.



Hình 1. Sơ đồ mô hình thực nghiệm

2.2. Phương pháp

Với mục đích đánh giá khả năng chuyển hóa amoni bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa, các thực nghiệm sau đã được thực hiện:

Vận hành thích nghi bùn hoạt tính với quá trình nitrat hóa: Vận hành bể phản ứng có nồng độ bùn hoạt tính (MLVSS) khoảng 3 ÷ 4 g/L bằng nước thải nhân tạo có tỷ lệ C/N (theo khối lượng) giảm dần và nằm trong khoảng từ 20 giảm dần đến 7 trong các mẻ vận hành nhằm tạo điều kiện cho sự xuất hiện và thích nghi của hệ vi khuẩn tự dưỡng (vi khuẩn nitrat hóa) theo thời gian. Vận hành thích nghi liên tục trong 6 ngày với 12 mẻ và thời gian vận hành mỗi mẻ là 12 giờ. Quá trình vận hành tại mỗi mẻ bao gồm các giai đoạn chính (nạp nước thải nhân tạo (5 phút) – sục khí (660 phút) - lắng (30 phút) và xả (25 phút)). Thời điểm bắt đầu và kết thúc mỗi mẻ lấy mẫu và đo các thông số bùn (MLSS, MLVSS), thông số chất lượng nước (pH, độ kiềm, COD, N-NH_4^+ , N-NO_3^-).

Xác định tốc độ chuyển hóa amoni bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa: Vận hành liên tục 3 mẻ trong bể phản ứng bằng nước thải nhân tạo có tỷ lệ C/N trong khoảng 7,5 ÷ 8,5 với tải trọng khoảng 0,33 ÷ 0,39 g COD/g MLVSS.ngày và 0,042 ÷ 0,046 g N-NH_4^+ /g MLVSS.ngày. Mỗi mẻ được vận hành với các giai đoạn chính (nạp nước thải 5 ÷ 10 phút) – sục khí (200 ÷ 205 phút) - lắng (25 phút) và xả (5 phút) với các bước bao gồm: (1) Nạp bùn đã thích nghi với quá trình nitrat hóa vào bể phản ứng để có nồng độ vận hành trong khoảng 3 ÷ 4 g MLVSS/L, tiến hành khuấy trộn với tốc độ 100 vòng/phút và sục khí, quan trắc

hiệt độ và pH của hỗn hợp bùn; Giữ oxy hòa tan (DO) ổn định ở mức cao ($> 4 \text{ mg/L}$), quá trình sục khí được kéo dài trong khoảng $45 \div 60$ phút để chuyển hóa bất kỳ nitrit còn tồn tại trong hỗn hợp bùn [4], tiến hành lấy mẫu đo các thông số chất lượng nước (pH, độ kiềm, COD, N-NH_4^+ , N-NO_2^- và N-NO_3^-) và bùn (MLSS, MLVSS); (2) Nạp nước thải vào bể phản ứng và duy trì sục khí, khuấy trộn trong quá trình nạp; (3) Tiến hành vận hành mô hình và quan trắc sự thay đổi về các điều kiện môi trường: Nhiệt độ, pH, DO; Theo dõi lượng kiềm được bơm bổ sung trong thời gian vận hành, tiến hành lấy mẫu và phân tích chất lượng nước: Với thông số COD trong 30 phút đầu (10 phút/mẫu) và 30 phút/mẫu trong các khoản thời gian còn lại, với các thông số N-NH_4^+ , N-NO_2^- , N-NO_3^- được lấy 30 phút/mẫu trong vòng 4 giờ; (4) Kết thúc mẻ vận hành tiến hành lắng - xả - lấy mẫu và lập lại mẻ mới với quy trình tương tự.

Các thông số chất lượng nước và bùn quan trắc: Nhiệt độ, pH và DO được xác định bằng các thiết bị đo nhanh; độ kiềm, COD, N-NH_4^+ , N-NO_2^- và N-NO_3^- , MLSS, MLVSS được lấy mẫu và phân tích theo các phương pháp tiêu chuẩn [11]. Danh mục các thiết bị đo và phương pháp phân tích được liệt kê trong Bảng 1.

Bảng 1. Các thiết bị và phương pháp phân tích

TT	Thông số	Thiết bị/Phương pháp
1	Nhiệt độ	54-Series Light Industrial Electrode
2	pH	Eco Sense pH 10A
3	DO	Easy Sense O2 21
4	MLSS	SMEWW 2540
5	MLVSS	SMEWW 2540
6	COD	SMEWW 5220
7	N-NH_4^+	SMEWW 4500 - NH_4^+
8	N-NO_3^-	SMEWW 4500 - NO_3^-
9	N-NO_2^-	SMEWW 4500 - NO_2^-

Các thông số quá trình: Khả năng chuyển hóa amoni, tốc độ oxy hóa riêng được tính toán và xác định từ số liệu thực nghiệm. Đánh giá độ tin cậy, dựa trên cơ sở so sánh các thông số tính toán với các giá trị tương ứng trong các tài liệu [1], [4] và các kết quả nghiên cứu có liên quan [5], [12-15].

3. Kết quả và thảo luận

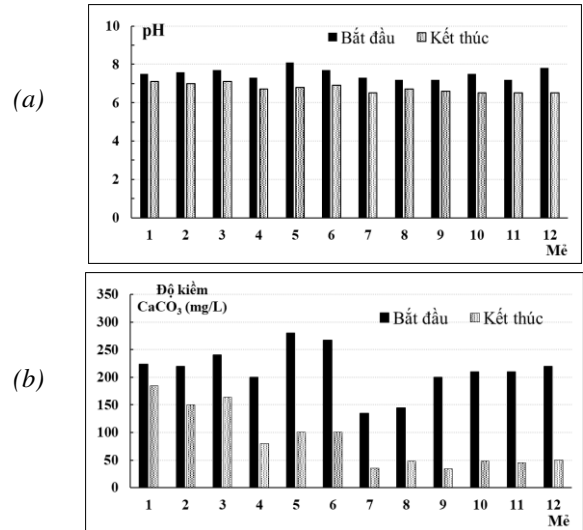
3.1. Sự thích nghi bùn hoạt tính với quá trình nitrat hóa

Kết quả đo đặc các thông số điều kiện môi trường (pH, độ kiềm), thông số chất lượng nước (COD, N-NH_4^+ , N-NO_3^-) trong 12 mẻ thích nghi được thể hiện ở Hình 2 và Hình 3.

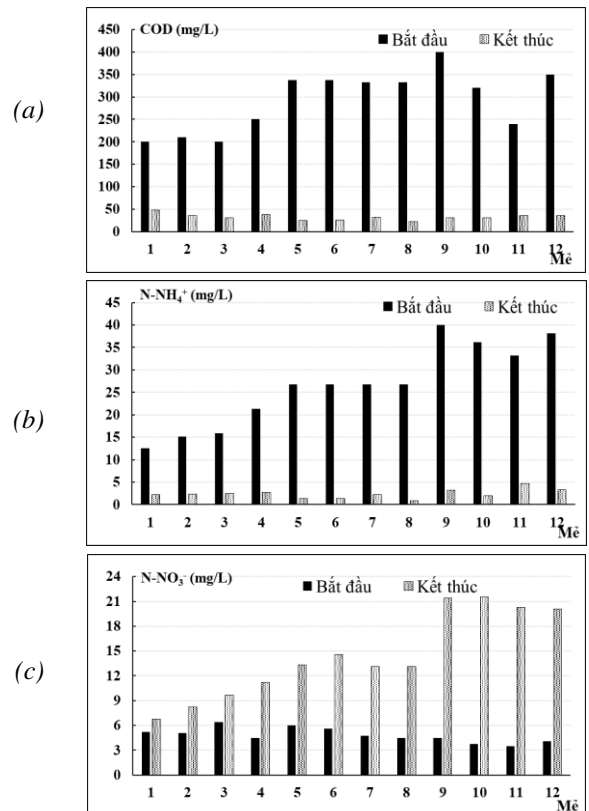
Quan trắc sự thay đổi giá trị độ kiềm, COD, N-NH_4^+ , N-NO_3^- tại thời điểm bắt đầu và kết thúc trong 12 mẻ vận hành thích nghi:

Giá trị pH và độ kiềm: Thời điểm bắt đầu pH và độ kiềm (theo CaCO_3) thay đổi lần lượt trong khoảng từ $7,2 \div 8,1$ (Trung bình (TB) 7,5) và $135 \div 280 \text{ mg/L}$ (TB 212,5). Sau 12h vận hành thích nghi, giá trị pH và độ kiềm ở các mẻ đều giảm và lần lượt nằm trong khoảng từ $6,5 \div 7,1$ (TB 6,7) và $34 \div 185 \text{ mg/L}$ (TB 86,6). Sự suy giảm giá trị pH và độ kiềm được giải thích là do quá trình oxy các chất

hữu cơ và các hợp chất amoni (NH_4^+). Trong thời gian vận hành mỗi mẻ, có hai quá trình diễn ra theo thứ tự ưu tiên là quá trình oxy hóa chất hữu cơ và quá trình nitrat hóa trong bể phản ứng sinh hóa hiếu khí. Ở mỗi quá trình đều xảy ra quá trình dị hóa (oxy hóa cơ chất) tạo năng lượng cần thiết cho quá trình tổng hợp tế bào và quá trình đồng hóa tổng hợp tế bào sinh vật (vi khuẩn dị dưỡng/ vi khuẩn tự dưỡng) đã giải phóng khí cacbonic (CO_2), tiêu thụ kiềm và tạo H^+ (phương trình (1 - 4)) là nguyên nhân dẫn đến sự giảm giá trị pH và độ kiềm ở thời điểm kết thúc ở mỗi mẻ vận hành.



Hình 2. Sự thay đổi: (a) giá trị pH và (b) độ kiềm tại thời điểm bắt đầu và kết thúc trong 12 mẻ vận hành thích nghi



Hình 3. Sự thay đổi giá trị (a) COD, (b) N-NH_4^+ và (c) N-NO_3^- tại thời điểm bắt đầu và kết thúc trong 12 mẻ vận hành thích nghi

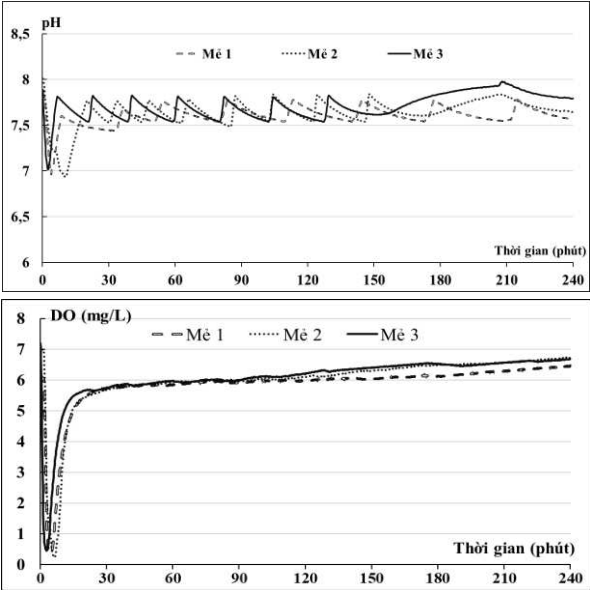
Giá trị COD, N- NH₄⁺, N-NO₃⁻: Sau 12h vận hành, giá trị COD giảm khoảng 75,9 ÷ 93,3% so với thời điểm ban đầu (200 ÷ 400 mg/L), N- NH₄⁺ giảm khoảng 81,9 ÷ 96,9 % so với thời điểm ban đầu (12,6 ÷ 40 mg/L) và N-NO₃⁻ tăng khoảng 23,1 ÷ 82,7 % so với thời điểm ban đầu (3,5 ÷ 6,4 mg/L). Xem xét quá trình tạo thành nitrat ở 12 mẻ thích nghi: tại 3 mẻ đầu mức tăng N-NO₃⁻ thấp (23,1 ÷ 37,8%), tăng dần ở các mẻ sau và ở 4 mẻ cuối mức tăng cao và dần ổn định (78,9 ÷ 82,7%).

Kết quả thí nghiệm cho thấy, sự suy giảm giá trị pH và độ kiềm, sự giảm nồng độ chất hữu cơ (COD) và N-NH₄⁺ do quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ (C) và hợp chất amôn (NH₄⁺). Đặc biệt là sự gia tăng về nồng độ N-NO₃⁻, tại 3 mẻ đầu mức tăng không đáng kể và tiếp tục tăng ở các mẻ vận hành thích nghi tiếp theo. Ở 4 mẻ cuối, nồng độ N-NO₃⁻ tăng nhanh sau 12h vận hành và giá trị N-NO₃⁻ tại thời điểm kết thúc ở 4 mẻ cuối dần ổn định đã cho thấy, hệ vi khuẩn tự dưỡng (vi khuẩn nitrat hoá) đã xuất hiện, thích nghi và có khả năng oxy hóa amoni trong nước thải thành nitrat [4], [5].

3.2. Tốc độ chuyển hóa amoni bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa

3.2.1. Sự thay đổi điều kiện môi trường (pH, DO) và lượng kiềm bổ sung cho quá trình

Sự thay đổi giá trị pH, DO theo thời gian trong các mẻ vận hành được thể hiện ở Hình 4 và thông tin về độ kiềm tại thời điểm bắt đầu và kết thúc, lượng kiềm được bổ sung vào mỗi mẻ cho quá trình nitrat hóa được thể hiện tại Bảng 2.



Hình 4. Sự thay đổi giá trị pH và DO theo thời gian

Bảng 2. Thông tin về độ kiềm thời điểm bắt đầu – kết thúc và lượng kiềm (Na₂CO₃ 0,1M) bổ sung trong các mẻ phản ứng

Mẻ	Độ kiềm (CaCO ₃ mg/L)		Tổng lượng nạp (mL Na ₂ CO ₃ 0,1M)
	Bắt đầu	Kết thúc	
1	119	130	550
2	92	170	990
3	124	179	830

Kết quả thực nghiệm cho thấy, trong tất cả các mẻ vận hành, giá trị pH và DO có sự thay đổi và dao động theo thời gian:

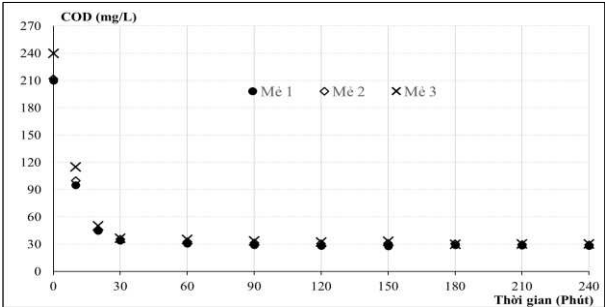
Với pH, thời điểm bắt đầu nằm trong khoảng 7,85 ÷ 8,01. Trong 5 ÷ 10 phút đầu pH giảm, sau đó dao động nhẹ và ổn định trong khoảng 7,44 ÷ 7,98 đảm bảo cho quá trình nitrat hóa diễn ra. Giá trị pH dao động nhẹ và ổn định trong cả quá trình là do có sự bổ sung kiềm đã được thực hiện trong suốt thời gian vận hành (Bảng 3).

Với DO, thời điểm bắt đầu nằm trong khoảng 6,14 ÷ 7,12 mg/L. Trong 5 ÷ 10 phút đầu, DO giảm mạnh xuống mức 0,25 ÷ 0,46 mg/L. Sau 10 phút vận hành, giá trị DO bắt đầu tăng và duy trì > 5,5 mg/L sau 30 phút vận hành.

DO suy giảm trong 5 ÷ 10 phút đầu ở tất cả các mẻ là do quá trình nạp cơ chất ở thời điểm này (nạp nước thải có tỷ lệ C/N nằm trong khoảng 5 đến 10 với nguồn cơ chất C từ glucose (C₆H₁₂O₆), N từ Amoni clorua (NH₄Cl) vào mô hình), cơ chất cacbon từ glucose (C₆H₁₂O₆) là hợp chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học (COD ~ rbCOD ~ BOD), quá trình nạp cơ chất làm thay đổi tỷ lệ F/M (Thức ăn/ Vi sinh vật ~ g rbCOD/g MLVSS). Khi lượng chất hữu cơ được cấp vào bể phản ứng cùng với sự tăng trưởng hệ vi khuẩn dị dưỡng hiếu khí theo cấp số nhân [1] thì tốc độ tiêu thụ oxy cho quá trình oxy hóa chất hữu cơ trong giai đoạn này tăng đột ngột là nguyên nhân dẫn đến nồng độ DO giảm nhanh và xuống mức 0,25 ÷ 0,46 mg/L. Sau quá trình nạp cơ chất, giá trị DO bắt đầu ổn định, dao động nhẹ và nằm trong phạm vi cho phép > 2mg/L [1], [4].

3.2.2. Tốc độ chuyển hóa chất hữu cơ

Sự suy giảm COD theo thời gian trong các mẻ vận hành được trình bày ở Hình 5.

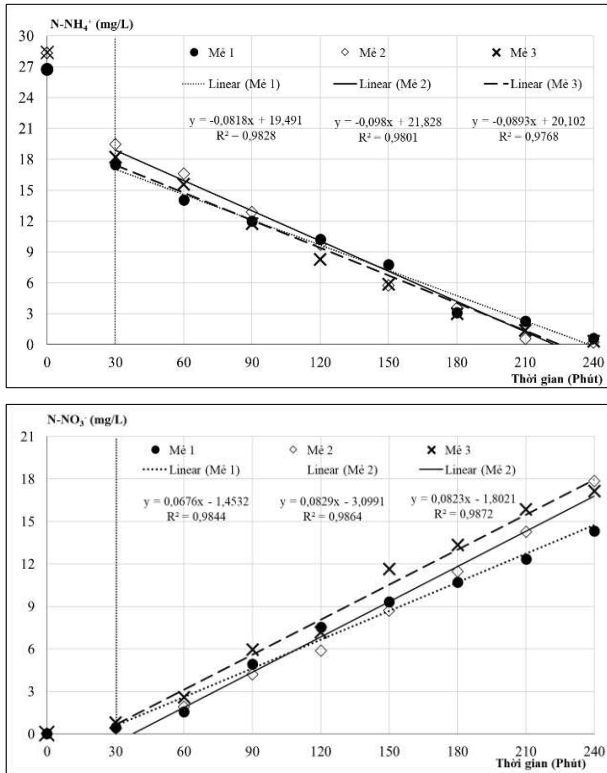


Hình 5. Sự suy giảm COD theo thời gian

Kết quả vận hành cho thấy, chỉ số COD tại thời điểm bắt đầu dao động 210 ÷ 240 mg/L, giá trị COD giảm rất nhanh trong 10 phút đầu (giảm 52,1 ÷ 54,7%). Sau 30 phút COD giảm 83,2 ÷ 84,8% và gần như ko thay đổi trong suốt quá trình còn lại. Kết quả tính toán về tốc độ chuyển hóa chất hữu cơ, trong 10 phút đầu tốc độ chuyển hóa đạt 0,67 ÷ 0,75 g COD/L.h và tốc độ oxy hóa chất hữu cơ riêng đạt 4,32 ÷ 4,81 g COD/g VSS.ngđ. Sau 30 phút vận hành, tốc độ chuyển hóa là không đáng kể chỉ đạt < 0,01 g COD/L.h và < 0,04 g COD/g VSS.ngđ. Từ kết quả thực nghiệm và các tài liệu liên quan [1], [4] cho thấy, khi vận hành bể sinh hóa hiếu khí tải trọng thấp với nước thải có C/N trong khoảng 5 ÷ 10 thì quá trình loại bỏ chất hữu cơ diễn ra chủ yếu ở 30 phút đầu. Sau 30 phút, chất hữu cơ hầu như không thay đổi đồng nghĩa với lượng chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học đã được loại bỏ gần như hoàn toàn bởi hệ vi khuẩn dị dưỡng hiếu khí.

3.2.3. Tốc độ chuyển hóa amoni

Sự thay đổi nồng độ $N-NH_4^+$ và $N-NO_3^-$ theo thời gian trong các mẻ vận hành được trình bày ở Hình 6.



Hình 6. Sự thay đổi nồng độ $N-NH_4^+$ và $N-NO_3^-$ theo thời gian

Kết quả vận hành với nồng độ $N-NH_4^+$ tại thời điểm bắt đầu dao động $26,71 \div 28,42$ mg/L. Sau 4 giờ nồng độ $N-NH_4^+$ giảm $97,6 \div 99,2\%$ và giá trị còn lại < 1 mg/L ($0,22 \div 0,63$ mg/L).

Đối với $N-NO_3^-$, trong 30 phút đầu vận hành nồng độ $N-NO_3^-$ tăng nhưng không đáng kể (khoảng $0,37 \div 0,8$ mg/L). Sau 30 phút vận hành, nồng độ $N-NO_3^-$ tăng nhanh, giá trị $N-NO_3^-$ tăng từ $0,37 \div 0,8$ mg/L lên đến $14,35 \div 18,87$ mg/L ở thời điểm kết thúc các mẻ phản ứng. Xem xét đồng thời với quá trình chuyển hóa các chất hữu cơ (Hình 5), trong 30 phút đầu vận hành tốc độ chuyển hóa chất hữu cơ diễn ra nhanh trong khi đó nồng độ $N-NO_3^-$ (Hình 6) trong giai đoạn này tăng không đáng kể, cho thấy, quá trình chính diễn ra trong giai đoạn đầu vận hành là quá trình chuyển hóa chất hữu cơ bởi hệ vi khuẩn dị dưỡng hiếu khí. Như vậy, nồng độ $N-NH_4^+$ giảm trong giai đoạn này chính là lượng nitơ tham gia vào quá trình tổng hợp tế bào sinh vật dị dưỡng. Sau 30 phút vận hành, khi nồng độ chất hữu cơ giảm không đáng kể (tức lượng chất hữu cơ để phân hủy sinh học đã cạn kiệt) thì quá trình nitrat hóa xảy ra mạnh, làm tăng nồng độ $N-NO_3^-$ trong giai đoạn này.

Trong giai đoạn nitrat hóa, tốc độ nitrat hóa sẽ phản ánh tốc độ chuyển hóa ammonia (NH_4^+) sang nitrat (NO_3^-). Tốc độ này phụ thuộc vào các hệ số: Tỷ lệ tăng trưởng riêng và tăng trưởng tối đa của vi khuẩn nitrat hóa, hệ số năng suất của vi khuẩn nitrat hóa, hằng số nửa bão hòa, phụ thuộc nồng độ của vi khuẩn nitrat hóa và nồng độ ammonia. Theo các tài liệu liên quan [1-2], [4], [7], tốc độ ở mỗi mẻ là khó thay đổi khi triển khai thực nghiệm dạng bể phản ứng theo

mê (SBR) và kết quả đo đặc thường tuyến tính theo hàm bậc nhất ở nồng độ nitrat sinh ra theo thời gian. Sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính để xác định tốc độ chuyển hóa amoni và nitrat hóa. Tốc độ chuyển hóa amoni trong giai đoạn nitrat hóa tại các mẻ đạt khoảng $4,91 \div 5,85$ mg N/L.h, tốc độ tạo thành nitrat đạt $4,13 \div 5,08$ mg N/L.h. So sánh tốc độ tạo thành nitrat trong 3 mẻ phản ứng, tốc độ ở mẻ 2 và 3 là xấp xỉ và cao hơn mẻ 1 do các mẻ được vận hành ở các điều kiện là đảm bảo cho quá trình nitrat hóa diễn ra nhưng tải trọng vận hành (g $N-NH_4^+$ /g MLVSS.ngđ) ở mẻ 2 và 3 cao hơn mẻ 1. Cụ thể: Mê 1 vận hành với tải $0,042$ g $N-NH_4^+$ /g MLVSS.ngđ; Mê 2 và mẻ 3 vận hành với tải trọng là $0,046$ g $N-NH_4^+$ /g MLVSS.ngđ.

Tương tự, tốc độ oxi hóa amoni riêng và tốc độ tạo thành nitrat riêng tại các mẻ lần lượt đạt $30,84 \div 37,83$ mg N/g VSS.ngđ (TB 34,35) và $25,97 \div 32,57$ mg N/g VSS.ngđ (TB 30,31). So với các công trình trước kia [1], [4], [5], các kết quả thực nghiệm là chấp nhận được do các điều kiện thực nghiệm là hoàn toàn khác nhau. Với các nghiên cứu liên quan về quá trình nitrat hóa [4], [12-15], kết quả tính toán về tốc độ oxy hóa amoni và tốc độ tạo thành nitrat là rất khác nhau và nguyên nhân chính được giải thích từ các nghiên cứu do phân sinh khối có hoạt tính có trong tổng sinh khối bùn hoạt tính được sử dụng trong mô hình thực nghiệm có sự khác nhau rất lớn. Bên cạnh đó, việc xử lý amoni bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa sẽ bị ảnh hưởng trực tiếp bởi tỷ lệ C/N ($COD/N-NH_4^+$) trong hỗn hợp nước thải đầu vào [4], [15] là cơ sở để giải thích sự khác nhau trong các kết quả tính toán được từ số liệu thực nghiệm.

Mức tiêu thụ kiểm cho quá trình nitrat hóa, lượng kiểm tiêu thụ và nồng độ $N-NO_2^-$ tại các thời điểm bắt đầu - kết thúc ở các mẻ phản ứng được thể hiện tại Bảng 3.

Bảng 3. Kết quả tính toán về lượng kiểm tiêu thụ và nồng độ $N-NO_2^-$ ở các mẻ phản ứng

Mê	(1)	(2)	(3)	(4)
	mg $CaCO_3$ /mê	mg $CaCO_3$ /mg N	mg $N-NO_2^-$ /L	mg $N-NO_2^-$ /L
1	102,03	7,11	0,31	0,52
2	125,45	7,02	0,27	0,32
3	124,57	7,26	0,29	0,33

Ghi chú: (1) Tổng lượng kiểm tiêu thụ ở mỗi mẻ (mg $CaCO_3$); (2) Lượng kiểm tiêu thụ cho mỗi mg nitơ bị oxy hóa (mg $CaCO_3$ /mg N); (3) Nồng độ $N-NO_2^-$ bắt đầu ở các mẻ phản ứng & (4) Nồng độ $N-NO_2^-$ kết thúc ở các mẻ phản ứng

Khi xem xét đồng thời lượng kiểm tiêu thụ trong quá trình nitrat hóa, kết quả từ Bảng 3 cho thấy, lượng kiểm tiêu thụ cho quá trình chuyển hóa amoni trong quá trình nitrat hóa ở các mẻ đạt $7,10 \div 7,26$ mg $CaCO_3$ /mg N (TB 7,13). So với tài liệu liên quan [1-4], [6], kết quả từ thực nghiệm trên là hoàn toàn chấp nhận được và phù hợp cho quá trình nitrat hóa. Thêm vào đó, khi xem xét hai đường xu hướng hiển thị tốc độ chuyển hóa amoni và tạo thành nitrat (Hình 5), số liệu tính toán về lượng kiểm tiêu thụ cho quá trình nitrat hóa tại mỗi mẻ phản ứng và nồng độ $N-NO_2^-$ ở thời điểm bắt đầu - kết thúc ở mỗi mẻ (Bảng 3) đã chỉ ra rằng, trong thử nghiệm đã triển khai, quá trình chuyển hóa amoni và tạo thành nitrat là tương đối cân bằng. Thử nghiệm cho

thấy, quá trình nitrat hóa đạt được hầu như hoàn toàn và sự hiện diện của hệ vi khuẩn tự dưỡng (vi khuẩn nitrat hóa) trong mẫu bùn hoạt tính được thử nghiệm là rất lớn.

4. Kết luận và kiến nghị

Thực nghiệm chuyển hóa amoni trong nước thải nhân tạo có tỷ lệ C/N trong khoảng 5 đến 10 (nguồn cơ chất cacbon từ glucose và nitơ từ amoni clorua) với tải trọng khoảng $0,33 \div 0,39$ (g COD/g MLVSS.ngày) và nồng độ N-NH_4^+ ban đầu thay đổi trong khoảng từ $26,71 \div 28,42$ mg/L bằng quá trình bùn hoạt tính với nitrat, quá trình nitrat hóa diễn ra chủ yếu sau 30 phút vận hành và sau 4 giờ vận hành nồng độ N-NH_4^+ ở tất cả các mẻ phản ứng đều < 1 mg/L. Tốc độ chuyển hóa amoni có thể đạt $4,91 \div 5,85$ mg N/L.h và tốc độ tạo thành nitrat đạt $4,13 \div 5,08$ mg N/L.h. Tốc độ oxi hóa amoni riêng và tốc độ tạo thành nitrat riêng lần lượt đạt $30,84 \div 37,83$ mg N/g VSS. ngđ (TB 34,35) và $25,97 \div 32,57$ mg N/g VSS.ngđ (TB 30,31).

Kết quả thực nghiệm có được có thể sử dụng tham khảo cho việc triển khai các nghiên cứu liên quan về ứng dụng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa để chuyển hóa amoni trong nước thải có tỷ lệ C/N thấp. Và với đặc điểm nước thải đô thị và nước thải một ngành công nghiệp tại Việt Nam có tỷ lệ C/N thấp thì việc tiếp tục triển khai các nghiên cứu liên quan về ứng dụng quá trình bùn hoạt tính với nitrat hóa để loại bỏ Nitơ trong xử lý nước thải là rất cần thiết nhằm hướng đến tái sử dụng nước thải và quản lý nước thải bền vững.

Lời cảm ơn: NCS Phan Thị Kim Thủy được tài trợ bởi [Nhà tài trợ] thuộc tập đoàn Vingroup và hỗ trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn (VinBigdata), mã số [VINIF.2020.TS.24].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Metcalf & Eddy, Inc, *Wastewater engineering treatment and reuse (Fourth Edition)*, The McGraw Hill Companies, 2003.
- [2] Water Environment Federation, American Society of Civil Engineers, Enviromental and Water resource Institute, *Biological nutrient removal Operation in Wastewater treatment plants* New England interstate water pollution control commission, Manual of Practice No. 29, 2005.
- [3] A. Hedayati Moghaddam and J. Sargolzaei, "A Review Over Diverse Methods Used in Nitrogen Removal from Wastewater", *Recent Patents on Chemical Engineering*, Vol. 6, No. 2, 133-139, 2013. DOI: 10.2174/2211334711306020007.
- [4] Mark C. M. van Loosdrecht, Per H. Nielsen, Carlos M. Lopez-Vazquez, Damir Brdjanovic, *Experimental Methods in Wastewater Treatment*, IWA Publishing, 2016.
- [5] Roumi Bhattacharya; Debabrata Mazumder, "Kinetic study on nitrification of NH_4^+ -N enriched synthetic wastewater using activated sludge", *Water Science & Technology*, 81.1, 63-70, 2020.
- [6] B. Halling-Sørensen, S.E. Jørgensen, *The removal of Nitrogen compounds from wastewater*, ELSEVIER Amsterdam - London - New York - Tokyo, 1993.
- [7] Michael H. Gerardi, *Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 2002.
- [8] Ngân hàng thế giới, *Đánh giá hoạt động quản lý nước thải đô thị Việt Nam*, 2013.
- [9] Phan Thị Kim Thủy, Trần Văn Quang, Hoàng Ngọc Ân, "Đặc điểm nước thải trong hệ thống thoát nước chung: nghiên cứu điển hình tại thành phố Đà Nẵng", *Hội thảo khoa học công nghệ xây dựng tiên tiến hướng đến phát triển bền vững*, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, 9/2015, Nhà xuất bản xây dựng, 2016, 122-127.
- [10] Trần Văn Quang, Yanase Tetsuya, Hoàng Hải, Trần Văn Nam, Hidenari Yasui, "Tiếp cận quản lý bền vững hạ tầng đô thị: Công nghệ xử lý nước thải đô thị tiết kiệm năng lượng", *Hội thảo khoa học công nghệ xây dựng tiên tiến hướng đến phát triển bền vững*, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, 9/2015, Nhà xuất bản xây dựng, 2016, 116-121.
- [11] Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, Seventeenth Edition, Washington, DC. 2004.
- [12] Xiaoguang Liu, Mingu Kim, George Nakhla, "Performance and Kinetics of Nitrification of Low Ammonia Wastewater at Low Temperature", *Water Environment Research*, 90 (6), 498-509, 2018. DOI: 10.2175/106143017X14902968254818.
- [13] Jean-Marc Choubert, Yvan Racault, Alain Grasmick, Christian Beck, Alain Heduit, "Maximum nitrification rate in activated sludge processes at low temperature: key parameters, optimal value", *E-Water, Official Publication of the European Water Association (EWA)*, 2005.
- [14] Junaidi, Sri Sumiyati, Ronauli Sitinjak, "Removal of Ammonia Nitrogen by Activated Sludge Process Using Simultaneous Nitrification Denitrification Method", *5th International Conference on Energy, Environment, Epidemiology and Information System (ICENIS) 2020*, School of Postgraduate Studies Diponegoro University, 8/2020, E3S Web of Conferences Vol 202, 2020, 1-9.
- [15] A. Pala, Ö. Bölükbaşı, "Evaluation of kinetic parameters for biological CNP removal from a municipal wastewater through batch tests", *Process Biochemistry*, Vol 40, 629-635, 2005. Doi:10.1016/j.procbio.2004.01.060.