

SỬ DỤNG KỸ THUẬT GIÁN ĐOẠN TRONG CÔNG NGHỆ XỬ LÝ NƯỚC RÁC

Đến Tòa soạn 19-6-2003

LÊ VĂN CÁT, TRẦN HỮU QUANG, ĐỖ THỊ HỒNG NHUNG

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

Landfill leachate with low COD/N ratio was treated by sequence batch technology to remove nitrogen compounds. In a single reactor the aerobic and anoxic treatments were carried out in series with different cyclic times, namely aerobic/anoxic = 2 : 1 and 3 : 1 in the whole reaction time of eight hours. Within the aerobic cycle the DO and alkalinity were maintained highly, so that neither competition between nitrite and nitrate formation nor inhibition of nitrite formation were occurring. Experimental results pointed out, in all case the nitrite concentration was allways higher than nitrate concentration and the rate of nitrite- denitrification was not lower than that of the nitrate- denitrification process.

This fact could be utilized as a "short cut process" for saving in oxygen consumption and in carbon requirement for denitrification.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước thải từ các bãi chôn lấp rác có mức độ ô nhiễm cao về chất hữu cơ và các hợp chất nitơ. Tùy thuộc vào tuổi của bãi rác và mức độ phân hủy yếm khí trong các đống rác, điều kiện thu gom nước rác, nồng độ các chất ô nhiễm dao động rất đáng kể, có thể chênh lệch tới hơn 10 lần [1].

Do quá trình phân hủy yếm khí trước đó và phân hủy tự nhiên trong các hồ thu gom nên chỉ số COD trong nước rác thường không quá cao và chủ yếu là các thành phần hữu cơ trơ khó sinh hủy. Cũng trong điều kiện tương tự, hợp chất nitơ giảm không nhiều do một phần khi tham gia vào cấu tạo tế bào vi sinh hoặc tảo lại bị phân hủy thành amoni khi tế bào hoặc tảo chết. Vì vậy đối tượng ưu tiên cần được xử lý chính là các hợp chất nitơ.

Xử lý hợp chất nitơ bằng kỹ thuật vi sinh bao gồm hai giai đoạn: oxi hóa amoni thành

nitrit và nitrat (nitrat hóa) và khử nitrat, nitrit về dạng khí nitơ, tương ứng với hai quá trình là hiếu khí và thiếu khí.

Quá trình oxi hóa amoni được thực hiện do chủng loại vi sinh tự dưỡng dưới điều kiện có oxi (oxi là tác nhân nhận điện tử) và vì vậy nó bị cạnh tranh rất mạnh với quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ do chủng vi sinh dị dưỡng có tốc độ phát triển nhanh hơn nhiều, đặc biệt là khi tỷ lệ COD/N lớn [2]. Ngoài điều kiện oxi, và các yếu tố vi lượng, chủng vi sinh tự dưỡng còn cần cacbon vô cơ (HCO_3^- , CO_2) làm nguồn cơ chất xây dựng tế bào và cần một lượng kiềm để trung hòa lượng proton sinh ra trong quá trình oxi hóa amoni. Lượng kiềm cần thiết cho phản ứng oxi hóa amoni là 7,4 g / 1 g amoni tính theo CaCO_3 [3].

Khử nitrit, nitrat về khí nitơ do chủng vi sinh dị dưỡng thực hiện dưới điều kiện không có mặt oxi, nitrit, nitrat đóng vai trò chất nhận điện tử. Điều kiện khác cần có là hệ cân được

cung cấp đủ nguồn cacbon hữu cơ từ ngoài vào hoặc nguồn hữu cơ do phân hủy nội sinh các tế bào sinh vật.

Vì cả quá trình oxi hóa lẫn quá trình khử nêu trên là các quá trình nối tiếp nhau: oxi hóa amoni thành nitơ hóa trị +3 (NO_2^-) và lên nitơ hóa trị +5 (NO_3^-), khử nitrat về nitrit và về các dạng có hóa trị thấp hơn như NO , N_2O trước khi về dạng hóa trị không [3].

Nếu tận dụng được cơ chế phản ứng để "đi tắt", tức là chỉ oxi hóa tới trạng thái trung gian (nitrit) và tiến hành khử về khí nitơ sẽ tiết kiệm được lượng oxi cần thiết cho phản ứng oxi hóa và tiết kiệm nguồn cacbon trong giai đoạn khử cũng như rút ngắn được thời gian phản ứng [4, 5].

Nhằm đánh giá quá trình oxi hóa amoni đến nitrit và khử nitrit trong nước rác, thí nghiệm được tiến hành theo kỹ thuật mẻ gián đoạn (sequence batch reactor), tức là trong cùng một thiết bị tạo ra các điều kiện hiếu khí và thiếu khí với tỷ lệ thời gian giữa các chu kỳ khác nhau để theo dõi diễn biến của quá trình.

II - PHÂN THÍ NGHIỆM

Nước rác có tỷ lệ COD/N khác nhau được lấy từ những vị trí khác nhau trong các hồ chứa của bãi rác Nam Sơn ở Sóc Sơn, Hà Nội. Do sự biến động nên số lần thí nghiệm đối với từng tỷ

lệ COD/N là từ 5 đến 8, các số liệu nhận được vì vậy là số trung bình của các lần thí nghiệm. Tỷ lệ COD/ N trung bình của ba mẫu nước rác được khảo sát là 2,5, 3,0 và 5,6.

Thí nghiệm được bố trí trong bình có thể tích sử dụng là 4 lít, trong từng bình được bố trí sục khí và khuấy trộn cơ học. Chu kỳ thí nghiệm kéo dài 8 giờ gồm hai giai đoạn kế tiếp nhau: hiếu khí / thiếu khí với thời gian là 2 giờ / 1 giờ và 3 giờ / 1 giờ.

Sinh khối được lấy từ bể xử lý vi sinh đang hoạt động tại bãi rác Nam Sơn với mật độ 3 g/l. Nồng độ oxi được duy trì từ 3 mg/l đến 5 mg/l trong giai đoạn hiếu khí và nhỏ hơn 0,3 mg/l trong giai đoạn thiếu khí.

Các thông số theo dõi quá trình gồm: pH, độ kiềm, amoni, nitrat, nitrit, nitơ Kjeldahl và COD. Các chỉ tiêu trên được phân tích theo tiêu chuẩn của APHA [6]. Nồng độ của amoni, nitơ Kjeldahl, nitrit, nitrat đều tính theo nitơ để tiện theo dõi kết quả thí nghiệm.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả thí nghiệm theo hai chế độ về thời gian sục khí / khuấy tương ứng với điều kiện hiếu khí / thiếu khí và với các tỷ lệ COD/N khác nhau được ghi lại trong các bảng 1 và 2. Giá trị tổng nitơ (TN) là tổng nồng độ của amoni, nitrit và nitrat.

Bảng 1. Sự thay đổi thành phần nước rác trong điều kiện hiếu khí / thiếu khí theo thời gian (2 : 1)

Tỷ lệ COD/N	Thời gian (giờ)	pH	Kiểm (mg CaCO_3 /l)	N- NH_3 (mgN/l)	N- NO_2^- (mgN/l)	N- NO_3^- (mgN/l)	TKN* (mgN/l)	TN (mgN/l)	COD (mgO ₂ /l)
COD/N = 2,5	0	8,2	2149	208	0,87	2,43	229	211	523
	2	8,5	1988	173	9,95	10,3	-	193	492
	3	8,5	1972	171	5,76	6,35	-	183	429
	5	8,5	1734	140	15,9	15,1	-	171	413
	6	8,5	1728	139	8,58	10,1	-	157	392
	8	8,5	1544	112	19,5	17,8	121	149	371
Hiệu suất				46%			47%	29%	29%
COD/N = 3,0	0	8,3	2432	270	0,55	0,78	297	271	813
	2	8,7	2224	223	5,62	4,14	-	233	462
	3	8,7	2200	214	3,18	2,51	-	220	444
	5	8,9	2096	191	7,33	4,74	-	203	406

	6	8,9	2096	187	4,53	3,04	-	195	402
	8	8,9	1965	161	9,78	5,11	177	176	377
Hiệu suất				40,4%			40,5%	35%	53,6%
COD/N = 5,6	0	8,2	2010	192	2,26	1,21	212	196	1073
	2	8,4	1840	149	12,1	4,78	-	166	607
	3	8,4	1847	144	6,27	2,84	-	153	529
	5	8,4	1588	96	28,3	17,3	-	142	506
	6	8,4	1593	94	16,9	10,9	-	122	476
	8	8,3	1220	25	57,2	29,7	32	112	454
Hiệu suất				86,9%			84,9%	42,9%	57,7%

Bảng 2: Sự thay đổi thành phần nước rác trong điều kiện hiếu khí / thiếu khí theo thời gian (3 : 1)

Tỷ lệ OD/N	Thời gian (giờ)	pH	Kiềm (mg CaCO ₃ /l)	N-NH ₃ (mgN/l)	N-NO ₂ ⁻ (mgN/l)	N-NO ₃ ⁻ (mgN/l)	TKN* (mgN/l)	TN (mgN/l)	COD (mgO ₂ /l)
COD/N = 2,5	0	8,2	2149	208	0,87	2,43	229	211	523
	3	8,6	1956	163	12,8	11,4	-	187	479
	4	8,5	1996	162	7,5	7,61	-	177	427
	7	8,6	1726	121	19,9	16,44	-	157	397
	8	8,5	1726	120	13,6	11,5	129	145	376
Hiệu suất				42,3%			44%	31,3%	28%
COD/N = 3,0	0	8,3	2432	270	0,55	0,78	297	271	813
	3	8,9	2136	199	5,09	4,96	-	209	402
	4	8,8	2184	200	2,89	3,19	-	206	394
	7	9,0	2004	175	11,2	4,36	-	191	386
	8	9,0	1993	179	7,83	2,94	196	190	369
Hiệu suất				33,7%			34%	29,9%	54,6%
COD/N = 5,6	0	8,2	2010	192	2,26	1,21	212	196	1073
	3	8,4	1775	131	16,6	4,35	-	152	477
	4	8,5	1783	127	9,12	2,61	-	139	462
	7	8,4	1380	56,9	45,1	23,7	-	126	451
	8	8,4	1335	56,6	29,6	15,8	65	102	439
Hiệu suất				70,5%			69,3%	48%	59,1%

* TKN = tổng nitơ Kjeldahl

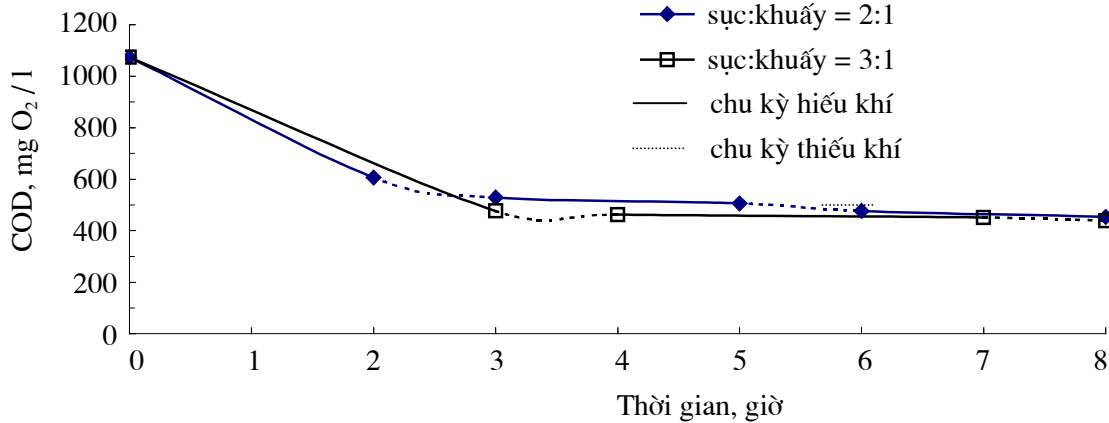
Khả năng xử lý COD

Mức độ suy giảm COD theo thời gian được thể hiện trong các bảng 1, 2 và trên hình 1. Hình 1 biểu diễn khả năng loại COD trong trường hợp tỷ lệ COD/N = 5,6 với thời gian của chu kỳ hiếu khí / thiếu khí là 2 : 1 và 3 : 1.

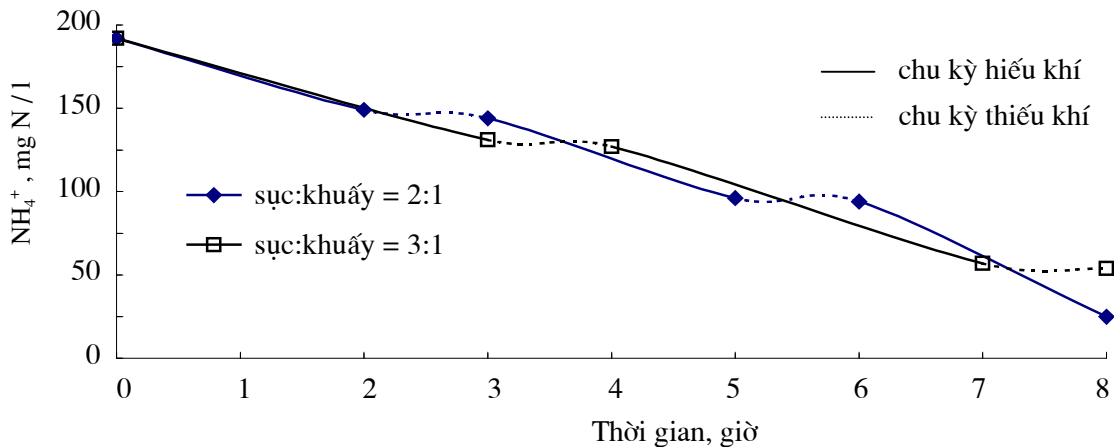
COD giảm do hai quá trình: oxi hóa do vi sinh dị dưỡng trong giai đoạn hiếu khí và tham gia tạo cơ chất trong giai đoạn thiếu khí. Tốc độ suy giảm COD không đều nhau, giảm nhanh ở giai đoạn đầu, sau đó chậm dần. Tỷ lệ thời gian sục khí / khuấy khác nhau (2 : 1, 3 : 1) ít ảnh hưởng đến kết quả cuối cùng (sau thời

gian tổng cộng là 8 giờ) do thời gian sục khí tổng cộng của cả hai phương án đều như nhau (6 giờ). Trong giai đoạn thiếu khí COD cũng giảm nhưng với tốc độ chậm dần ở các chu kỳ sau, rất có thể do các thành phần hữu cơ càng

về sau càng khó sinh hủy. Hiệu quả xử lý COD rất phụ thuộc vào tỷ lệ COD/N, trong cả hai phương án, khi tỷ lệ COD/N = 2,5, 3,0 và 5,6 thì hiệu quả xử lý tương ứng là 28%, 54% và 58%.



Hình 1: Hiệu quả xử lý COD phụ thuộc vào tỷ lệ thời gian của chu kỳ hiếu khí / thiếu khí 2 : 1, 3 : 1 với tỷ lệ COD/N = 5,6



Hình 2: Oxi hóa amoni trong điều kiện tỷ lệ thời gian của chu kỳ hiếu khí / thiếu khí 2 : 1, 3 : 1 với tỷ lệ COD/N = 5,6

Do nồng độ oxi ở mức khá cao (3 - 5 mg/l), hoàn toàn đáp ứng được cho các loại vi sinh hiếu khí nên hiệu quả xử lý COD tăng khi COD/N tăng có lẽ chủ yếu do tỷ lệ thành phần hữu cơ dễ sinh hủy trong các mẫu khác nhau.

Khả năng oxi hóa amoni

Từ số liệu các bảng 1, 2 và đồ thị 2 cho thấy hiệu quả quá trình oxi hóa amoni hoặc TKN (nitơ Kjeldahl) phụ thuộc chủ yếu vào nồng

độ ban đầu chứ ít phụ thuộc vào tỷ lệ COD/N. Tỷ lệ thời gian sục khí / khuấy 2 : 1 cho hiệu quả oxi hóa amoni cao hơn. Trong thời gian xử lý thiếu khí, nồng độ amoni trong nước hầu như không suy giảm. Tốc độ oxi hóa amoni phụ thuộc vào nồng độ ban đầu rất có thể do nguyên nhân là: do chu kỳ thí nghiệm ngắn, lượng oxi hòa tan đầy đủ, sự cạnh tranh phân hủy COD và amoni do các chủng vi sinh khác nhau không mạnh mà yếu tố quan trọng hơn là mật độ sinh

khối của từng loại trong đó. Khi đó tỷ lệ giữa nguồn thức ăn và vi sinh (tỷ lệ F/M, food - micro organism ratio) đóng vai trò quan trọng hơn.

Sự hình thành nitrit, nitrat

Nitrit và nitrat tạo thành kế tiếp nhau trong giai đoạn hiếu khí, khử nitrit và nitrat về dạng khí xảy ra trong giai đoạn thiếu khí cũng theo kiểu kế tiếp nhau từ hoá trị +5 về hóa trị không. Theo tài liệu [3, 4] trong quá trình hiếu khí, nồng độ nitrit thường rất thấp (nhỏ hơn 0,5 mg/l)

trừ trường hợp do bị hạn chế về nồng độ oxy hòa tan. Hiện tượng trên thường được quan sát đối với nước thải sinh hoạt có hàm lượng amoni không cao. Cũng có tác giả cho rằng độ kiềm cao trong nước thải là yếu tố thuận lợi để duy trì nồng độ nitrit cao [5].

Với các mẫu nước rác khi xử lý hiếu khí với nồng độ oxi dư thừa (3 - 5 mg/l), độ kiềm rất cao (khi kết thúc lượng kiềm dư đều cao hơn 1000 mg/l), nồng độ nitrit luôn luôn cao hơn nitrat (bảng 3).

Bảng 3: Tỷ lệ giữa $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ trong giai đoạn xử lý hiếu khí

Tỷ lệ		COD/N								
Tỷ lệ thời gian sục khí / khuấy (giờ/ giờ)		2,5			3,0			5,6		
		NO_2^- sinh ra	NO_3^- sinh ra	Tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	NO_2^- sinh ra	NO_3^- sinh ra	Tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$	NO_2^- sinh ra	NO_3^- sinh ra	Tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$
2 : 1	0 - 2 giờ	9,08	7,87	0,87	5,07	3,36	0,66	9,48	3,57	0,38
	3 - 5 giờ	10,14	8,75	0,86	4,15	2,23	0,54	22,03	14,5	0,67
	6 - 8 giờ	10,92	7,70	0,71	5,25	2,07	0,39	40,3	18,8	0,47
3 : 1	0 - 3 giờ	11,89	8,97	0,75	4,54	4,18	0,92	13,98	3,14	0,22
	4 - 7 giờ	12,4	8,83	0,71	8,31	1,17	0,14	35,98	21,1	0,59

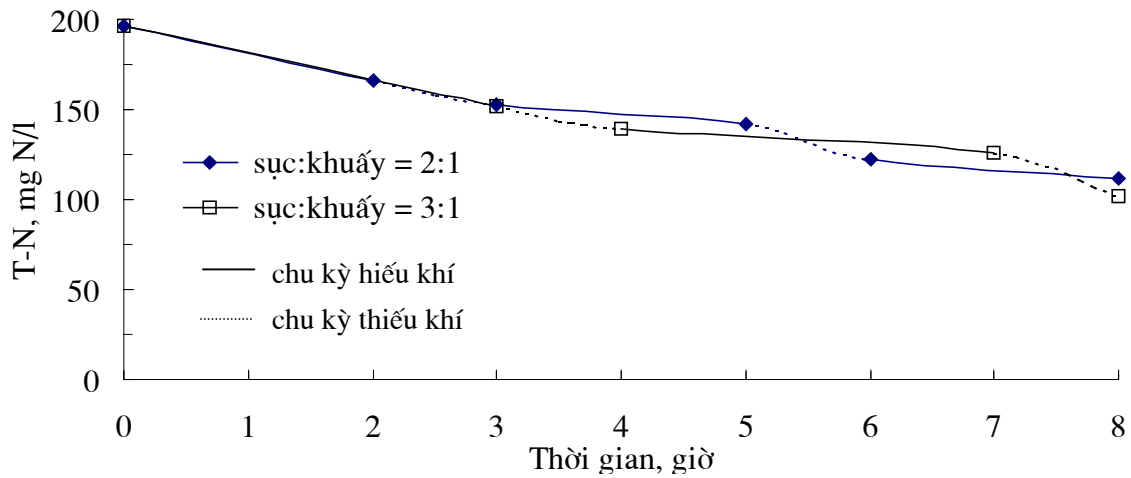
Với chu kỳ hiếu khí là 2 giờ, 3 giờ, khi tỷ lệ COD/N = 2,5, 3,0, 5,6 tỷ lệ giữa $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ khác nhau: ở các chu kỳ đầu tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ cao và giảm dần ở các chu kỳ sau, tức là càng ở giai đoạn sau nồng độ nitrit càng cao hơn so với nitrat. Tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ cũng phụ thuộc vào thời gian sục khí của chu kỳ, thời gian sục khí dài hơn (3 giờ so với 2 giờ) thường cho tỷ lệ $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ thấp hơn.

Trong điều kiện thí nghiệm đã trình bày, yếu tố thúc đẩy cả quá trình tạo thành nitrit (độ kiềm) và tạo nitrat (oxi hòa tan) đều được thỏa mãn, tuy vậy nồng độ nitrit vẫn cao hơn nitrat và ở các chu kỳ sau nồng độ amoni thấp hơn ở các chu kỳ trước, trong khi đó tốc độ oxi hóa amoni hay hiệu quả loại tổng nitơ TN không xảy ra hiện tượng đột biến. Hiện tượng này có thể là do tỷ lệ vi sinh Nitrosomonas (oxi hóa amoni thành nitrit) cao hơn loại Nitrobacter (oxi hóa nitrit thành nitrat) trong điều kiện cụ thể của thí nghiệm.

Hiệu quả xử lý tổng nitơ

Trong tất cả các điều kiện thí nghiệm, hiệu quả loại bỏ nitơ (TN) đạt từ 29% đến 48%, hiệu quả tăng khi tỷ lệ COD/N tăng. Mối tương quan giữa hiệu quả xử lý tổng nitơ và hiệu quả xử lý COD trong bảng 4 (ΔN là hiệu số của TN, ΔCOD là hiệu số của COD giữa đầu và cuối của quá trình xử lý trong 8 giờ) cho thấy, tỷ lệ $\Delta \text{COD}/\Delta N$ tăng khi tỷ lệ COD/N tăng và lệch nhau không nhiều với cùng tỷ lệ COD/N.

Sự suy giảm TN trong hệ do ba nguyên nhân: chuyển hóa thành khí nitơ, giải hấp thụ amoni và tham gia cấu tạo tế bào của vi sinh mới tạo thành, trong đó nguyên nhân đầu có vai trò quan trọng hơn cả. Hợp chất nitơ (chủ yếu là amoni) cũng hình thành trong quá trình phân hủy nội sinh (endogenous decay).



Hình 3: Hiệu quả xử lý tổng nitơ phụ thuộc vào tỷ lệ thời gian của chu kỳ hiếu khí / thiếu khí 2 : 1, 3 : 1 với tỷ lệ COD/N = 5,6

Bảng 4: Tỷ lệ $\Delta\text{COD}/\Delta\text{N}$ trong các điều kiện thí nghiệm khác nhau

Tỷ lệ COD/ N	Thời gian chu kỳ sục khí/ khuấy					
	2 : 1			3 : 1		
	ΔN (mg/l)	ΔCOD (mg/l)	$\Delta\text{COD}/\Delta\text{N}$	ΔN (mg/l)	ΔCOD (mg/l)	$\Delta\text{COD}/\Delta\text{N}$
2,5	62	152	2,45	66	147	2,22
3,0	95	436	4,45	81	444	5,48
5,6	84	619	7,35	94	634	6,7

Suy giảm COD là do các nguyên nhân: tạo thành cơ chất của các chủng vi sinh dị dưỡng, oxi hóa thành các hợp chất bền (CO_2 , H_2O) và chất cho điện tử trong quá trình thiếu khí. Quá trình phân hủy nội sinh làm tăng COD tan. Sự suy giảm TN và COD trong hệ là một quá trình liên quan đến nhiều yếu tố và rất khó dự đoán về tổng thể.

Từ số liệu của các bảng 1, 2, 3, 4 cho phép rút ra một vài nhận định sau:

Có xảy ra quá trình khử nitrit với tốc độ nhanh không kém khử nitrat (lưu ý thêm rằng trước khi khử về dạng khí nitrat đã phải chuyển hóa về nitrit).

COD cần thiết cho giai đoạn khử thấp hơn nhiều so với tỷ lượng của phản ứng (theo tài liệu, để khử tỷ lệ COD/N- NO_3 nằm trong khoảng từ 3,6 đến 10,2, trong khi đó tỉ lệ này

trong bảng 4 chỉ từ 2,2 đến 7,3 và đã bao gồm tất cả các quá trình xảy ra trong hệ). Nguyên nhân rất có thể là do quá trình phân hủy nội sinh, đặc biệt trong trường hợp tỷ lệ COD/N thấp.

IV - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu quá trình xử lý nitơ trong nước rác với kỹ thuật hiếu khí / thiếu khí theo kiểu gián đoạn với hàm lượng nitơ cao và tỷ lệ COD/N khác nhau.

Với các điều kiện oxi hòa tan, kiềm dư cao, trong giai đoạn hiếu khí tỷ lệ nitrit/nitrat luôn lớn hơn 1.

Tốc độ khử nitrit nhanh không kém nitrat.

Nhu cầu COD cho giai đoạn khử thấp hơn khá nhiều so với phản ứng tỷ lượng chúng tỏ

quá trình phân hủy nội sinh trong giai đoạn thiếu khí đóng vai trò cung cấp COD.

Hiệu ứng khử nitrit trên có thể tận dụng để xử lý các loại nước thải có tỷ lệ COD/N thấp nhằm tiết kiệm năng lượng và hóa chất trong vận hành hệ thống.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Cát. Sự biến động về chất lượng nước rác - cơ sở khoa học để xây dựng công nghệ xử lý, Tuyển tập toàn văn Báo cáo khoa học Hội nghị khoa học liên ngành về "Khoa học, Công nghệ, Môi trường" (2002).
2. METCAF & EDDY. Wastewater Engineering. Treatment, Disposal and Reuse. McGraw Hill, Inc. New York (1991).
3. WEF. Biological and Chemical Systems for Nutrient Removal (special publication). Alexandria, USA (1998).
4. G. Yaimaz, L. Ozturk. Wat. Sci. Techn. Vol. 43, No. 3, P. 307 -314 (2001).
5. Y. Eum, E. Choi. Wat. Sci. Techn., Vol. 45, No. 12, P. 89 - 96 (2002).
6. APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th edition (1995).