

Nghiên cứu xử lý nước ngầm nhiễm amôni bằng phương pháp sinh học kết hợp nitrat hóa và khử nitrat, với giá thể vi sinh là sợi acrylic

*Nguyễn Việt Anh, Phạm Thuý Nga, Nguyễn Hữu Thắng,
Nguyễn Văn Tín, Trần Đức Hạ, Trần Hiếu Nhuệ**
*Lêu Thọ Bách, Kenji Furukawa***

ABSTRACT

Groundwater in the aquifers of Hanoi is polluted with nitrogenous compounds predominately in the form of NH_4^+ (up to 20 mg/l). Microbiological removal of nitrogen compounds by Nitrification followed by Denitrification could be most appropriate technology for Hanoi. This study focuses on development of Nitrification - Denitrification process for nitrogen ammonia removal from ground water by using a novel acryl fiber (Biofill, NET Co. Ltd., Japan) for fixed-bed media. Results show that: with influent concentration of nitrogen ammonia 20 mg/l, hydraulic retention time HRT = 1h in Nitrification reactor, a stable nitrogen ammonia removal achieved with average efficiency 98.7% (93.2 - 99.9%). Nitrogen loading rate NLR = 0.01 - 0.62 kg N-NH₄/(m³.d). Alkalinity was necessary to added by NaHCO₃ with minimum concentration of 50 mg/l. In Denitrification reactor a required HRT to achieve stable removal of Nitrate was 2 h. Average removal efficiency of Nitrate was 94.2% (90.09 - 98.37%). NLR = 0.04 - 0.16 g N-NO₃/(g VSS.d) or 0.09 - 0.39 kg N-NO₃/(m³.d). Required ratio of CH₃COONa as C-source to be added per equivalent nitrogen removed COD/N = 6.92. Remaining concentration of COD, NH₄⁺ and NO₂⁻ were major concerns of Denitrification process effluent. Post treatment by aeration and filtration are suggested to be introduced after Denitrification. Research results show positive results and open a promising solution for groundwater quality improvement in Hanoi city.

Keywords: ammonia nitrogen, COD, denitrification, ground water, nitrification, water treatment.

I. TỔNG QUAN

1. Hiện trạng ô nhiễm Nitơ Amôn trong nước ngầm khu vực Hà Nội

Việc khai thác nước ngầm ở Hà Nội hiện nay được tiến hành dưới nhiều hình thức và quy mô khác nhau. Công ty Kinh doanh nước sạch Hà Nội (KDNSHN) hiện đang khai thác từ 9 bến giếng lớn, tổng số khoảng 130 giếng, công suất tổng cộng 400.000 - 450.000 m³/ngđ. Bên cạnh đó, theo thống kê chưa đầy đủ, ở Hà Nội có trên 500 lỗ khoan công nghiệp quy mô nhỏ, do các xí nghiệp, viện nghiên cứu, bệnh viện, trường học, các đơn vị vũ trang... tự quản lý, mỗi ngày khai thác khoảng 50.000 - 60.000 m³. Toàn thành phố còn có trên 100.000 lỗ khoan nhỏ kiểu UNICEF, với lượng nước khai thác tối 200.000 m³/ngày. Tổng lượng nước ngầm đang khai thác mỗi ngày tại Hà Nội lên đến 600.000 -

*Trung tâm Kỹ thuật Môi trường Đô thị và Khu công nghiệp (CEETIA), Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

**Khoa Xây dựng, Trường ĐHTH Kumamoto, Nhật Bản

650.000 m³. Giá trị này đã tiệm cận với giá trị giới hạn có thể khai thác nước ngầm một cách an toàn và đặt nguồn nước ngầm trước nguy cơ cạn kiệt và ngày càng ô nhiễm [1].

Do thực trạng hệ thống cấp - thoát nước, xử lý nước cấp và nước thải, chất thải rắn chưa đồng bộ, cộng thêm đó là sự phát triển của các ngành công - nông nghiệp ngày một tăng trong thời gian gần đây, chưa kể đến các quá trình diễn ra trong tự nhiên, ở điều kiện địa chất - thuỷ văn phức tạp ở vùng Thủ đô sông Hồng, đã gây cho nguồn cấp nước duy nhất của chúng ta hiện nay - nguồn nước ngầm, nguy cơ ô nhiễm ngày một cao, trong đó có ô nhiễm các hợp chất chứa nitơ.

Theo kết quả nghiên cứu của nhiều đề tài đã và đang thực hiện, hàm lượng amoni trong nước của tầng q₁ dao động từ vết đến 30 mg/l. Hầu hết các khu vực đều nhiễm bẩn amôni, trong đó có các khu vực nhiễm bẩn nặng như: Pháp Vân, Đinh Công, Hạ Đình, Kim Giang, Tương Mai, Bạch Mai, Bách Khoa, Kim Liên, Quỳnh Mai. Một số khu vực nhiễm bẩn nhẹ như Lương Yên, Yên Phụ, Ngõ Sĩ Liên, Đồn Thuỷ. Ngoài ra một số khu vực cũng đã có dấu hiệu nhiễm bẩn như Ngọc Hà, Mai Dịch. Nhìn chung các khu vực bị nhiễm bẩn nặng amoni tập trung nhiều hơn ở khu vực phía Nam thành phố và khu Trung tâm. Cao nhất là khu vực Pháp Vân, Đinh Công (~ 20 mg/l), sau đó là khu vực Hạ Đình (~ 12 mg/l), Tương Mai (~ 10 mg/l) [1]. Hàm lượng nitrat và nitrit thường không cao.

Về nguyên nhân gây ô nhiễm các hợp chất nitơ cho đến nay vẫn còn nhiều ý kiến. Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng có mối quan hệ thuỷ lực giữa sông Hồng và nguồn nước dưới đất vùng Hà Nội. Một số ý kiến cho rằng có thể diễn ra quá trình thẩm xâm xuyên nước mặt xuống các tầng chứa nước phía dưới thông qua các cửa sổ địa chất thuỷ văn - liên hệ trực tiếp giữa các tầng chứa nước phía trên và phía dưới ở Hà Nội, các chất ô nhiễm như các hợp chất nitơ sẽ từ nước mặt thẩm xâm xuống nước dưới đất. Cũng có những ý kiến cho rằng nguyên nhân ô nhiễm nước dưới đất bởi các hợp chất nitơ là do tự nhiên. Nhưng dù vẫn còn các ý kiến khác nhau thì vấn đề ô nhiễm nước dưới đất bởi các hợp chất nitơ, đặc biệt là amôni, là rõ ràng, từ đó cũng thấy được sự cần thiết của việc nghiên cứu các phương pháp xử lý ô nhiễm nitơ trong nước ngầm cho Thủ đô Hà Nội.

2. Tác hại của các hợp chất nitơ. Các quy định về hàm lượng các hợp chất chứa nitơ

Các hợp chất nitơ trong nước có thể gây nên một số bệnh nguy hiểm cho người sử dụng nước. Nitrat tạo ra chứng thiếu Vitamin và có thể kết hợp với các amin để tạo nên những nitrosamin là nguyên nhân gây ung thư ở người cao tuổi. Trẻ sơ sinh đặc biệt nhạy cảm với nitrat lọt vào sữa mẹ, hoặc qua nước dùng để pha sữa. Sau khi lọt vào cơ thể, nitrat được chuyển hóa nhanh thành nitrit nhờ vi khuẩn đường ruột. Ion nitrit còn nguy hiểm hơn nitrat đối với sức khoẻ con người. Khi tác dụng với các amin hay alkyl cacbonat trong cơ thể người chúng có thể tạo thành các hợp chất chứa nitơ gây ung thư. Các nitrit tác động lên huyết sắc tố hemoglobin (Hb) có nhiệm vụ vận chuyển oxy, biến nó thành methemoglobin (Met-Hb) không còn khả năng vận chuyển oxy. Nhờ hệ men đặc biệt, Met-Hb có thể chuyển thành Oxy-Hemoglobin (Oxy-Hb). Ở trẻ nhỏ, Met-Hb không thể chuyển thành Oxy-Hb vì ở trẻ sơ sinh hệ men cần thiết chưa phát triển đầy đủ. Ở trẻ sơ sinh, nước dạ dày ít, các vi khuẩn tạo ra nhiều nitrit. Mặt khác dạ dày trẻ sơ sinh kém axit nên không ngăn cản được nitrat chuyển thành nitrit. Kết quả là một lượng lớn nitrit chiếm lấy huyết sắc tố và biến thành Met-Hb, mất khả năng vận chuyển oxy đến các mô, làm trẻ xanh xao, bệnh tật (Bệnh Blue Baby) [2].

Nitơ amôn có mặt trong nước ngầm làm giảm hiệu quả của khâu khử trùng bằng clo, do nó phản ứng với clo để tạo thành các cloramins, có tác dụng sát khuẩn yếu hơn nhiều so với clo (khoảng 1.000 lần). Ngoài ra nó còn giảm khả năng xử lý sắt, mangan bằng công nghệ truyền thống.

Nitơ amôni là nguồn dinh dưỡng, tạo điều kiện cho các vi sinh vật nước, kể cả tảo, phát triển nhanh, làm ảnh hưởng đến chất lượng nước thương phẩm, đặc biệt là độ trong, mùi, vị, nhiễm khuẩn.

Trước năm 2002, Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN yêu cầu nồng độ amôni trong nước cấp cho sinh hoạt < 3 mg/l. Từ 4/2002, Quyết định số 1329/2002 của Bộ Y tế quy định $\text{NH}_4^+ < 1,5 \text{ mg/l}$, tương đương Hướng dẫn của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO). Tiêu chuẩn của các nước Cộng đồng châu Âu (EC) yêu cầu $\text{NH}_4^+ < 0,5 \text{ mg/l}$ (Xem Bảng 1.1).

Bảng 1.1. Các tiêu chuẩn Việt Nam và quốc tế đối với các hợp chất Nitơ [1]

Chỉ tiêu	Đơn vị	Tiêu chuẩn EPA	Tiêu chuẩn EC (80/778/EEC)			Hướng dẫn của WHO (1993)	TCVN		
			MCL	GL	MAC		(1)	(2)	(3)
Amôni (NH_4^+)	mg/l			0.5	1.5	3*	3*	1.5*	
Nitrat (NO_3^-)	mg/l	44.3	25	50	50	6 (theo N)	22.1	50	
Nitrit (NO_2^-)	mg/l	4.4		0.1	3	0	0	3	
Độ ôxy hoá KMnO_4	mg/l					2	2	2	

Ghi chú: (1) - 20 TCN 33-85: Tiêu chuẩn ngành của Bộ XD; (2) - TCVN 5501-91: Tiêu chuẩn Nhà nước đối với nước ăn uống; (3) - Tiêu chuẩn theo Quyết định 1329/2002 - BYT/QĐ ngày 18/4/2002; a - nước ngầm; MCL - Maximum Contaminant Levels (nồng độ cho phép tối đa); GL - Guidelines (Hướng dẫn); MAC - Macximum Acceptable Concentration (nồng độ tối đa chấp nhận được).

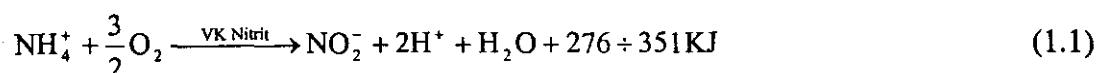
3. Các phương pháp xử lý amôni trong nước

Trong nước ngầm, các hợp chất nitơ có thể tồn tại dưới dạng các hợp chất hữu cơ, nitrit, nitrat, và amôni. Có rất nhiều phương pháp xử lý amôni trong nước ngầm đã được các nước trên thế giới thử nghiệm và đưa vào áp dụng: Làm thoáng để khử NH_3 ở môi trường pH cao (pH = 10... 11); clo hoá với nồng độ cao hơn điểm đột biến (break-point) trên đường cong hấp thụ clo trong nước, tạo cloramin; Trao đổi ion NH_4^+ và NO_3^- bằng các vật liệu trao đổi Kation/Anion, như Klynoptilolyte hay Sepiolite; Nitrat hoá bằng phương pháp sinh học; Nitrat hoá kết hợp với Khử nitrat; Công nghệ Annamox, Sharon/Annamox (nitrit hoá một phần amôni, sau đó amôni còn lại là chất trao điện tử, nitrit tạo thành là chất nhận điện tử, được chuyển hoá thành khí nitơ nhờ các vi khuẩn ký khí loại *Planctomyctete*); Phương pháp điện hoá, điện thẩm tách, điện thẩm tách đảo chiều; v.v... [2]

Vấn đề xử lý amôni trong nước cấp, nhất là ở mức nồng độ cao cỡ 10 - 20 mg/l và hơn nữa, còn khá mới mẻ không những chỉ ở Việt Nam mà còn trên thế giới. Điều đó đã thúc đẩy chúng tôi thực hiện đề tài nghiên cứu này. Trong điều kiện Việt Nam nói chung và Hà Nội nói riêng, cần phải tìm ra một phương pháp phù hợp, đảm bảo một số yêu cầu như: Hiệu quả xử lý cao, làm việc ổn định, chi phí chấp nhận được, phù hợp với các thông số chất lượng nước của ta. Nhiều nghiên cứu gần đây cho thấy trong số các phương pháp xử lí amôni trong nước cấp thì phương pháp oxy hoá vi sinh - lọc sinh học ngập nước có thổi khí, có hoặc không có quá trình Khử nitrat (tùy theo nồng độ amôni ban đầu) tỏ ra có nhiều ưu điểm hơn cả. Phương pháp này không gây ô nhiễm, không cần giai đoạn xử lý phụ như phương pháp clo hoá, hoặc tốn kém trong công đoạn hoàn nguyên vật liệu như trao đổi Kation [1].

4. Cơ chế sinh hoá của quá trình xử lý amôni trong nước ngầm

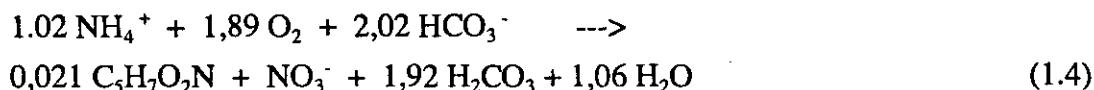
Đầu tiên, amôni được oxy hóa thành các nitrit nhờ các vi khuẩn *Nitrosomonas*, *Nitrosospire*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* (pha thứ 1). Sau đó các ion nitrit bị oxy hóa thành nitrat nhờ các vi khuẩn *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* (pha thứ 2). Các vi khuẩn Nitrat hóa *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* thuộc loại vi khuẩn tự dưỡng hóa năng. Năng lượng sinh ra từ phản ứng nitrat hóa (Nitơ Amôn là chất nhường điện tử) được vi khuẩn sử dụng trong quá trình tổng hợp tế bào. Nguồn Cacbon để sinh tổng hợp ra các tế bào vi khuẩn mới là Cacbon vô cơ (HCO_3^- là chính). Ngoài ra chúng tiêu thụ mạnh O_2 .



Tổng hợp hai quá trình chuyển hóa (1.1) và (1.2):



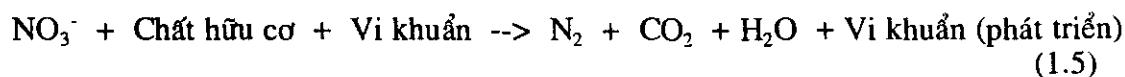
Nếu tính cả các quá trình tổng hợp sinh khối, ta có (Gujer, 1974):



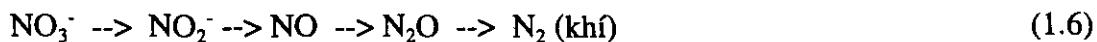
Quá trình trên thường được thực hiện trong bể phản ứng sinh học với lớp bùn dính bám trên các vật liệu mang - giá thể vi sinh. Việc tạo màng sinh vật trên bề mặt vật liệu mang sẽ làm tăng tốc độ phản ứng sinh hóa đồng thời tăng tuổi thọ của bùn hoạt tính.

Vận tốc quá trình oxy hóa Nitơ Amon phụ thuộc vào tuổi thọ bùn (màng vi sinh vật), nhiệt độ, pH của môi trường, nồng độ vi sinh vật, hàm lượng Nitơ Amon, oxy hòa tan, vật liệu lọc... Các vi khuẩn Nitrat hóa có khả năng kết hợp thấp, do vậy việc lựa chọn vật liệu lọc nơi các màng vi sinh vật dính bám cũng có ảnh hưởng quan trọng đến hiệu suất làm sạch và sự tương quan sản phẩm của phản ứng sinh hóa. Sử dụng vật liệu mang phù hợp làm giá thể cố định vi sinh cho phép giữ được sinh khối trên giá thể, tăng tuổi thọ bùn, nâng cao và ổn định hiệu suất xử lý trong cùng một khối tích công trình cũng như tránh được những sốc do thay đổi điều kiện môi trường.

Để loại bỏ nitrat trong nước, sau công đoạn Nitrat hóa amoni là khâu Khử nitrat sinh hóa nhờ các vi sinh vật dị dưỡng trong điều kiện thiếu khí (anoxic). Nitrit và nitrat sẽ chuyển thành dạng khí N_2 . Để thực hiện phương pháp này, người ta cho nước qua bể lọc khí với vật liệu lọc, nơi dính bám và sinh trưởng của vi sinh vật Khử nitrat. Quá trình này đòi hỏi nguồn cơ chất - chất cho điện tử. Chúng có thể là chất hữu cơ, H_2S , v.v... Nếu trong nước không có oxy nhưng có mặt các hợp chất hữu cơ mà vi sinh hấp thụ được, trong môi trường anoxic, khi đó vi khuẩn dị dưỡng sẽ sử dụng NO_3^- như nguồn oxy để oxy hóa chất hữu cơ (chất nhường điện tử), còn NO_3^- (chất nhận điện tử) bị khử thành khí nitơ theo phương trình sau:

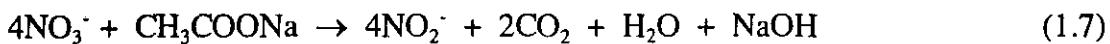


Trên thực tế quá trình Khử nitrat là tổng hợp của bốn phản ứng nối tiếp sau:

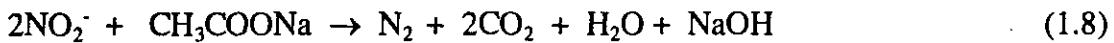


Vi khuẩn thu năng lượng để tăng trưởng từ quá trình chuyển hóa NO_3^- thành khí N_2 và cần có nguồn Cacbon để tổng hợp tế bào. Do đó khi khử NO_3^- sau quá trình nitrat hóa

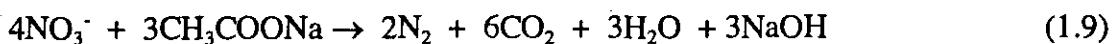
mà thiếu các hợp chất hữu cơ chứa cacbon thì phải đưa thêm các chất này vào nước. Hiện nay người ta thường sử dụng khí tự nhiên (chứa metan), rượu, đường, cồn, dấm, axetat natri, v.v... Axetat natri là một trong những hoá chất thích hợp nhất. Quá trình phản ứng diễn ra như sau:



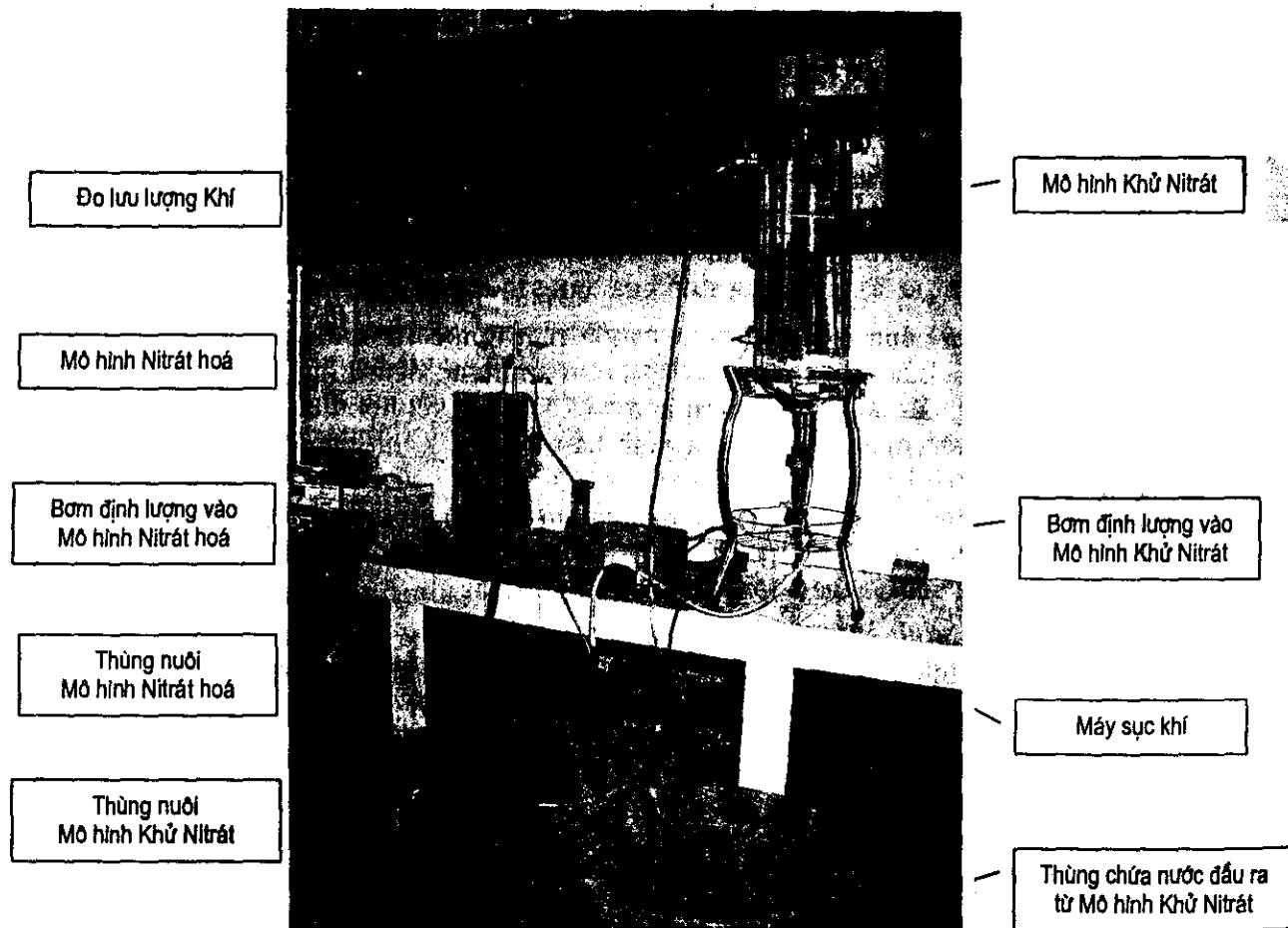
Sau đó:



Tổng hợp 2 quá trình:

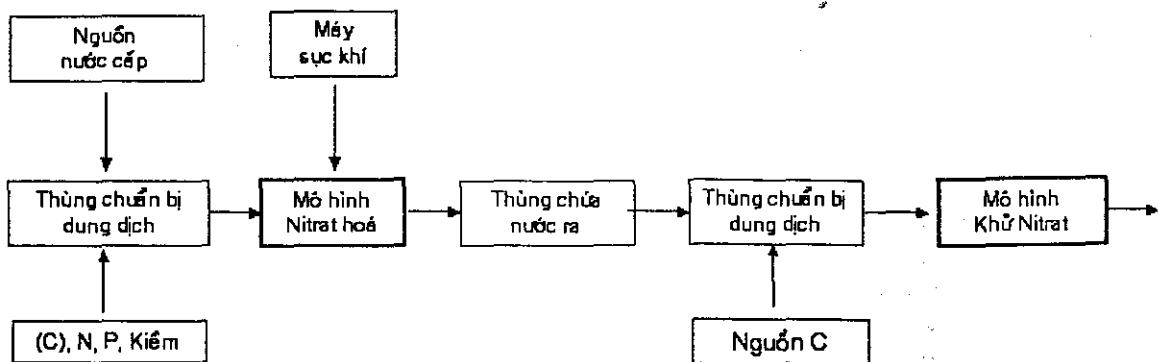


II. MÔ TẢ THÍ NGHIỆM



Hình 2.1. Mô hình thí nghiệm xử lý Nitơ Amôn trong nước ngầm tại Trung tâm CEETIA, Trường ĐHXD Hà Nội

Mô hình Nitrat hoá và Khử nitrat hoá được mô tả như Hình 2.1. và 2.2.

**Hình 2.2. Sơ đồ công nghệ xử lý Amôni bằng phương pháp Nitrat hoá - Khử nitrat**

1. Mô hình Nitrat hoá

Mô hình Nitrat hoá được làm bằng nhựa tổng hợp trong suốt, hình hộp chữ nhật, kích thước B x L x H = 10 x 14.5 x 40 cm, dung tích chứa 5,8 l, chia làm 3 ngăn. Vật liệu mang - giá thể vi sinh là sợi Acrylic chuyên dụng, có đặc tính nhẹ, rẻ, dạng sợi xù xì (để tăng độ bám cho màng vi sinh vật - biofilm), đường kính 1.5 mm, kết nối với nhau thành mạng lưới, màu trắng, do Công ty Biofill, NET Co. Ltd. (Nhật Bản) sản xuất. Vật liệu mang được bố trí đều ở 2 ngăn ngoài. Nước được đưa vào mô hình theo chế độ xáo trộn hoàn toàn (complete mixed), liên tục 24/24h, bằng Bơm định lượng EYE LA Roller Pump RP_2000 (Nhật Bản). Mô hình được trang bị máy sục khí Aquarium Air Pump 9600 (Trung Quốc) với lưu lượng 0 - 1.1 l O₂/p (20°C). Không khí được dẫn vào mô hình bằng ống nhựa mềm, đi qua lưu lượng kế, sau đó tới đầu khuỷch tán khí bằng đá xốp đặt ở đáy ngăn giữa. Việc sục khí gián tiếp (không trực tiếp đưa không khí vào khối vật liệu lọc) nhằm tránh cho bùn khỏi xáo trộn và rửa trôi ra ngoài theo nước. Nằm tránh ánh sáng mặt trời chiếu vào sẽ kích thích sự phát triển của rong rêu, mô hình được che kín. Để đảm bảo cho điều kiện làm việc tốt (20 - 25°C), mùa đông mô hình được sưởi ấm bằng bóng đèn. Mô hình được vận hành liên tục từ 2/2003 - 7/2004.

2. Mô hình Khử nitrat

Mô hình Khử nitrat được làm bằng nhựa tổng hợp trong suốt, hình trụ, đường kính 200 mm, cao 500 mm, dung tích 13,2 l. Vật liệu mang cho màng vi sinh vật cũng là sợi Acrylic Biofilm Net., hình sợi, đường kính 1,5 mm, kết nối thành dạng xương cá. Vật liệu mang được bố trí đều trong toàn bộ thể tích của mô hình. Nước đi qua mô hình theo chiều từ dưới lên trên. Mô hình được che kín bằng vải đen để tránh sự phát triển của rêu. Nước được đưa vào mô hình bằng bơm định lượng Ismatec (Thụy Sĩ). Mô hình Khử nitrat hoá được vận hành liên tục từ 2/2004 - 7/2004.

3. Chuẩn bị bùn

Bùn cho mô hình Nitrat hoá được chuẩn bị bằng cách lấy bùn từ bể Aeroten của Trạm xử lý nước thải đang hoạt động (Toà nhà Vietcombank), lọc lấy bùn thịt, đưa vào bình sục khí liên tục. Dung dịch nuôi được cấp theo mẻ (xem thành phần nước pha để nuôi mô hình) cho tới khi xuất hiện các vi khuẩn Nitrat hoá. Mẫu nước được lấy ở đầu vào và đầu ra của mô hình để theo dõi quá trình Nitrat hoá. Thời gian tạo bùn nitrat hoá kéo dài khoảng 2 tháng (12/2002 - 2/2003). Sau đó ~500 ml bùn đặc (đã lắng) được lấy đưa vào mô hình Nitrat hoá. Bùn dính bám tốt và phân bố đều trên toàn bộ khối vật liệu mang sau 1 h sục khí đã cho thấy khả năng ưu việt của sợi Acrylic.

Bùn cho mô hình Khử nitrat được tạo từ bùn của mô hình Nitrat hoá đã vận hành từ trước, cho chạy tuần hoàn trong điều kiện kỵ khí với dung dịch nuôi có bổ sung nguồn cacbon.

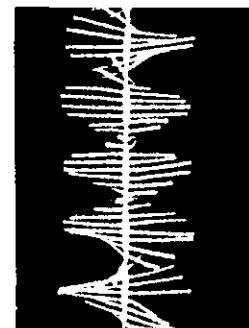
4. Chuẩn bị dung dịch nuôi

Dung dịch nuôi mô hình Nitrat hoá là dung dịch nhân tạo, được chuẩn bị từ nước máy, để trong bồn hở vài giờ sau khi lấy từ vòi để cho bay hơi hết clo dư (nếu có), sau đó pha với hỗn hợp hoá chất như Bảng 2.1. Hàm lượng nitơ amôn trong dung dịch nuôi là ~ 10, 20 và 40 mg/l. Lượng kiềm được bổ sung vào dung dịch nuôi từ 15/3/2003, thay đổi từ 400 đến 30 mg NaHCO₃/l, và được cố định ở giá trị 50 mg/l ở các giai đoạn sau, khi đã xác định được đây là nồng độ tối thiểu cần thiết.

Dung dịch nuôi mô hình Khử nitrat là nước đầu ra của mô hình Nitrat hoá, có bổ sung thêm chất hữu cơ (nguồn cacbon). Trong giai đoạn đầu, dấm ăn được dùng làm nguồn cacbon. Sau đó, nguồn cacbon được thay bằng dung dịch axetat natri. Nồng độ axetat natri đưa vào dung dịch là: 260 - 400 mg/l, để đảm bảo tỷ lệ COD/N cần thiết ~ 5 - 6 (Henze, 2002), để tránh hiện tượng “đói” (Starvation) và cho phép khử lượng oxy hòa tan trong nước (nếu có) không có lợi cho quá trình Khử nitrat. Chỉ tiêu COD được lấy mẫu trong nước đầu vào và ra của mô hình Khử nitrat để theo dõi.

Bảng 2.1. Nồng độ dung dịch nuôi mô hình Nitrat hoá

Hoá chất	Nồng độ (mg/l)
NH ₄ Cl	152,8 (từ 12/2002 đến 2/2003); 76,4, ứng với N-NH ₄ ⁺ = 40; 20 mg/l
MgSO ₄ .7H ₂ O	100
CH ₃ COONa.3H ₂ O	28,4 (từ 12/2003 đến 2/2003); 0
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	91,7
NaHCO ₃	400 .. 50 (từ 16/3/2003)



Hình 2.3. Vật liệu mang Acrylic

5. Các chế độ vận hành mô hình

Bảng 2.2. Chế độ vận hành mô hình Nitrat hoá

Thời gian	Chế độ vận hành
20/12/2002 - 20/1/2003	(i) Tao bùn, khởi động, chạy tuần hoàn
20/1/2003 - 12/5/2003	(1) ... (3) HRT=21.2 h, N-N-NH ₄ ⁺ in = 20 ... 40 mg/l, NaHCO ₃ = 0 mg/l
12/5/2003 - 23/7/2003	(4) ... (10) HRT=21.2 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 400 ... 50 mg/l
23/7/2003 - 29/7/2003	(11) HRT=16 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
29/7/2003 - 8/8/2003	(12) HRT=8 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
8/8/2003 - 11/8/2003	(13) HRT=6 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
11/8/2003 - 14/8/2003	(14) HRT=4 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l

14/8/2003 - 20/8/2003	(15) HRT=2 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
28/8/2003 - 27/8/2003	(16) HRT=1 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
27/8/2003 - 31/8/2003	(17) HRT=0.5 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
1/9/2003 - 24/9/2003	(18) HRT=2 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
24/9/2003 - 4/10/2003	(19) HRT=2 h, N-NH ₄ ⁺ in = 10 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
4/10/2003 - 21/10/2003	(20) HRT=1 h, N-NH ₄ ⁺ in = 10 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
21/10/2003 - 23/4/2004	(21) HRT=2 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l
23/4/2004 - 30/7/2004	(22) HRT=1 h, N-NH ₄ ⁺ in = 20 mg/l, NaHCO ₃ = 50 mg/l

Bảng 2.3. Chế độ vận hành mô hình Khử nitrat

Thời gian	Chế độ vận hành
5/1/2004 - 16/1/2004	(i) Chạy tuần hoàn. 0.02 - 0.16 l/dâm/l, HRT = 5,5 h.
16/1/2004 - 9/3/2004	(ii) ... (iii) Chạy tuần hoàn. 130 - 340 mg CH ₃ COONa.3H ₂ O/l, HRT = 5,5 h
9/3/2004 - 28/3/2004	(1) Chạy thẳng. 260 mg CH ₃ COONa.3H ₂ O/l, HRT = 5,5 h.
28/3/2004 - 14/4/2004	(2) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 5,5 h.
14/4/2004 - 23/4/2004	(3) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 4,07 h.
23/4/2004 - 12/5/2004	(4) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 3 h.
12/5/2004 - 16/6/2004	(5) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 2 h.
16/6/2004 - 22/7/2004	(6) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 1 h.
22/7/2004 - 26/7/2004	(7) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 0,5 h.
26/7/2004 - 30/7/2004	(8) 400mg CH ₃ COONa.3H ₂ O /l, HRT = 1 h.

Các mô hình được chạy với các chế độ khác nhau (Xem Bảng 2.2, 2.3), mục đích là xác định các thông số phù hợp sao cho đạt hiệu quả xử lý cao nhất nhưng đảm bảo yêu cầu về mặt kinh tế. Các tiêu chí để lựa chọn chế độ vận hành là:

- Thời gian lưu nước tối thiểu, đồng nghĩa với việc giảm khối tích công trình xử lý.
- Loại hoá chất phù hợp: chất nuôi, nguồn cacbon, chất kiềm, v.v...
- Lượng hoá chất bổ sung tối thiểu, để giảm chi phí vận hành trạm xử lý, nghĩa là chi phí sản xuất nước tối thiểu nhưng vẫn đạt hiệu quả xử lý: chất kiềm, nguồn cacbon, v.v...
- Xác định các yếu tố khác ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý như nhiệt độ, độ kiềm, hàm lượng oxy hòa tan, sự có mặt và ảnh hưởng của các hợp chất gây ức chế quá trình xử lý như sắt, mangan, nitrit, v.v...

III. CÁC KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

1. Mô hình Nitrat hoá

Mô hình vận hành với hàm lượng nitơ amôni trong nước thí nghiệm ~ 20mg/l (là giá trị N-NH₄⁺ cao trong nước ngầm ở một số nhà máy nước của Hà Nội hiện nay), quá trình

xử lý đạt hiệu suất cao, từ 93,2 - 99,9% (trung bình 98.7%) với thời gian lưu nước HRT tối thiểu = 1h. Hàm lượng $\text{N}-\text{NH}_4^+$ sau mô hình chỉ còn xấp xỉ 0 - 0.53 mg/l.

Trong giai đoạn khởi động, cần bổ sung thêm các chất dinh dưỡng như N, P trong dung dịch nuôi mô hình, do hàm lượng các chất này trong nước ngâm thường thấp. Khi mô hình làm việc ổn định, không cần bổ sung các chất dinh dưỡng nữa. Mô hình đạt được độ ổn định theo hiệu quả xử lý sinh học sau thời gian 2 tháng vận hành.

Vật liệu mang Acrylic hoàn toàn phù hợp làm giá thể dinh bám vi sinh trong xử lý hiệu khí. Việc sục khí gián tiếp cho phép màng vi sinh vật được giữ ổn định ở trên vật liệu. Có thể thực hiện việc sục khí trực tiếp trong những nghiên cứu tiếp theo.

Với hàm lượng amôni trong nước ngâm <11 mg/l, có thể chỉ cần thực hiện một quá trình Nitrat hoá. Nếu hàm lượng nitơ amôn trong nước lớn hơn, cần thực hiện cả 2 quá trình Nitrat hoá - Khử nitrat, để có thể đạt yêu cầu chất lượng nước với cả chỉ tiêu NO_3^- , vì NH_4^+ được chuyển hoá thành NO_3^- (Tiêu chuẩn nước uống của Bộ Y tế: $\text{NH}_4^+ < 1,5 \text{ mg/l}$, $\text{NO}_2^- < 3 \text{ mg/l}$, $\text{NO}_3^- < 50 \text{ mg/l}$).

Cấu trúc lựa chọn của mô hình tương ứng với tải trọng theo $\text{N}-\text{NH}_4^+$ (NLR) trên một đơn vị khối tích của bể phản ứng xác định được là: $\text{NLR} = 0.01 - 0.62 \text{ kg N-NH}_4^+ / (\text{m}^3 \cdot \text{ngd})$, hiệu quả xử lý NH_4^+ đạt cao và ổn định, từ 93.2 - 99.9% (trung bình 98.7%). Chưa có điều kiện xác định tải trọng hữu cơ tối đa cho phép trên sinh khối.

Sau quá trình Nitrat hoá, độ kiềm và pH của nước sau xử lý giảm, do phản ứng Nitrat hoá tiêu thụ ion HCO_3^- (xem phương trình (1.4)). Nếu độ kiềm trong nước nguồn không đảm bảo, cần bổ sung thêm kiềm. Theo lý thuyết, quá trình Nitrat hoá diễn ra tốt nhất ở $\text{pH} = 7 - 7.8$. Khi $\text{pH} < 7$ thậm chí quá trình Nitrat hoá có thể bị kìm hãm. Điều này cũng được kiểm chứng trong trong giai đoạn đầu của quá trình thí nghiệm, mô hình Nitrat hoá không được bổ sung thêm kiềm. Khi ta cho hàm lượng kiềm phù hợp thì quá trình xử lý đạt hiệu quả cao, ổn định. Với nguồn nước lấy cho thí nghiệm tại Trung tâm CEETIA, liều lượng kiềm tối thiểu cần bổ sung là 50 mg NaHCO_3/l . Tỷ lệ chuyển hoá NH_4^+ và độ kiềm theo lý thuyết (Gujer & Jenkins, 1974) được kiểm chứng từ kết quả thực nghiệm. Nếu hàm lượng kiềm bổ sung nhiều, pH cao, lại không có lợi cho quá trình xử lý, do NH_4^+ chuyển thành dạng NH_3 tự do là chất kìm hãm quá trình phát triển của vi sinh vật.

Oxy hòa tan (DO) luôn đạt giá trị tối thiểu, $> 4 \text{ mg/l}$. DO thấp dẫn đến hàm lượng sản phẩm trung gian NO_2^- cao, do không được chuyển hoá thành NO_3^- , là chất kìm hãm, làm giảm hiệu suất xử lý. Nhiệt độ $> 20^\circ\text{C}$ thích hợp cho quá trình Nitrat hoá. Nhiệt độ $< 20^\circ\text{C}$ dường như không thuận lợi cho quá trình xử lý.

Lượng bùn dư nhiều ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý. Trong giai đoạn cuối của thí nghiệm, lượng bùn sinh ra nhiều, màng vi sinh dày, tỷ lệ F/M không thích hợp và điều kiện hiệu khí không đảm bảo cho vi sinh là lý do dẫn đến hiệu quả xử lý giảm (Hình 2.2/e). Việc sục khí trực tiếp và xả bùn dư có thể khắc phục được hạn chế này.

2. Mô hình Khử nitrat

Mô hình được vận hành từ thời gian đầu tháng 2/2004 cho đến cuối tháng 7/2004. Sau gần 6 tháng đưa mô hình vào vận hành, kết quả thực nghiệm cho thấy mô hình hoạt động tốt, ổn định. Hiệu quả Khử nitrat đạt trung bình 95.14%. Thời gian lưu nước tối thiểu để đạt hiệu suất cao và ổn định ($> 95\%$) là $\text{HRT} = 2 \text{ h}$. Giảm thời gian lưu nước xuống 1h và 0,5h dẫn đến hiệu quả xử lý thấp và không ổn định (90 - 95%). Dù Tiêu chuẩn cho phép đối với nồng độ NO_3^- là 50 mg/l, nhưng quá trình khử xảy ra không hoàn toàn dễ làm cho nồng độ sản phẩm trung gian của quá trình Khử nitrat là NO_2^- trong nước

cao. Bản thân nitrit cũng là chất độc, ức chế và kìm hãm qua trình chuyển hoá hữu cơ sinh học, dẫn đến hiệu quả xử lý không đạt kết quả tối ưu.

Vật liệu mang Acrylic hoàn toàn phù hợp làm giá thể dính bám vi sinh trong xử lý khí khí.

Độ kiềm và pH của nước sau xử lý tăng. Điều này phù hợp với lý thuyết. Giá trị pH trong bể phản ứng đạt 6.89 - 8.19. Điều này cho thấy việc bổ sung thêm kiềm vào quá trình Nitrat hoá còn có ý nghĩa làm cho quá trình Khử nitrat sau đó được ổn định. Theo lý thuyết thì quá trình khử nitrat diễn ra tối ưu với pH = 7 - 8.

Sau xử lý NO_2^- ở đâu ra mô hình Khử nitrat vẫn còn có lúc cao hơn tiêu chuẩn cho phép (3 mg/l). Điều này có thể giải thích do phản ứng Khử nitrat chưa xảy ra hoàn toàn, với sản phẩm trung gian NO_2^- , trong điều kiện môi trường không thích hợp (pH, nhiệt độ, hoặc do sự có mặt của các chất ức chế,...). Cần sục khí bổ sung sau quá trình xử lý. Cũng có thể do lượng nitơ amôn còn dư trong nước vào mô hình được Nitrit hoá nhờ các vi sinh vật hiếu khí có trong mô hình. Để khắc phục vấn đề trên, có thể thực hiện các giải pháp: tăng thời gian lưu nước và điều chỉnh tỷ lệ F/M phù hợp; bổ sung thêm axetat natri để sử dụng hết oxy hòa tan còn trong nước; sục khí bổ sung sau công đoạn Khử nitrat.

Nồng độ cơ chất cần thiết để khử nitrat, nitrit và DO (không kể sinh tổng hợp tế bào) C_s tính bằng phương trình:

$$C_s = 0.357 W_e (1,0\text{N-NO}_3^- + 0,6\text{N-NO}_2^- + 0,35\text{O}_2) \quad (3.1)$$

trong đó: W_e - đương lượng electron của cơ chất (g); các nồng độ tính bằng g/m^3 (McCarty et al., 1969). Chuyển đổi N-NO_2^- và O_2 về nồng độ đương lượng của N-NO_3^- , ta có:

$$C_s = 0,357 W_e \text{N-NO}_3^-_{eq} \quad (3.2)$$

Nếu tính cả lượng cơ chất để sinh tổng hợp tế bào thì:

$$C_s' = 0,357 W_e C_r \text{N-NO}_3^-_{eq} \quad (3.3)$$

Trong đó C_r là tỷ số tiêu thụ C_s' : C_s (McCarthy, 1969). Nếu tính cơ chất qua COD (mg/l) thì W_e có giá trị bằng 8g COD, khi đó nhu cầu cơ chất bằng:

$$\text{COD} = 2,86 C_r \text{N-NO}_3^-_{eq} \quad (3.4)$$

Giá trị C_r dao động trong khoảng từ 0,8 - 3,6 tùy theo loại cơ chất sử dụng (Monteith, 1980).

Trong nghiên cứu này, khi hệ Khử nitrat hoạt động ổn định, giá trị trung bình $\text{COD}_{in} = 144.1 \text{ mg/l} \pm 11.3$ (SD), $\text{COD}_{out} = 32.8 \text{ mg/l} \pm 9.6$ (SD), hàm lượng trung bình của các hợp chất Nitơ (quy đổi ra $\text{N-NO}_3^-_{eq}$) đầu vào là $\text{N-NO}_3^-_{eq}$ (in) = $17.0 \text{ mg/l} \pm 1.6$ (SD), ở đầu ra là $\text{N-NO}_3^-_{eq}$ (out) = $1.0 \text{ mg/l} \pm 0.4$ (SD) (Xem Hình 2.2 (d)). Ta tính được $C_r = 2.42$. Giá trị này phù hợp với các giá trị thu được của các nghiên cứu khác trên thế giới. $C_r > 1$ nghĩa là sự tiêu thụ cơ chất để tổng hợp tế bào nhiều hơn để khử NO_3^- . Điều này cũng cho thấy hàm lượng cơ chất cần thiết là: $\text{COD/N} \sim 6.92$. Tính được tỷ lệ này, ta sẽ biết được nồng độ cơ chất cần đưa vào trước quá trình Khử Nitrat, đủ để quá trình này diễn ra và không chế được nồng độ COD đầu ra.

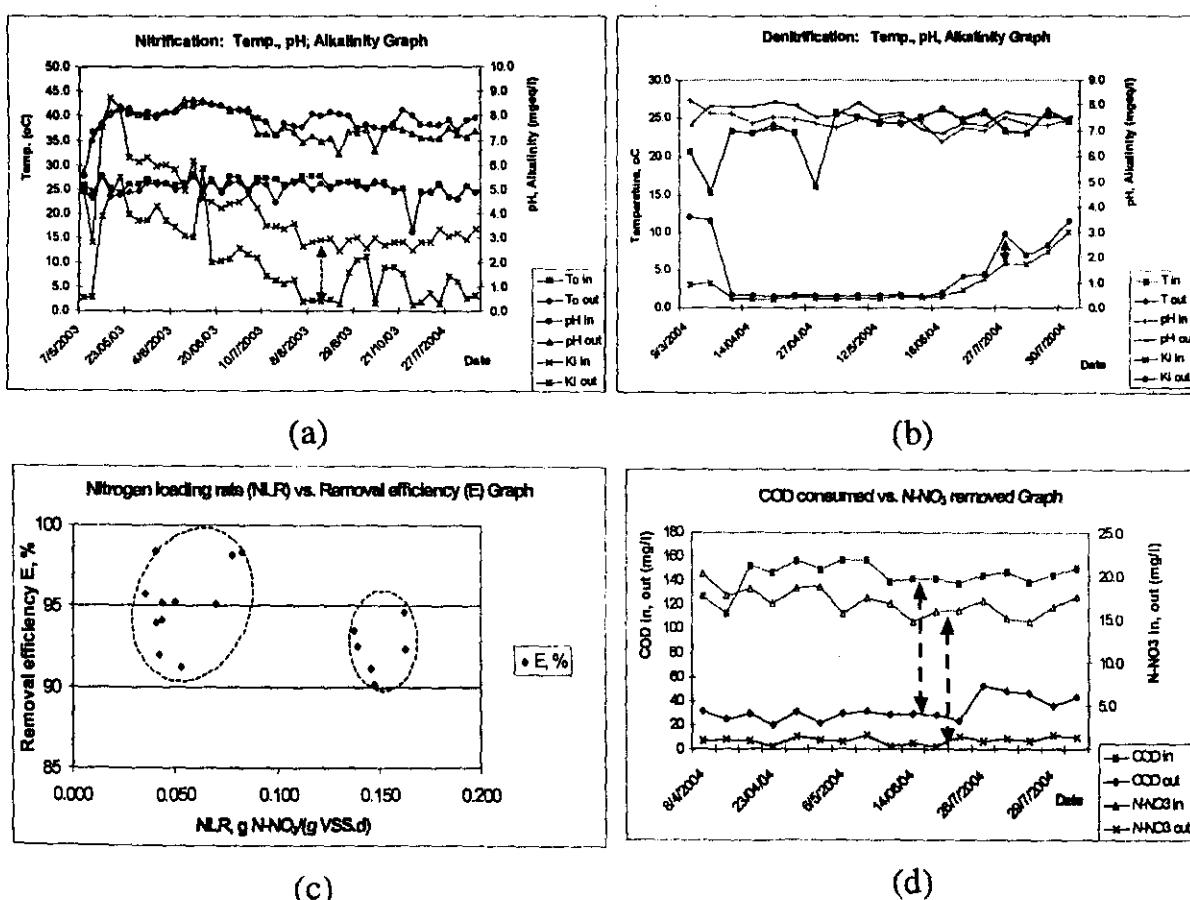
Chúng tôi cũng đã tiến hành xác định tải trọng Nitrat (NLR) ứng với từng chế độ vận hành của mô hình. Kết quả thu được là $\text{NLR} = 0.04 - 0.16 \text{ g N-NO}_3^-/\text{g VSS.ngđ}$. Khoảng giá trị này cho phép mô hình đạt hiệu suất xử lý theo NO_3^- cao và ổn định (90.1 - 98.4%, trung bình $94.2\% \pm 2.5$ (SD)) (Xem hình 3.1 (c), (f)). Giá trị này cũng thích hợp với các nghiên cứu khác trên thế giới ($0.03 - 0.11 \text{ g N-NO}_3^-/\text{g VSS.ngđ}$) [1], [4]. Khi có đủ cơ chất, vật liệu mang Acrylic còn cho phép đạt mật độ sinh khối cao, dẫn đến hiệu

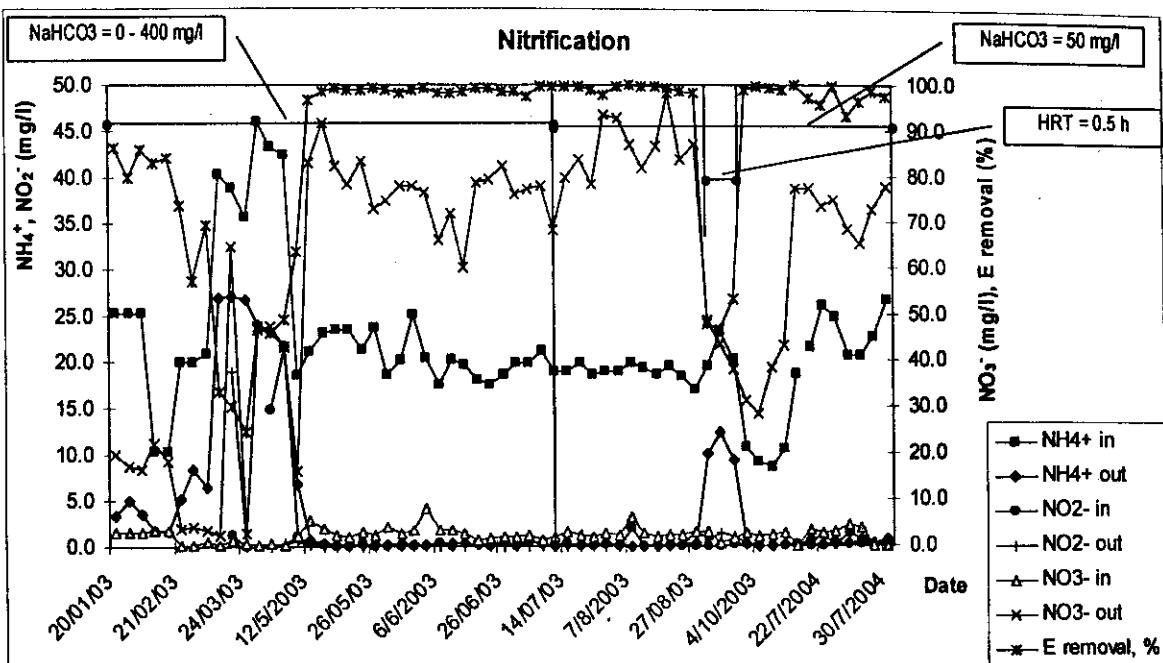
suất xử lý cao kể cả với tải trọng NLR lớn hơn (tới 48%) so với các nghiên cứu trước đây. Tuy nhiên, $NLR > 0.15 \text{ g N-NO}_3/(\text{g VSS.ngd})$ cho phép đạt hiệu suất E < 95%. (Xem hình 3.1 (c)). Tải trọng NLR trên một đơn vị khối tích của bể phản ứng được xác định $NLR = 0.09 - 0.39 \text{ kg N-NO}_3/(\text{m}^3.\text{ngd})$.

H₂ Nguồn cacbon được bổ sung cho quá trình Khử nitrat là axetat natri. Việc bổ sung dấm ăn không mang lại kết quả xử lý mong muốn, do môi trường sau khi bổ sung dấm ăn không thuận lợi cho vi sinh vật (pH, K_i,...). Bổ sung dấm ăn còn dễ làm cho bể phản ứng và đường ống có nhiều loại nấm mốc phát triển, mùi khó chịu,...

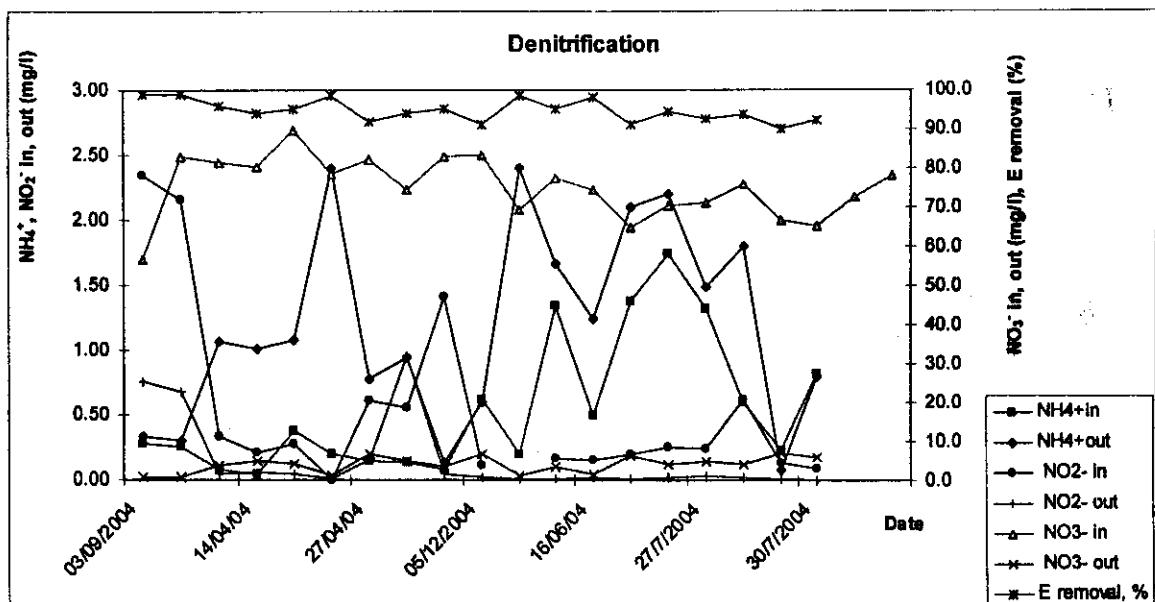
Hàm lượng nitơ amôn trong nước sau bể Khử nitrat tăng so với đầu vào. Điều này có thể được giải thích do quá trình phân huỷ khí tế bào chết của các vi sinh vật trong bể phản ứng. Điều này cho thấy cần thiết phải sục khí và lọc bổ sung để kiểm soát nitơ amôn cũng như cặn trong nước đầu ra, đồng thời cung cấp oxy chuyển hoá các chất hữu cơ dư. Kiểm soát mùi cũng là một lý do cần thiết phải sục khí bổ sung sau Khử nitrat.

Hiệu suất xử lý của cả hai quá trình cao và ổn định, cho thấy công nghệ xử lý amôni trong nước ngầm bằng phương pháp sinh học: Nitrat hoá - Khử nitrat, với giá thể cố định vi sinh là sợi Acrylic, là rất khả thi, cần có những nghiên cứu tiếp tục để hoàn thiện và đưa vào ứng dụng trong thực tế.





(e)



(f)

Hình 3.1. Kết quả thí nghiệm công nghệ xử lý nước ngâm nhiễm Amôni bằng phương pháp sinh học

Mô hình Nitrat hoá: Sự thay đổi của Nhiệt độ (T°), pH, Độ kiềm (Ki);

Mô hình Khử nitrat: Sự thay đổi của Nhiệt độ (T°), pH, Độ kiềm (Ki);

Mô hình Khử nitrat: Mối liên hệ giữa tải trọng theo nitơ - nitrat (NLR, mg N- NO_3^- /g VSS.ngđ) và hiệu suất xử lý (E, %);

Mô hình Khử nitrat: Mối liên hệ giữa lượng COD tiêu thụ và hiệu suất xử lý (lượng N-NO_3^- được loại bỏ);

Mô hình Nitrat hoá: Hiệu suất quá loại bỏ amôni theo từng chế độ vận hành

Mô hình Khử nitrat: Hiệu suất loại bỏ nitrat theo từng chế độ vận hành.

IV. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy xử lý nước ngầm nhiễm amôni bằng phương pháp sinh học, kết hợp Nitrat hoá và Khử nitrat, với vật liệu mang là sợi Acrylic, là hoàn toàn có thể áp dụng được, với hiệu suất cao, có độ tin cậy và ổn định. Báo cáo cũng đã cung cấp nhiều thông số quan trọng từ kết quả nghiên cứu vận hành mô hình trong phòng thí nghiệm, để phục vụ cho công tác nghiên cứu tiếp theo, cũng như phục vụ cho việc triển khai áp dụng thực tiễn công nghệ nói trên ở quy mô công nghiệp, hướng tới giải quyết một vấn đề đang nóng hổi và quan trọng trong lĩnh vực cấp nước ở Hà Nội, được chính quyền thành phố và cộng đồng cũng như các nhà chuyên môn rất quan tâm.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả xin cảm ơn Trường ĐHXD Hà Nội đã tạo điều kiện thực hiện đề tài. Cảm ơn Chương trình Các trường đại học trọng điểm, do JSPS (Nhật Bản) tài trợ, đã tạo điều kiện cho nhóm nghiên cứu tham quan học tập kinh nghiệm quốc tế. Xin cảm ơn PGS. TS. Cao Thế Hà và các đồng nghiệp tại TT CETASD, ĐHKHTN, ĐHQGHN đã chia sẻ thông tin và hợp tác nghiên cứu. Trân trọng cảm ơn các đồng nghiệp tại Trung tâm KTMĐT&KCN, ĐHXD Hà Nội đã đóng góp kinh phí và tham gia thực hiện đề tài. Cảm ơn các CB phân tích: KS. Trần Hiếu Đà, ThS. Trần Minh Nguyệt, CN. Nguyễn Quốc Hoà. Xin cảm ơn nhóm SV NCKH tham gia vận hành mô hình: Nguyễn Hoàng Tuấn, Hoàng Đình Giáp, Nguyễn Thị Huyền Trinh, Trần Anh Tuấn (44 CTN, ĐHXD), Lê Trung Thọ, Trương Kiên Trung, Bùi Ngọc Linh, Nguyễn Quốc Tuấn (45 CTN, ĐHXD), Trần Thị Thu Nga (46 CTN, ĐHXD).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. CAO THẾ HÀ và CTV. Báo cáo giữa kỳ. Kết quả nghiên cứu của Dự án Xử lý amôni trong nước ngầm quy mô Pilot tại Nhà máy nước Pháp Vân. Công ty KDNS Hà Nội, Sở GTCC Hà Nội. 8/2004.

2. NGUYỄN VIỆT ANH. Các phương pháp khử nitơ trong nước ngầm. Tạp chí Cấp thoát nước, số 3/2001.

3. NGUYỄN VIỆT ANH (Chủ nhiệm đề tài) và CTV. Báo cáo kết quả nghiên cứu Đề tài NCKH cấp trường: Mã số: 30-2004/KHxD. Nghiên cứu xử lý nước ngầm nhiễm amôni bằng phương pháp Nitrification kết hợp với Denitrification trong bể phản ứng sinh học theo nguyên tắc màng vi sinh vật ngập nước với vật liệu mang là sợi Acrylic. Trường ĐHXD Hà Nội, 11/2004.

4. HENZE M., HARREMOES P., JANSEN J., ARVIN E. Wastewater treatment. 3rd ed. Springer, 2002. pp. 89 - 99.

5. KENJI FURUKAWA, JOSEPH ROUSE, TRAN HIEU NHUE, NGUYEN VAN TIN, NGUYEN VIET ANH, DO HAI, LEU THO BACH. Water quality survey of Vietnam. Annual Report of FY 2000. The Core University Program between JSPS and

NCST. Fujita Laboratory, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan, 2002. pp. 80 - 93.

6. NGUYEN VIET ANH, NGUYEN VAN TIN, TRAN HIEU NHUE, LEU THO BACH, FURUKAWA K. First results from experiments on nitrification of ammonia in ground water of Hanoi city. Proceedings of the 4th General Seminar of the Core University Program: Environmental Science and Technology for Sustainable Development. July 14 - 15, 2003. Osaka, Japan. pp. 206 - 210.

7. POLLICE A., TANDOI V., LESTINGI C. Influence of aeration and sludge retention time on ammonium oxidation to nitrite and nitrate. Journal Water Research, No. 36, 2002. pp. 2541 - 2546.

8. TRAN HIEU NHUE, NGUYEN VAN TIN, DO HAI, NGUYEN VIET ANH, LEU THO BACH, JOSEPH ROUSE, KENJI FURUKAWA. Ground water contamination with nitrogenous compounds in Kumamoto Prefecture and Hanoi city - Present conditions and adopted countermeasures. Annual Report of FY 2001. The Core University Program between JSPS and NCST. Fujita Laboratory, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan, 2003.

9. TRAN HIEU NHUE, NGUYEN VAN TIN, NGUYEN VIET ANH, DO HAI. Assessment of ammonia removal efficiency at water treatment plants in Hanoi city. Proceeding from Joint seminar on technologies for nitrogen removal from ground water. CEETIA, Hanoi University of Civil Engineering - Kumamoto University. Hanoi, 8 June 2001. pp. V.1 - V.26.