

ĐỘNG HỌC ỨC CHẾ CỦA MUỐI TỚI QUÁ TRÌNH NITRAT HÓA HAI GIAI ĐOẠN

Nguyễn Viết Hoàng, Phạm Tuấn Linh, Nguyễn Hồng Khánh

Viện Công nghệ Môi trường

18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

Email: ng.viethoang@gmail.com

Tóm tắt:

Nghiên cứu về động học ức chế của muối tới quá trình nitrat hóa hai giai đoạn được thực hiện trên các thí nghiệm dạng mẻ và thí nghiệm về tốc độ tiêu thụ oxy. Kết quả thí nghiệm cho thấy, muối có ảnh hưởng tới vi giai đoạn oxy hóa amoni mạnh hơn so với giai đoạn oxy hóa nitrit. Hằng số ức chế của muối tới hai giai đoạn oxy hóa amoni ($K_{I,ns}$) và nitrit ($K_{I,nb}$) lần lượt là 14,9gNaCl/L và 32,3gNaCl/L. Phương trình động học tuân theo phương trình Monod.

Abstract:

The study on inhibition kinetic of salt on two-step nitrification was carried out by batch test and respirometer. The results show that salt affect more seriously to nitrification than nitritation. Inhibition constant of salt to nitritation and nitrification are 14,9gNaCl/L and 32,3gNaCl/L, respectively. Kinetic model is in-line with Monod model.

1. GIỚI THIỆU

Nhiều hoạt động sản xuất chế biến công nghiệp và nuôi trồng hải sản phát sinh nước thải chứa muối với các giải nồng độ khác nhau. Muối là một yếu tố gây ức chế quá trình xử lý sinh học, đặc biệt là giai đoạn nitrat hóa do giai đoạn này có tính nhạy cảm cao đối với các yếu tố ảnh hưởng của môi trường. Nhiều nghiên cứu khác nhau đã được thực hiện nhằm làm rõ mức độ tác động của muối tới quá trình nitrat hóa với các nguồn sinh khối khác nhau [2, 4, 7, 12-15]. Động học ức chế của muối tới quá trình nitrat hóa cũng được nghiên cứu bởi một số tác giả [4, 5, 8, 11]. Tuy nhiên, những nghiên cứu về động học ức chế tới quá trình nitrat hóa hai giai đoạn vẫn còn ít [11]. Các nghiên cứu cũng cho thấy ảnh hưởng của muối tới hai giai đoạn oxy hóa amoni và nitrit là khác nhau, nhưng ảnh hưởng tới giai đoạn nào mạnh hơn thì vẫn còn mâu thuẫn giữa các công bố.

Mục đích của nghiên cứu là nhằm xác định động học ức chế của muối tới quá trình nitrat hóa hai giai đoạn với sinh khối lấy từ các công trình xử lý nước thải sinh hoạt đã được thích nghi với môi trường có các độ muối khác nhau. Bằng cách kết hợp giữa các số liệu thu được trên thiết bị dạng mẻ và thiết bị hô hấp kế, hằng số ức chế của muối tới giai đoạn oxy hóa amoni ($K_{I,ns}$) và giai đoạn oxy hóa nitrit ($K_{I,nb}$) lần lượt được xác định.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1 Dạng của phương trình động học

Dạng của phương trình động học của quá trình nitrat hóa tuân theo mô hình Monod. Một số tác giả giữ nguyên dạng phương trình động học và tính toán lại các hệ số động học như hệ

số tăng trưởng riêng cực đại và hằng số bán bão hòa [4]. Một số tác giả thêm vào phương trình tốc độ một biểu thức nhằm thể hiện sự ức chế của muối [3, 10].

Phương trình động học đề xuất cho quá trình nitrat hóa ở điều kiện môi trường có muối được đề xuất theo cách thức nhân thêm một đại lượng $K_i/(I+K_i)$ nhằm thể hiện mức độ ức chế của muối tới tốc độ của quá. Do đó, chỉ có riêng hệ số ức chế của muối là cần phải tính toán lại dựa trên các số liệu thực nghiệm, những thông số động học khác sẽ được thừa kế lại từ các nghiên cứu đã được công bố. Như vậy, số lượng thông số cần phải tính toán sẽ được giảm thiểu và giảm được tính phức tạp của các thuật toán sử dụng. Phương trình động học của quá trình nitrat trong môi trường có muối có dạng như sau:

$$r_{ns} = [\mu_{ns} * \frac{NH_4 - N}{NH_4 - N + K_{ns}} * X_{ns}] * \frac{K_{l,ns}}{I + K_{l,ns}}$$

$$r_{nb} = [\mu_{nb} * \frac{NO_2 - N}{NO_2 - N + K_{nb}} * \frac{K_i}{NH_4 - N + K_i} * X_{nb}] * \frac{K_{l,nb}}{I + K_{l,nb}}$$

Do đó, tốc độ tiêu thụ oxy cho giai đoạn oxy hóa nitrit được thể hiện theo phương trình:

$$OUR_{nb} = \frac{d(DO)}{dt} = (1 - \frac{1.14}{Y_{nb}}) * \mu_{nb} * \frac{NO_2 - N}{NO_2 - N + K_{nb}} * \frac{K_i}{NH_4 - N + K_i} * \frac{K_{l,nb}}{K_{l,nb} + I} * X_{nb}$$

Khi nồng độ NO_2^- lớn và không có mặt NH_4^+ , OUR chỉ phụ thuộc vào các thông số động học và hàm lượng sinh khối (X_{nb}), cụ thể như sau:

$$OUR_{nb} = \frac{d(DO)}{dt} = (1 - \frac{1.14}{Y_{nb}}) * \mu_{nb} * \frac{K_{l,nb}}{K_{l,nb} + I} * X_{nb}$$

Các hệ số động học ở những phương trình được thừa kế từ mô hình ASM_2d [6], $K_{l,ns}$ và $K_{l,nb}$ là các thông số cần được xác định thông qua thực nghiệm trong nghiên cứu này.

2.2 Vật liệu thí nghiệm

2.2.1 Nguồn sinh khối

Sinh khối được lấy từ công trình xử lý nước thải tại hồ Trúc Bạch (Hà Nội), sau đó, được thích nghi với các độ muối 5, 10, 15, 20, 25 và 30gNaCl/L trong thời gian 1 năm. Vật liệu mang được sử dụng để ổn định hàm lượng sinh khối.

2.2.2 Nước thải

Nước thải nhân tạo chứa khoảng 10mgN-NH₄⁺/l (bằng cách bổ sung muối NH₄Cl vào nước máy). Độ kiềm trong nước máy khoảng 150mg/L nên không cần bổ sung.

2.2.3 Thiết bị thí nghiệm

Bể phản ứng dạng mẻ: Bể phản ứng dạng mẻ có thể tích phản ứng 4,5L. Bộ phận phân tán khí được đặt ở đáy bình. Khí được cấp vào thiết bị thông qua máy thổi khí.

Hệ hô hấp kín: có dung tích 2,5L được đậy kín bằng nút cao su và có bố trí các đường cấp khí, cấp hóa chất, đường lấy mẫu. Máy khuấy từ được sử dụng để đảm bảo sự khuấy trộn đều trong quá trình phản ứng. DO được đo liên tục nhờ máy đo oxy hòa tan.

2.2 Quy trình thí nghiệm

Thí nghiệm trên thiết bị dạng mẻ: Bày thiết bị phản ứng dạng mẻ chứa vi khuẩn nitrát hóa bám dính trên giá thể mang đã thích nghi với các môi trường có độ muối 0, 5, 10, 15, 20, 25 và 30gNaCl/L được sử dụng để thực hiện các thí nghiệm nhằm xác định động học ức chế của muối tới quá trình nitrát hóa hai giai đoạn. Trước khi thực hiện thí nghiệm, toàn bộ nước được thay mới để loại bỏ hết sản phẩm tạo thành từ mẻ thí nghiệm trước. Tiến hành bổ sung muối và NH₄Cl tới nồng độ mong muốn (~10mgN/L). Mẫu được lấy theo thời gian 30phút và đưa đi phân tích NH₄⁺ và NO₂⁻, từ đó, xây dựng được biến thiên của NH₄⁺ theo thời gian, số liệu chi được lấy trong khoảng nồng độ mà mối quan hệ trên tuân theo quy luật đường thẳng.

Thí nghiệm trên hệ hô hấp kế: Lấy 100 vật thể mang từ các bình phản ứng dạng mẻ đưa vào thiết bị hô hấp kế. Bổ sung nước muối và sục khí tới bão hòa. Sau đó, bổ sung NO₂⁻ (NaNO₂) sao cho NO₂⁻ = 5mgN/L. Đậy kín nắp bình hô hấp kế và ghi lại biến đổi của DO theo thời gian (5 - 10 phút ghi số liệu một lần). Khi DO giảm xuống 4mgO₂/L, cấp khí bổ sung tới bão hòa và lặp lại quy trình trên.

Sau khi kết thúc các thí nghiệm trên, lấy ngẫu nhiên 20 giá thể mang để xác định hàm lượng COD và mật độ vi sinh *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* trong 07 thiết bị phản ứng.

2.3 Phương pháp phân tích

COD của vi sinh bám dính trên giá thể mang được xác định bằng cách đánh siêu âm trong 2h ở môi trường axit và đưa đi xác định COD. Các chỉ tiêu phân tích khác như SS, MLSS, MLVSS, NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻ được phân tích theo tiêu chuẩn của AHPA và EPA. Mật độ vi sinh *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* được xác định trên môi trường Vinogradski.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1 Kết quả

3.1.1 Kết quả phân tích vi sinh và COD trên media

a. Kết quả phân tích mật độ vi sinh *Nitrosomonas* và *Nitrobacter*

Do sinh khối bám dính trên vật liệu mang nên không thể tách được hoàn toàn sinh khối ra khỏi bề mặt vật liệu mang. Vì vậy, kết quả phân tích chỉ sử dụng để so sánh tỷ lệ của hai nhóm *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* của cùng một điều kiện môi trường, chứ không thể sử dụng để so sánh về mật độ giữa các môi trường có độ muối khác nhau. Kết quả phân tích cho thấy mật độ của nhóm *Nitrosomonas* và mật độ của nhóm *Nitrobacter* tương đồng nhau ở tất cả các độ muối. Do vậy, hai nhóm này được duy trì ở một tỉ lệ khối lượng nhất định trong các thiết bị phản ứng.

Bảng 1: Mật độ vi khuẩn *Nitrosomonas* và *Nitrobacter*

I (gNaCl/L)	0	5	10	15	20	25	30
<i>Nitromonas</i> (10 ⁵ MPN/g)	16	2,1	0,22	0,14	1,1	2,8	3,5
<i>Nitrobacter</i> (10 ⁵ MPN/g)	14	1,1	0,18	0,18	2,3	3,2	1,7

b. Kết quả phân tích COD của media tại các môi trường có độ muối khác nhau

Do không thể xác định trực tiếp khối lượng của sinh khối nên COD được sử dụng để xác định gián tiếp tỷ lệ khối lượng sinh khối bám trên giá thể mang ở các điều kiện môi trường có độ muối khác nhau. COD của pha rắn được coi là một đại lượng tương tự như MLVSS [1].

Kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng COD của pha rắn (trên media) khá tương đồng nhau (Bảng 2). Từ đó, có thể nhận xét rằng tổng hàm lượng vi sinh tự dưỡng trên giá thể của các môi trường có độ muối khác nhau gần như tương đương.

Bảng 2: Kết quả phân tích COD trong sinh khối bám dính trên media

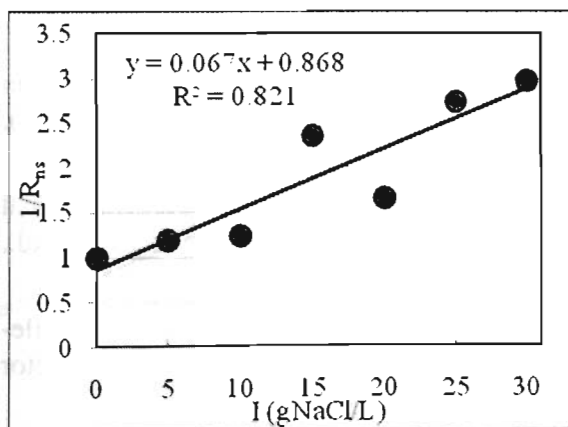
Độ muối (gNaCl/L)	0	5	10	15	20	25	30
COD (mg/L)	37	32	32	35	31	28	29

3.1.2 Xác định hệ số ảnh hưởng của muối tới giai đoạn oxy hóa amoni

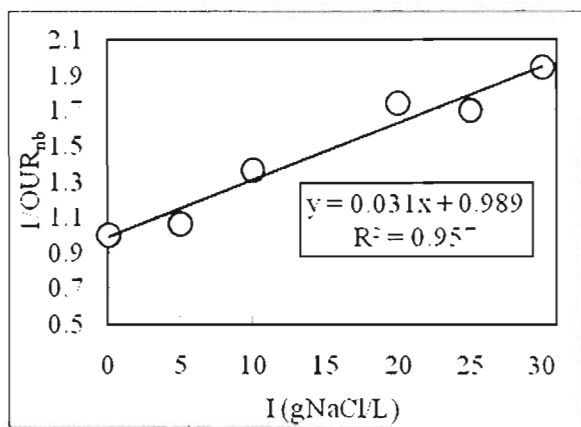
Do tỷ lệ hai nhóm *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* tương đương nhau, cùng với tỷ lệ sinh khối giữa thiết bị phản ứng giống nhau nên khi chia các tỷ lệ tốc độ phản ứng cho nhau, phần hàm lượng sinh khối sẽ bị triệt tiêu. Tỷ lệ giữa tốc độ oxy hóa amoni ở môi trường có muối (r_{ns}^0) và không có muối (r_{ns}^I) được thể hiện qua phương trình sau:

$$R_{ns} = \frac{r_{ns}^0}{r_{ns}^I} = \frac{K_{I,ns}}{K_{I,ns} + I}$$

Ngược đảo phương trình trên ta có mối quan hệ tuyến tính giữa $1/R_{ns}$ và I , trong đó, $1/K_{I,ns}$ chính là hệ số góc của đường thẳng. Từ kết quả thực nghiệm (Hình 1), giá trị $K_{I,ns}$ được xác định bằng 14,9gNaCl/L.



Hình 1. Mối quan hệ giữa $1/R_{ns}$ và I



Hình 2. Mối quan hệ giữa $1/OUR_{nb}$ với I

3.1.3 Xác định hệ số ảnh hưởng của muối tới giai đoạn oxy hóa nitrit

Tương tự, do tỷ lệ giữa hai nhóm *Nitrosomonas* và *Nitrobacter* và khối lượng tổng vi khuẩn tự dưỡng nitơ tương đương nhau ở các thiết bị phản ứng, nên tỉ lệ tốc độ tiêu thụ oxy giữa bình có muối (OUR_{nb}^I) và không có muối (OUR_{nb}^0) có mối quan hệ với hệ số ức chế như sau:

$$r_{OUR,nb} = \frac{OUR_{nb}^0}{OUR_{nb}^I} = \frac{K_{I,nb}}{K_{I,nb} + I}$$

Nghịch đảo phương trình trên ta có mối quan hệ tuyến tính giữa độ muối (I) và $1/r_{OUR,ns}$. Trong đó, tỷ số $1/K_{I,nb}$ chính là hệ số góc của đường thẳng. Từ giá trị của hệ số góc của đường thẳng (Hình 2), giá trị của $K_{I,nb}$ được xác định bằng 32,3gNaCl/L.

3.2 Bàn luận

Bằng việc kết hợp giữa các số liệu thực nghiệm trên thiết bị dạng mẻ và số liệu thực nghiệm về tốc độ tiêu thụ oxy, hai giai đoạn của quá trình nitrat hóa đã được tách riêng. Từ đó, xác định được hằng số ức chế của muối tới riêng từng giai đoạn. $K_{I,ns}$, $K_{I,nb}$ lần lượt có giá trị là 14,9 gNaCl/L và 32,3gNaCl/L. Kết quả này cho thấy, độ muối có ảnh hưởng mạnh tới giai đoạn oxy hóa amoni hơn là giai đoạn oxy hóa nitrit. Kết quả cũng phù hợp với nghiên cứu của tác giả J.H Hunik [5, 8] khi tiến hành nghiên cứu về động học của chủng vi khuẩn *Nitrosomonas europaea* và chủng *Nitrobacter agilis* ở môi trường có độ muối cao và nghiên cứu của tác giả M.S. Moussa [9] khi nghiên cứu về ảnh hưởng lâu dài của muối tới hệ vi sinh nitrat hóa. Tuy nhiên, kết quả thu được lại trái ngược với nghiên cứu của Dincer và Kargi [4] và nghiên cứu của Vredenburg [14]. Có thể, hiện tượng tích lũy nitrit xảy ra ở các nghiên cứu trên là do thiếu oxy, thiếu photpho hoặc sự có mặt của một số chất ức chế sinh học trong nước thải hoặc do nguồn gốc và mức độ thích nghi của vi sinh vật với môi trường mới.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, độ muối có ảnh hưởng tới vi sinh oxy hóa amoni mạnh hơn so với vi sinh oxy hóa nitrit. Phương trình động học ức chế của muối tới quá trình nitrat hóa hai giai đoạn có dạng tương tự như mô hình Monod. Hằng số ức chế của muối tới giai đoạn oxy hóa amonia ($K_{I,ns}$) và giai đoạn oxy hóa nitrit ($K_{I,nb}$) lần lượt là 14,9 và 32,3 (gNaCl/L)

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. P.A. Bicho, C.M. Bullock, Y. Zhang, J.N. Saddlers (1996), "A solid chemical oxygen demand (COD) method for determining biomass in waste waters", Wat. Res., 10(5), pp. 1280-1284.
2. C. Dahl, Sund C., Kristensen G.H., Vredenburg L.s (1997), "Combined biological nitrification and denitrification of high salinity wastewater", Water Sci. Technol., 36(2-3), pp. 345-352.
3. Fikret Kargi and Ali R. Dinc ers (1998), Saline Wastewater Treatment By Halophile-Supplemented Activated Sludge Culture in an Aerated Rotating Biodisc Contactor Enzyme and Microbial Technology, 22, pp. 427-433.
4. Dincer A.R. and Kargi F.s (2001), Salt inhibition kinetics in nitrification of synthetic saline wastewater, Enzyme Microb. Technol., 28(7-8), pp. 661-665.
5. Hunik J.H., Meijer H.J.G., Tramper, J.s (1992), "Kinetics of *Nitrosomonas europaea* at extreme substrate, product and salt concentrations", Appl. Microbiol. Biotechnol., 37, pp. 802-807.
6. Valentina Innocenti Ilenia Iacopozzi, Stefano Marsili-Libelli, Elisabetta Giustis (2007), "A modified Activated Sludge Model No. 3 (ASM3) with two-step nitrification and denitrification", Environmental Modelling & Software 22, pp. 847-861.

7. N. Intrasungkha, Keller, J., Blackall, L.L.s (1999), "Biological nutrient removal efficiency in treatment of saline wastewater", *Water Sci. Technol.*, 39(6), pp. 183-190.
8. H. J. G. Meijer J. H. Hunik, J. Trampers (1993), "Kinetics of *Nitrobacter agilis* at extreme substrate, product and salt concentrations", *Appl Microbiol Biotechnol*, 40, pp. 442-448.
9. D.U. Sumanasekera M.S. Moussa, S.H. Ibrahim, H.J. Lubberding, C.M. Hooijmans, H.J. Gijzen, M.C.M. van Loosdrechs (2006), "Long term effects of salt on activity, population structure and floc characteristics in enriched bacterial cultures of nitrifiers", *Water Research*, 40, pp. 1377 - 1388.
10. C. Visvanathan N.P.Dan, C. Polprasert và R. Ben Alms (2002), "High salinity wastewater treatment using yeast and bacterial membrane bioreactor", *Water Science and Technology*, 46(9), pp. 201 - 209.
11. Estrella Aspé Omar Sánchez, María C Martí, Marlene Roeckels (2004), "The effect of sodium chloride on the two-step kinetics of nitrifying process", *Water Environment Research*, 76(1), pp. 73-80.
12. T. Panswad, Anan, C.s (1999a), "Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds", *Water Res.*, 33(5), pp. 1165-1172.
13. T. Panswad, Anan, C.s (1999b), "Specific oxygen, ammonia and nitrate uptake rates of a biological nutrient removal process treating elevated salinity wastewater", *Bioresource Technol.*, 70, pp. 237-243.
14. L.H.J. Vredendregt, Nielsen, K., Potma, A.A., Kristensen, G.H., Sund, C.,s (1997), "Fluid bed biological nitrification and denitrification in high salinity wastewater", *Water Sci. Technol*, 36(1), pp. 93-100.
15. S.M. Yu, Leung, W.Y., Ho, K.M., Greenfield, P.F Eckenfelder, W.W.s (2002), "The impact of sea water flushing on biological nitrification-denitrification activated sludge sewage treatment process", *Water Sci. Technol*, 46(11-12), pp. 209-216.