

KHẢ NĂNG OXY HOÁ AMONI TRONG NƯỚC RÁC

BẢNG PHƯƠNG PHÁP VI SINH

Biological nitrification of leachate

Đỗ Thị Hồng Nhung,

Trần Hữu Quang, Lê Văn Cát

Phòng môi trường, Viện hoá học, Trung tâm KHTN & CNQG

SUMMARY

Leachate contains a high quantity of ammonia. Ammonia removal via nitrification - denitrification is a key point of leachate treatment system. Our research is focused on the oxidation rate of ammonia in dependence of initial concentration of ammonia in the leachate.

1. Đặt vấn đề

Công nghệ xử lý rác thải sinh hoạt thông dụng nhất là chôn lấp, trong thời gian chôn lấp các chất hữu cơ trong rác bị phân huỷ do các vi sinh vật, chủ yếu là tập đoàn vi sinh yếm khí. Quá trình phân huỷ rác có thể kéo dài tới 20- 30 năm. Trong quá trình chôn lấp và phân huỷ, một lượng nước trong hố chôn lấp được hình thành chúng có nguồn gốc từ độ ẩm của rác nguyên liệu (chiếm 70-80% khối lượng của rác hữu cơ), từ nước mưa thấm vào bề mặt, chúng được gọi là nước rác.

Một trong những vấn đề môi trường khó khăn nhất hiện nay mà hầu hết các bãi rác của thành phố, thị trấn gặp phải là chưa có phương hướng giải quyết thích hợp đối với một lượng nước khá lớn thấm ra từ các bãi chôn lấp rác. Việc tiến hành nghiên cứu các biện pháp xử lý nước rác một cách có hiệu quả để giảm thiểu mức độ gây ô nhiễm của nó đối với môi trường, đặc biệt là giảm mức độ ô nhiễm của nó với các nguồn nước ngầm, nước mặt xung quanh khu chôn lấp rác và phục vụ cho hoạt động ổn định của các bãi chôn lấp là rất cần thiết.

Lưu lượng nước rác của một bãi chôn lấp phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: thành phần và tính chất rác thải, phương pháp chôn lấp, thiết kế và thi công bãi rác, phụ thuộc vào độ nén ép của khối rác và chủ yếu là phụ thuộc vào lượng mưa trên diện tích bãi chôn lấp rác.

Thành phần và nồng độ chất gây ô nhiễm trong nước rác diễn biến rất phức tạp. Thành phần hoá học của nước rác khác nhau rất rõ rệt ở từng bãi rác cụ thể, nó phụ thuộc vào loại chất thải và tuổi của bãi rác. Ở bãi rác có tuổi thấp, hệ vi sinh vật với vi khuẩn tạo axit chiếm ưu thế và 80-90% hàm lượng chất hữu cơ của nước rác ở pha axit hoá là các axit béo dễ bay hơi (VFA- volatile fatty acid) có khả năng sinh huỷ. Trong pha sau, pha metan hoá vi sinh vật metan hoá phát triển và các axit béo dễ bay hơi trong rác thải được chuyển hoá thành khí sinh học (biogas). Vì vậy nước rác ở pha metan hoá chứa chủ yếu các hợp chất hữu cơ khó sinh huỷ (còn gọi là chất trơ) như các hợp chất humic, fulvic, lignin... Hơn nữa, nước rác trong pha metan hoá thường có nồng độ amoni cao, đây chính là thành phần gây ô nhiễm môi trường và có ảnh hưởng độc hại. Cứ 1kg nitơ có thể tạo ra 20kg COD dưới dạng tảo chết.[2].

Theo Robinson & Gronow thì nồng độ amoni trong nước rác nằm trong khoảng 194 – 3610 mg/l khi rác phân huỷ trong giai đoạn axit hoá và 283 – 2040 mg/l trong giai đoạn metan hoá.[1]

Nước thải thẩm ra từ bãi chôn lấp rác, thường được thu gom về các hồ chứa trước khi xử lý và thải ra môi trường, các hồ chứa này được gọi là các hồ sinh học. Trong các hồ sinh học này, nhờ quá trình phát triển cộng sinh giữa hệ vi sinh và tảo, một phần chất hữu cơ, nitơ (ở dạng amoni) đã được xử lý.

Trong các hồ chứa, quá trình phân huỷ các tạp chất xảy ra chủ yếu là nhờ các loại vi sinh vật yếm khí, tùy nghi, hiếu khí phụ thuộc vào điều kiện cụ thể (DO) và các loại thủy thực vật chủ yếu là tảo. Trong quá trình đó hợp chất hữu cơ (COD, BOD) giảm đáng kể, trong khi đó hợp chất nitơ giảm không nhiều. Do vậy nước rác lưu trữ trong các hồ chứa có tỉ lệ Nitơ/COD ngày càng tăng.

Xử lý hợp chất nitơ trong nước rác vì vậy sẽ là một trong những đối tượng chủ yếu của công nghệ xử lý.

Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về quá trình oxy hoá amoni bằng phương pháp vi sinh hiếu khí.

2. Xử lý hợp chất nitơ

Hợp chất hữu cơ chứa nitơ (protein, lipid) bị thủy phân trong điều kiện tự nhiên tạo thành amoni với tốc độ khá nhanh. Có một số phương pháp để xử lý (loại bỏ) amoni như sục khí trong vùng pH cao, clo hoá tại điểm đột biến nhưng đối với nước thải phương pháp khả thi là oxy hoá amoni thành nitrat (nitrit) và khử nitrat thành khí nitơ do chủng vi sinh tự dưỡng và dị dưỡng.

Oxy hoá amoni thành nitrit (do chủng vi sinh nitrosomonas) và oxy hoá tiếp theo thành nitrat (do chủng nitrobacter) được thực hiện dưới điều kiện hiếu khí. Vi sinh thực hiện chức năng oxy hoá là loại tự dưỡng - nguồn cơ chất được sử dụng là carbon dạng vô cơ ($\text{CO}_2, \text{HCO}_3$).

Tốc độ oxy hoá amoni phụ thuộc vào hoạt tính và mật độ vi sinh, pH, nhiệt độ, nồng độ oxy hoà tan. Mặt khác trong quá trình oxy hoá amoni đồng thời xảy ra phản ứng oxy hoá các chất hữu cơ (COD, BOD) do các chủng vi sinh dị dưỡng. Hai phản ứng trên xảy ra đồng thời và cạnh tranh với nhau.

Trong các thí nghiệm, hầu hết các yếu tố ảnh hưởng đến oxy hoá amoni được duy trì ở một khoảng khá ổn định nên phản ứng được xem là phản ứng giả bậc 1 và các số liệu động học được xử lý theo phương trình phản ứng bậc nhất:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

Trong đó C_0 , C là nồng độ amoni ban đầu và tại thời điểm t, k là hằng số tốc độ phản ứng

3. Phần thực nghiệm

Phương pháp bùn hoạt tính là kỹ thuật vi sinh hiếu khí thông dụng nhất trong công nghệ xử lý nước thải. Để khảo sát tốc độ oxy hoá amoni trong nước rác chúng tôi tiến hành theo phương pháp hiếu khí tĩnh: phương pháp tiến hành phản ứng trong hệ với thể tích bình phản ứng không đổi và xác định sự biến thiên nồng độ chất phản ứng theo thời gian.

Nguồn nước rác sử dụng trong thí nghiệm được lấy từ hồ chứa nước rác số 3 (hồ 3) tại bãi rác Nam Sơn- Sóc Sơn, Hà Nội. Nước thấm ra từ bãi chôn lấp rác được thu gom về ba hồ chứa nối tiếp nhau: hồ 1, hồ 2, hồ 3. Mỗi hồ có diện tích 10.000m² (50m x 200m) và có độ sâu thiết kế khác nhau, trong đó hồ 1 có độ sâu lớn nhất, hồ 3 có độ sâu thấp nhất, tương ứng với chế độ hoạt động yếm khí, tùy nghi và hiếu khí. Các hồ chứa được nối tiếp nhau bởi các vách ngăn (kiểu tràn) với khoảng cách xa nhất (đường chéo hình chữ nhật) giữa điểm vào và ra của hồ, tức là khi mực nước ở hồ này cao hơn điểm tràn thì sẽ chảy sang hồ sau.

Thí nghiệm được tiến hành đồng thời trong ba thiết bị làm bằng thủy tinh có thể tích 6l, thể tích làm việc là 4l; mật độ sinh khối 3g/l (giống vi sinh được lấy từ hệ thống xử lý nước rác Nam Sơn- Sóc Sơn- Hà Nội), nồng độ amoni đầu vào khác nhau. Thí nghiệm được tiến hành liên tục trong suốt thời gian 8h, DO luôn được duy trì từ 4 - 5mg/l. Không khí được cấp vào bằng máy nén khí.

Nguồn nước rác trước khi sử dụng cho thí nghiệm đã được làm trong (tách cặn lơ lửng, tảo) bằng phương pháp keo tụ với PAC và polime.

Diễn biến của quá trình xử lý được đánh giá thông qua các thông số: pH, độ kiềm tổng, amoni, nitrit, nitrat, COD, TN.

pH được đo trên máy đo pH Mettler Toledo MP 220. Độ kiềm tổng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với HCl và tính theo mgCaCO₃/ l. Các thông số khác được đánh giá theo các phương pháp tiêu chuẩn của APHA [7]. COD được tính theo mgO₂/ l, nồng độ của các hợp chất nitơ tính theo mgN/ l.

4. Kết quả và thảo luận

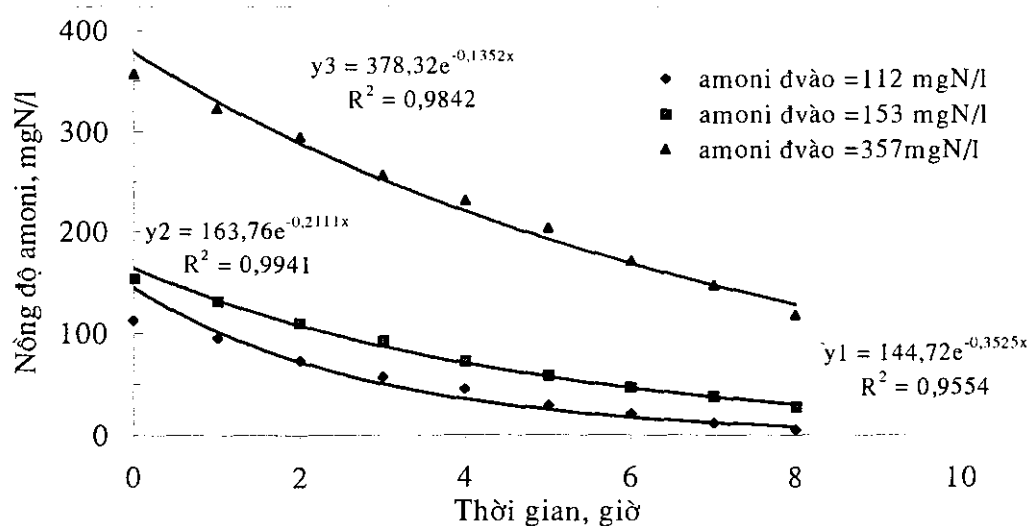
Thí nghiệm oxy hoá amoni trong nước rác trước hết nhằm đánh giá tốc độ oxy hoá trong điều kiện nồng độ amoni và COD ban đầu khác nhau. Kết quả biến thiên của amoni, COD, pH, độ kiềm, tổng nitơ (TN), nitrat, nitrit được ghi lại trong bảng 1 và đường động học oxy hoá amoni được thể hiện trên hình 1.

Bảng 1: Sự biến thiên thành phần của nước rác trong bể hiếu khí theo thời gian

Thông số		Vào	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
pH	1	8,3	8,4	8,4	8,4	8,4	8,4	8,3	8,3	8,2
	2	8,1	8,1	8,3	8,3	8,2	8,3	8,2	8,2	8,1
	3	8,1	8,3	8,3	8,3	8,2	8,3	8,1	8,0	7,9
Kiềm (mgCaCO ₃ /l)	1	1377	1287	1213	1160	1046	950	903	817	767
	2	1810	1723	1650	1613	1517	1407	1323	1227	1083
	3	1863	1763	1653	1527	1390	1247	1030	867	700
NH ₄ ⁺ (mgN/l)	1	112	95	73	57	45	29	21	12	5,9
	2	153	131	110	92	72	58	47	38	28
	3	357	323	295	257	231	204	171	147	118
NO ₂ ⁻ (mgN/l)	1	2,26	4,69	9,62	15,8	23,5	35,9	40,5	43,3	54,3
	2	6,9	9,81	14,8	19,8	34,1	36,5	41,6	48,4	62,5
	3	7,45	13,4	22,8	33,7	52,5	57,5	76,4	97,5	118

NO ₃ ⁻ (mgN/l)	1	1,79	5,17	6,5	10,5	16,8	24,9	32,1	37,2	41,5
	2	4,35	5,2	10	12,5	16,4	24,9	31,7	41,9	47,5
	3	2,21	4,62	7,1	17,4	24,3	34,3	38,3	49,8	57,5
COD (mgO ₂ /l)	1	371	343	345	321	307	282	269	249	231
	2	506	433	398	383	349	309	293	281	279
	3	556	510	504	472	433	403	373	358	325
TN (mgN/l)	1	123	-	-	-	-	-	-	-	11
	2	168	-	-	-	-	-	-	-	35
	3	393	-	-	-	-	-	-	-	125

Hình 1: Sự biến thiên nồng độ amoni theo thời gian



Từ đường động học oxy hoá amoni được xử lý theo hàm mũ (biểu thức 1) sẽ thu nhận được các giá trị k, lần lượt là 0,3525; 0,2111 và 0,1352 tương ứng với nồng độ amoni ban đầu là 112, 153 và 357 mgNH₄-N/l.

Hệ số tương quan R² của các đường hồi quy cao nhất (tương hợp tốt) là 0,994 và thấp nhất là 0,955.

Từ số liệu trên cho thấy khi nồng độ amoni càng cao thì hằng số tốc độ ôxi hoá amoni giảm. Điều này có nguyên nhân là do tỉ lệ giữa mật độ vi sinh (có thể coi là nguồn tiêu thụ) với nồng độ amoni (nguồn bị tiêu thụ) giảm. Tỉ lệ giữa các hằng số tốc độ so với nồng độ amoni ban đầu tương ứng là 1: 1,67: 2,6 và 1: 1,36: 3,18 phản ánh xu thế đó, ngoài ra COD trong các thí nghiệm có nồng độ amoni cao cũng lớn hơn trong mẫu có nồng độ amoni thấp cũng có tác động đến tốc độ oxy hoá amoni.

Khác với phần lớn các kết quả nghiên cứu [4] khẳng định nồng độ nitrit- hợp chất trung gian của quá trình nitrat hoá thường là thấp hơn 0,5mg/l, do quá trình oxy hoá nitrit thành nitrat có tốc độ nhanh hơn tốc độ hình thành nitrit, kết quả nhận được cho thấy chúng có nồng

độ thường cao hơn nitrat và tỉ lệ giữa nồng độ nitrit/ nitrat lớn ở các mẫu có nồng độ amoni cao (bảng 2).

Bảng 2: Ảnh hưởng của nồng độ amoni đầu vào đến tỉ lệ $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$

	Tỉ lệ $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$								
	vào	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
1	1,263	0,907	1,48	1,505	1,399	1,442	1,262	1,164	1,308
2	1,586	1,887	1,48	1,584	2,079	1,466	1,312	1,155	1,316
3	3,371	2,9	3,211	1,937	2,16	1,676	1,995	1,958	2,052

Hiệu ứng này có thể được sử dụng trong quá trình khử nitrat tiếp theo trong điều kiện thiếu khí vì nitrit cũng là sản phẩm trung gian của quá trình khử nitrat thành khí nitơ.

Trong giai đoạn oxy hoá amoni, tổng hàm lượng nitơ trong nước thải (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) giảm 13%, 16% và 21% trong các thí nghiệm có nồng độ amoni tăng dần. Do pH của tất cả các thí nghiệm là xấp xỉ 8, thời gian sục khí và lượng khí không lớn nên lượng amoni bốc hơi không nhiều nên có thể cho rằng trong hệ đã xảy ra quá trình khử nitrat.

Khả năng suy giảm COD không nhiều, cao nhất cũng chỉ đạt tới 42%, COD dư luôn ở mức cao từ 250 - 350mg/l. Nguyên nhân có thể là do những chất hữu cơ chủ yếu ở dạng trơ, khó sinh huỷ.

5. Kết luận

- Oxy hoá amoni trong nước rác có tốc độ chậm dần khi nồng độ amoni tăng.
- Nồng độ nitrit trong quá trình oxy hoá cao hơn nồng độ nitrat, tỉ lệ nitrit/ nitrat tăng với nước thải có nồng độ amoni cao.
- Trong quá trình oxy hoá amoni đã có xảy ra quá trình khử nitrat.
- Hiệu quả xử lý COD thấp, lượng COD dư khá cao do các hợp chất hữu cơ khó sinh huỷ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. T. G. Townsend, W. L. Miller et. Al. Acceleration of landfill stabilisation using leachate recycle. J. Environ. Eng. Vol. 122. No.4, pp 263 – 268 (1998)
2. Young – Dae Lee, Ph.D.BNR (Biological Nutrient Removal) technology concept & Deesign. Workshop on wastewater treatment. Ha Noi 28/7/2001.
3. APHA. Standard methods for exmination of water and wastewater, 19th Editon 1995, Washington D.C.
4. WEF. Biological and chemical systems for nutrient removal, USA 1998.