

THÔNG BÁO KHOA HỌC

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ AMMONIUM TRONG NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN BẰNG CÔNG NGHỆ SNAP**

**STUDY ON AMMONIUM TREATMENT IN SEAFOOD WASTES BY SNAP TECHNOLOGY**

Lê Thị Trâm<sup>1</sup>, Viên Thị Thủy<sup>2</sup>, Trương Công Đức<sup>1</sup>,

Ngày nhận bài: 3/1/2019; Ngày phản biện thông qua: 28/5/2019; Ngày duyệt đăng: 10/6/2019

**TÓM TẮT**

Nuôi trồng, đánh bắt và chế biến thủy sản (CBTS) là một ngành kinh tế quan trọng của Việt Nam. Để xuất khẩu các sản phẩm chế biến thủy sản ra nước ngoài thì không chỉ cần một công nghệ sản xuất sạch mà còn cần phải giảm thiểu ô nhiễm môi trường từ các công đoạn sản xuất, xử lý nước thải đảm bảo đạt tiêu chuẩn trước khi thải ra môi trường. Đặc trưng của ngành sản xuất chế biến thủy sản là hàm lượng Nitơ, Photpho rất cao, khó có thể xử lý bằng các biện pháp thông thường. Công nghệ xử lý Ammonium truyền thống chủ yếu dựa vào sự kết hợp của hai quá trình là Nitrate và khử Nitrate hóa. Xử lý Nitơ theo cách này đòi hỏi mặt bằng lớn mà không phải nơi nào cũng đáp ứng được.

Bài báo này đề cập tới việc xử lý Nitơ trong nước thải chế biến thủy sản sau xử lý kỵ khí bằng công nghệ SNAP. Cụ thể là tìm ra được tỷ số COD/N, giá trị pH, tải trọng đầu vào phù hợp để xử lý nước thải CBTS. Sử dụng nước thải chế biến cá Basa đã qua xử lý kỵ khí của Công ty Cổ phần Xuất nhập khẩu Thủy sản Cửu Long An Giang để vận hành mô hình xử lý. Đồng thời sử dụng 2 loại giá thể là giá thể xơ dừa và sợi nhựa tổng hợp để vi sinh vật bám dính, tìm ra hiệu quả tối ưu của hai giá thể trên để áp dụng vào thực tế.

Từ khóa: Nước thải chế biến thủy sản, công nghệ SNAP, nồng độ Nitơ, ô nhiễm môi trường chế biến thủy sản, xử lý kỵ khí loại Nitơ.

**ABSTRACT**

Farming, catching and processing seafood is an important economic sector in Vietnam. For exporting seafood processing products to foreign countries, it is not only necessary to produce clean technology, but also to minimize environmental pollution from production stages, to ensure that wastewater meets standards. The characteristics of the seafood processing industry are very high nitrogen and phosphorus, difficult to treat with conventional measures. The traditional ammonium treatment technology is based on a combination of two processes, nitrate and nitrification. Nitrogen treatment in this way requires a large area that is not always responsive.

This paper deals with the treatment of nitrogen in wastewater discharged after anaerobic treatment by SNAP. Specifically, we found the COD/N ratio, pH value, suitable input load for processing fishery waste water. Anaerobic digested waste water of Cuu Long An Giang Fisheries Import and Export Joint Stock Company was used to operate the treatment model. At the same time, by using two types of substrate is coconut fiber and synthetic fiber to make increase microorganism adhesion, optimal effect of the types was found and can be applied in practice.

**1. ĐẶT VẤN ĐỀ**

Công nghệ xử lý nước thải chế biến thủy sản hiện nay ở Việt Nam đang dùng là các mô hình xử lý vi sinh truyền thống: xử lý kỵ khí,

thiếu khí, hiếu khí,... để loại Nitơ và Photpho. Tuy nhiên hiệu quả không cao và tốn diện tích mặt bằng. Việc ứng dụng công nghệ SNAP với sự kết hợp sử dụng hai nhóm vi sinh vật tự dưỡng *Nitrosomonas* và *Anammox* trong xử lý nước thải của ngành chế biến thủy sản sau xử

<sup>1</sup> Khoa Hóa, Đại học Quy Nhơn

<sup>2</sup> Đại học Công nghiệp tp Hồ Chí Minh

lý kỵ khí trong cùng một mô hình sẽ khắc phục được nhược điểm của các công nghệ hiện tại về diện tích và năng lượng trong khi hiệu quả xử lý tương đương hoặc có thể cao hơn, vừa hiệu quả kinh tế vừa đạt được yêu cầu xử lý. Đồng thời việc ứng dụng này có thể mở ra hướng mới không chỉ để xử lý Nitơ trong nước thải ngành CBTS sau xử lý kỵ khí mà còn để xử lý các loại nước thải giàu Nitơ khác góp phần vào hoạt động bảo vệ môi trường.

## II. ĐỐI TƯỢNG, VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 1. Đối tượng

Đối tượng nghiên cứu là nước thải CBTS cá Basa được mô phỏng tương tự nước thải sau công đoạn xử lý kỵ khí của Nhà máy CBTS Cửu Long An Giang. Giá trị trung bình được lấy sau 7 lần phân tích nước thải kỵ khí của Nhà máy này. Sau đó tiến hành mua cá Basa nghiền nhỏ và cho vào thùng 120 lít ngâm trong khoảng 1 tháng có bổ sung vi sinh kỵ khí để phân hủy các chất hữu cơ. Sau đó tiến hành phân tích các thông số tới khi nồng độ chất hữu cơ thấp còn Ammonium cao đáp ứng theo công nghệ Anammox thì pha mẫu với nước máy và chạy mô hình.

### 2. Vật liệu nghiên cứu

#### Giá thể nghiên cứu:

Sử dụng hai loại giá thể là xơ dừa và sợi nhựa tổng hợp

**Bùn chạy mô hình:** Bùn được lấy từ mô hình hệ thống xử lý nước thải CBTS cũng bằng phương pháp kết hợp Nitrite hóa/Anammox của viện Sinh học nhiệt đới TP.HCM.

#### Mô hình nghiên cứu:

Bể phản ứng có dạng hình hộp chữ nhật, làm bằng kính trong, dày 5mm, có kích thước như sau:

Kích thước ngăn phản ứng: dài x rộng x cao = 26 x 15 x 42 (cm)

Thể tích bể phản ứng: 16 lít

Kích thước ngăn lắng: dài x rộng x cao = 15 x 10 x 42 (cm)

Ống phân phối nước vào mô hình: ống nhựa dẻo có đường kính 5mm, ống dẫn nước ra có đường kính 10mm, đặt cách thành khoảng 4cm.

## 3. Phương pháp nghiên cứu

### 3.1. Phương pháp tổng hợp tài liệu

Trên cơ sở định hướng nghiên cứu của đề tài, tiến hành thu thập và tổng hợp tài liệu trong và ngoài nước, các tạp chí, bài báo, ... liên quan đến đề tài.

Điều tra, khảo sát thực tế công nghệ xử lý nước thải ở nhà máy chế biến thủy sản Công ty Cổ phần Xuất nhập khẩu Cửu Long, An Giang.

### 3.2. Phương pháp thực nghiệm trên mô hình SNAP.

Vận hành mô hình trong các điều kiện thay đổi hai loại giá thể, thay đổi tải trọng đầu vào để xem xét hiệu quả xử lý đối với từng loại tải trọng và giá thể.

### 3.3. Phương pháp lấy mẫu và phân tích mẫu

- Xác định hàm lượng Ammonium N-NH<sub>4</sub> bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler.

- Xác định Nitrate N-NO<sub>3</sub> bằng phương pháp so màu với thuốc thử Phenoldisulfonic.

- Xác định Nitrite N-NO<sub>2</sub> bằng phương pháp Diazo hóa.

- Xác định COD bằng K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

3.4. Phương pháp xử lý số liệu: số liệu sau khi phân tích được xử lý trên phần mềm excel.

### 3.5. Phương pháp hồi cứu

Từ kết quả đạt được của mô hình nghiên cứu, tiến hành so sánh với các nghiên cứu khác đã thực hiện và đưa ra các nhận xét liên quan.

### 3.6. Nguyên tắc hoạt động của mô hình

Khái niệm về mô hình SNAP: SNAP (Single stage nitrogen removal using anammox partial nitrification) được hiểu là quá trình xử lý Nitơ kết hợp Nitrite hóa bán phần và Anammox chỉ trong một thiết bị phản ứng. Trong mô hình này khí được cấp cục bộ và hạn chế tại bể phản ứng. Sự tồn tại của các vi khuẩn oxi hóa hiếu khí Amonium (AOB - Amonium aerobic oxidizing bacteria), oxi hóa Nitrite (NOB-Nitrite oxidizing bacteria) và oxy hóa kỵ khí Amonium (Anammox-Anaerobic Ammonium Oxidation) trên lớp bùn đã được xác nhận.

Nước thải được bơm từ can chứa nước thải 30l vào mô hình xử lý với lưu lượng 10l/ngày (tương ứng với thời gian lưu nước là  $t = V/Q = 16/10 = 1,6$  ngày), được điều chỉnh thông qua

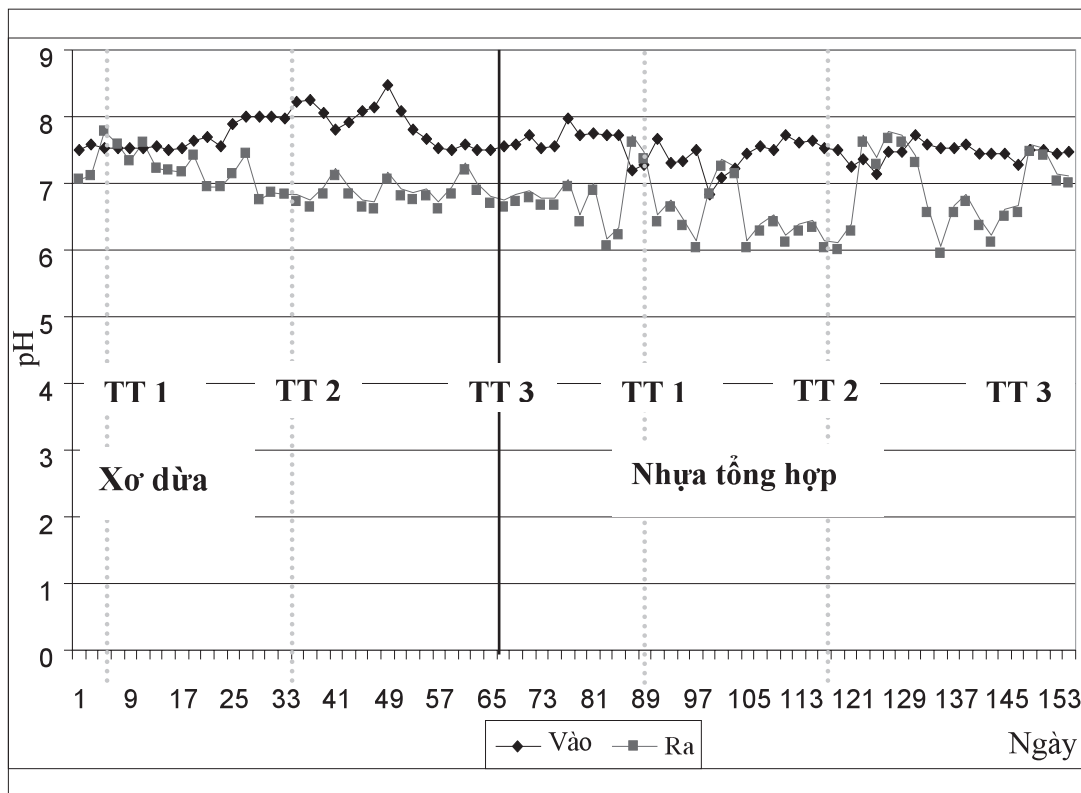
van chỉnh lưu lượng. Không khí cấp cho mô hình thông qua bơm cấp khí. Khí được phân phối vào bể thông qua các đầu phân phối khí. Nước thải sau khi qua mô hình xử lý sẽ chảy vào ngăn lắng, sau đó thoát ra ngoài theo miệng ống đặt ở phía trên ngăn lắng, cách thành 4cm.

Vận hành mô hình trong vòng 153 ngày với

giá thể xơ dừa và nhựa tổng hợp ở 3 tải lượng khảo sát là 0,06kgN-NH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/ngày, 0,075kgN-NH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/ngày và 0,094kgN-NH<sub>4</sub>/m<sup>3</sup>/ ngày.

### III. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Sự thay đổi pH theo thời gian



Hình 1. Sự thay đổi pH theo thời gian

pH của nước thải đầu vào khá ổn định, dao động trong khoảng 7,49 – 8,84. pH trong nước thải đầu ra thấp hơn đầu vào, dao động trong khoảng 6,72 – 7,79. Điều này được giải thích là do sự thay đổi độ kiềm được vi khuẩn sử dụng trong quá trình Nitrat hóa.

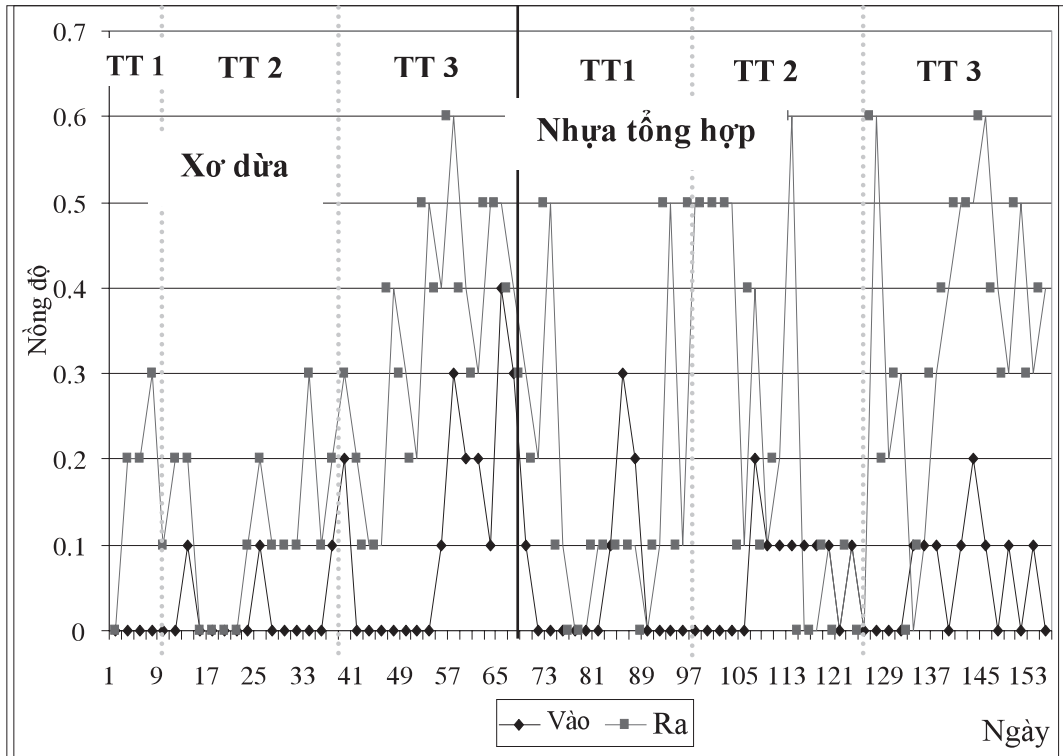
#### 2. Sự thay đổi N - NO<sub>2</sub> theo thời gian

Đây là chỉ tiêu được quan tâm nhiều nhất và liên quan đến hoạt động của vi khuẩn Nitrosomonas và Anammox. Nồng độ Nitrite đầu vào thấp hoặc không có, dao động từ 0 – 0,4 mg/l. Đầu ra có xu hướng tăng nhẹ so với đầu vào và dao động trong khoảng 0 – 0,6 mg/l ở cả 3 tải trọng. Chiều hướng thay đổi của Ammonium và Nitrite trong bể phản ứng ngược nhau nhưng xảy ra đồng thời và liên quan đến

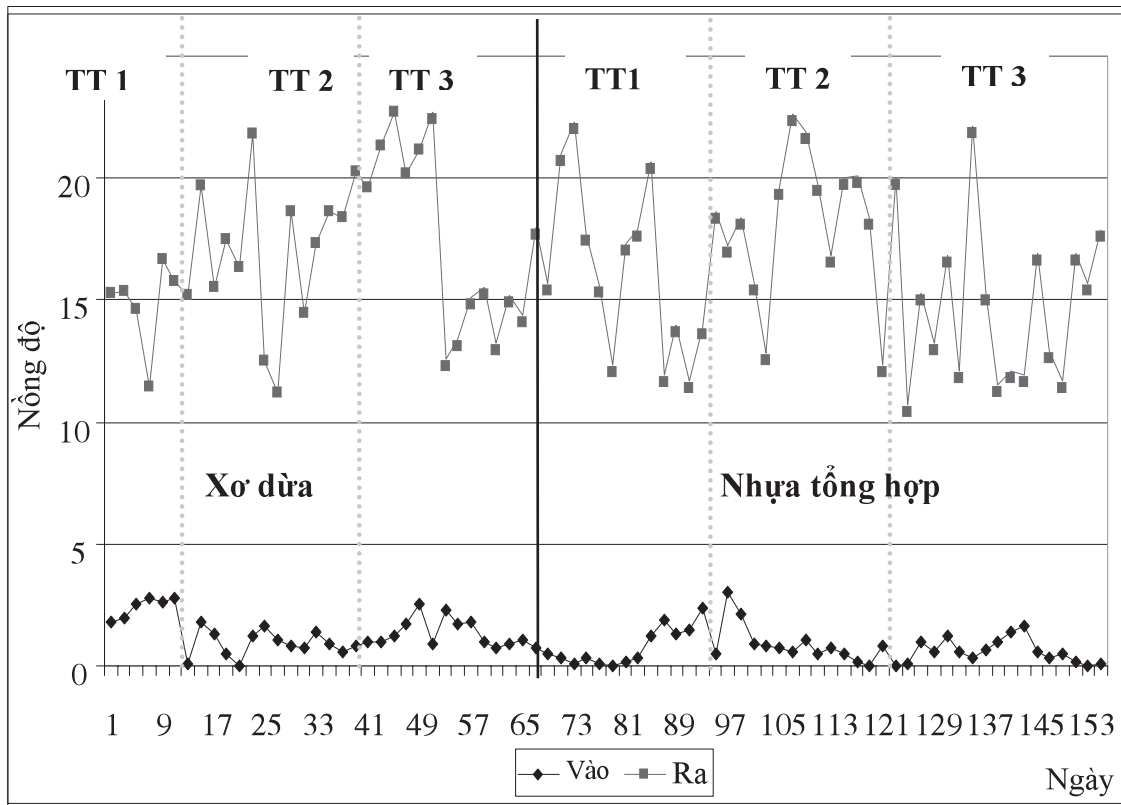
nhau. Hoạt động của vi khuẩn Nitrosomonas đóng vai trò rất quan trọng trong công nghệ SNAP, chúng có vai trò tích lũy nguồn Nitrite để cung cấp cơ chất cho vi khuẩn Anammox hoạt động hoàn tất cả quá trình. Khi hiệu suất tạo Nitrite của vi khuẩn Nitrosomonas cao thì hiệu suất xử lý Nitơ của cả quá trình sẽ cao.

#### 3. Sự thay đổi N - NO<sub>3</sub> theo thời gian

Nhìn chung, xu hướng thay đổi của Nitrate ở cả hai quá trình vận hành bằng giá thể xơ dừa và nhựa V = Qxt tổng hợp đều theo xu hướng đầu vào thấp, tăng lên sau xử lý. Khi sử dụng giá thể xơ dừa, nồng độ Nitrate đầu vào dao động trong khoảng từ 0 – 2,8mg/l và tăng lên sau xử lý. Đầu ra dao động trong khoảng 11,2 – 22,7mg/l. Khi thay bằng giá thể nhựa tổng



Hình 2. Sự thay đổi  $N-NO_2$  theo thời gian



Hình 3. Sự thay đổi  $N-NO_3$  theo thời gian

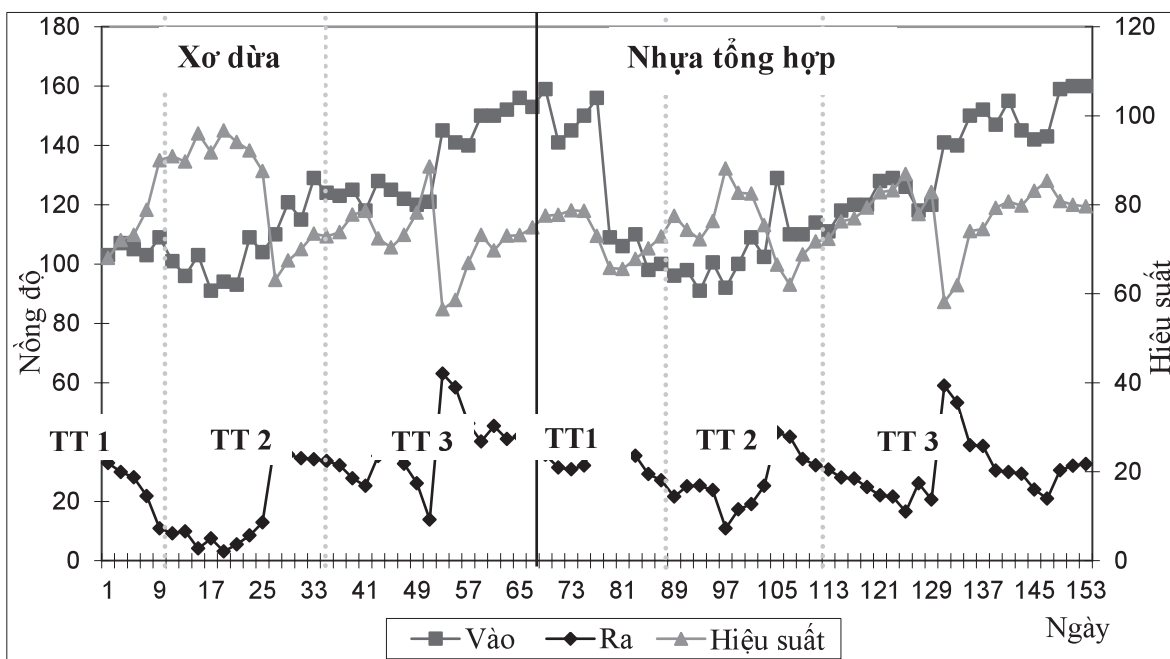
hợp thì nồng độ Nitrate đầu ra dao động trong khoảng 11,5 – 22,6mg/l. Nồng độ đầu ra của Nitrate cao hơn nhiều so với Nitrite.

Nguyên nhân lượng Nitrate đầu ra tăng lên có thể là do lượng Nitrite hình thành từ quá trình oxy hóa Ammonium tiếp tục bị oxy hóa thành Nitrate nhờ các nhóm vi sinh khác hình thành trong ngăn phản ứng. Trong số các nhóm vi sinh mới xuất hiện có thể có nhóm vi sinh hiếu khí dị dưỡng *Nitrobacter*. Trong điều kiện sục khí, nước thải đầu vào có Carbon hữu cơ (COD) là môi trường rất thuận lợi cho nhóm vi sinh này phát triển. Mặc khác vi khuẩn oxy hóa Ammonium-*Nitrosomonas* có thể không lần ắt

hoàn toàn vi khuẩn oxy hóa Nitrate-*Nitrobacter*. Chính vì vậy, có thể nhóm vi sinh hiếu khí dị dưỡng này đã hình thành và cạnh tranh với hoạt động của vi khuẩn *Nitrosomonas*. Thêm vào đó, một lượng Nitơ mất đi có thể tồn tại ở dạng sinh khối vi sinh hình thành và cũng có thể dưới dạng khí Nitơ do vi khuẩn *Anammox* sinh ra.

**4. Hiệu suất xử lý**

Hình 4 biểu diễn sự thay đổi của Ammonium theo thời gian vận hành và hiệu suất xử lý đạt được của cả quá trình. Ammonium là chỉ tiêu được quan tâm nhất trong quá trình vận hành vì đây là thành phần Nitơ chủ yếu có trong nước thải CBTS, là đối tượng quan tâm xử lý.



Hình 4. Hiệu suất xử lý

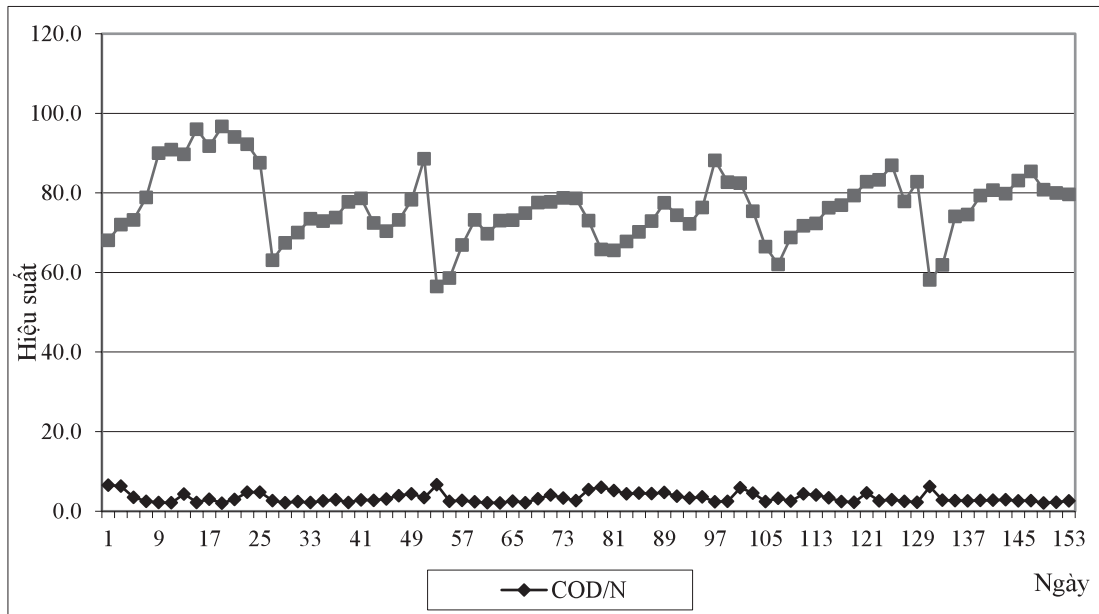
Qua hai giai đoạn vận hành với hai loại giá thể khác nhau, kết quả đạt được cho thấy hiệu suất xử lý Nitơ của hai nhóm vi sinh vật sử dụng ở giá thể xơ dừa cao hơn và ổn định hơn hẳn giá thể sợi nhựa tổng hợp.

Ở giai đoạn 1, giá thể xơ dừa có khối lượng riêng thấp, bề mặt bám dính và độ xơ cao, ít gây tắc nghẽn dòng chảy, tạo điều kiện tiếp xúc giữa nước thải với vi sinh, ngăn cản sự ngán dòng hay vùng chảy chết xảy ra trong ngăn phản ứng. Hiệu suất xử lý đối với giá thể xơ dừa là 67,1 – 96,7%. Hiệu suất cao nhất là 96,7% tại tải trọng 0,075kgN-NH<sub>4</sub> /m<sup>3</sup>/ngày

vào ngày thứ 19 của mô hình xử lý (tương ứng với thời gian lưu nước là t = 1,6 ngày).

Ở giai đoạn 2, giá thể là sợi nhựa tổng hợp xếp lớp cố định quanh một cây que nhỏ, làm cho khả năng tiếp xúc giữa nước thải với vi sinh hạn chế hơn nên hiệu suất xử lý với loại giá thể này thấp hơn. Hiệu suất xử lý trong khoảng 60,7% đến 89%. Giá thể xơ dừa có khả năng lưu giữ bùn tốt hơn giá thể sợi nhựa tổng hợp. Bùn vi sinh lưu giữ được lâu trong ngăn phản ứng không bị trôi theo nước ra ngoài. Chính vì vậy hiệu suất xử lý chạy giá thể xơ dừa cao hơn giá thể nhựa tổng hợp.

5. Tỷ số COD/N



Hình 5. Mối liên hệ giữa hiệu suất và tỷ số COD/N

Hiệu suất xử lý cao nhất khi chạy ở ba tải trọng với hai loại giá thể khác nhau là 96,7%. Tỷ số COD/N biến đổi từ 2 tới 6,7 tùy vào nồng độ chất hữu cơ và nồng độ Amonium đầu vào thay đổi.

Tỷ số COD/N thay đổi thì hiệu suất xử lý cũng thay đổi theo theo xu hướng COD/N nhỏ thì hiệu suất cao và ngược lại. COD/N = 6,7, hiệu suất đạt 56,48%, COD/N = 6,5 thì hiệu suất xử lý đạt 58,16%. Còn khi COD/N = 2 thì hiệu suất xử lý lên tới 96,7%.

Kết quả nghiên cứu tỷ số COD/N của các tác giả N.Chamchoi, S. Nitrisoravut, and J.E.Schmidl trong bể UASB cho kết quả như sau: Khi tỷ số COD/N = 0,6 thì hiệu suất loại N là 84%, loại COD là 60%. Khi tỷ lệ COD/N = 1,3 thì hiệu suất loại N giảm xuống còn 59% và hiệu suất loại COD tăng lên 82%. Điều này có thể được giải thích trong môi trường chất hữu cơ cao thuận lợi cho vi khuẩn khử N phát triển và cạnh tranh với vi khuẩn Anammox, để chuyển hóa Nitrite và Nitrate thành khí Nitơ [14]

Tại một nghiên cứu khác của tác giả Y.Eum and E.choi trong bể SBR với nước thải chăn nuôi heo thì khi tỷ số COD/N cao tới 6 – 7 hiệu suất xử lý N cũng khá cao, lên tới 95% [20].

IV. KẾT LUẬN

- Sau mô hình xử lý, hàm lượng Nitơ trong nước thải đầu vào giảm nhiều, hiệu suất xử lý lên tới 96,7%. Lượng ban đầu chủ yếu là Ammonium được loại bỏ thông qua con đường chuyển hóa thành khí Nitơ, một lượng rất ít tồn tại ở dạng Nitrite và Nitrate. Quá trình xử lý tiết kiệm nhiều chi phí vận hành so với công nghệ Nitrate – khử Nitrate truyền thống.

- Mô hình không chỉ loại hiệu quả nồng độ Amonium mà còn xử lý chất hữu cơ khá cao, đến 90%.

- Sử dụng giá thể xơ dừa làm vật liệu bám mang lại hiệu suất cao hơn so với sử dụng giá thể sợi nhựa tổng hợp. Điều này có thể giải thích do xơ dừa tạo bề mặt không gian lớn hơn so với sợi nhựa tổng hợp hơn nữa chúng có thể giữ bùn tốt hơn nên vi sinh không bị rửa trôi khỏi mô hình. Độ nhám bề mặt xơ dừa lớn hơn nên có khả năng bám dính cho vi sinh tốt hơn.

- Nước thải sau xử lý đạt QCVN 11-2015/ BTNMT, cột A (Ammonium < 10mg/l).

- Với những ưu điểm đã được phân tích và kết quả từ các thí nghiệm cho thấy quá trình kết hợp vi khuẩn *Nitrosomonas* và *Anammox* trong cùng một thiết bị thích hợp để xử lý Nitơ trong nước thải có nồng độ Ammonium cao.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tiếng Việt

1. Lê Văn Cát (2007). *Xử lý nước thải giàu hợp chất Nitơ, Photpho*. NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ, Hà Nội
2. Lê Quang Huy (2006). Ứng dụng bể lọc sinh học màng MBR kết hợp quá trình khử Nitrite để xử lý Amonium nồng độ cao trong nước rác cũ, Luận văn Thạc sỹ. ĐH Bách khoa TP.HCM, TP.HCM

### Tiếng Anh

3. Abeling U and Seyfried C.F (1992), *Aerobic – aerobic treatment of high – strength ammonia wastewater – nitrogen removal via nitrite*, Wat.Sci.Tech, 26(5 – 6), pp. 1007 – 1015.
4. D. Karakasshev, J.E. Schmidt and I. Angelidaki (2007), *Treatment of pig manure for removal of residual organic matter, phosphates and ammonium*, The future of biogas in Europe – III, university of Southern Denmark Esbjerg, Denmark.
5. Egli., K. Fanger, U., Pedro J.J. Alvarez., Hansruedi Siegrist. Jan R. van der Meer Alexxander J.B. Zehnder (2001), *Enrichment and characterization of an anammox bacterium from a rotating biological contactor treating ammonium – rich leachate*, Arch Microbiol, 175, pp. 198 – 207.
6. Furukawa, K., Tokihoh, H., Lieäu, P.K., and Fuji (2004), *Single – Stage Nitrogen Removal Using Anammox and partial Nitrification, proceeding of Sino-Japanese Forum on Protection and Restoration of Water Environment*, Beijing (china), pp. 179 – 186.
7. Fux, C., Bohler, M., Huber, P., Brunner, I., and Siegrist, H (2002), *Biological treatment of ammonium – rich wastewater by partial nitrification and subsequent anaerobic ammonium oxidation in pilot plant*, J.Biotechnol, 99, pp.259 – 306.
8. Jetten M.S.M., Wagner M., Fuerst J., Vsn Loosdrecht M.C.M., Kuennen G. and Strous M (2001), “Microbiology and application of the anaerobic ammonium oxidation process”, Curr.Opin.Biote., Vol, 12, pp.283 – 288.
9. Joan mata a’lvarez (2007), *Operation and model description of advanced biological nitrogen removal treatment of high ammonium loaded wastewater*, Doctoral Thesis, Barcelona.
10. Linsay, M.R., Webb R.I., Strous M., Jetten M.S., Butler M.K., Forde R.J and Fuerst J.A (2001), *Cell compartmentation in planctomycetes: Novel types of structural organisation for the bacterial cell*, Arch, Microbiol, 175, pp. 413 – 429.
11. Luiza Gut [2006], *Assessment of a partial nitrification/anammox system for nitrogen removal*, PhD thesis, KTH Land and Water Resources Engineering.
12. Luiza Gut (2007), *Overview of novel nitrogen removal processes for treatment of ammonium – rich side streams*, 5<sup>th</sup> Ciwem North Western & North Wales.
13. Mc Carty P.L., Beck L., St Amant P., (1969), “Biological denitrification of wastewaters by addition of organic materials, Proc 24<sup>th</sup> Industrial Waste Conference”, West Lafayette, IN, USA, pp. 1271 - 1285
14. N.Chamchoi, S. Nitrisoravut, and J.E.Schmidl (), *Anammox acclimatization in SBR and preliminary study of COD and sludge concentration affecting on the Anammox reaction*, Thammasat University.
15. Schmid M, Walsh K, Webb R, Ripstra W.I.C, van de Pas-choonen K., Verbruggen M.J, Hill T., Moffet B., Furst J, Shouten S, Damste J.S.S, Harris J., Shaw P., Jetten M and Strous M (2003), “*Candidatus Scalindua brodae*”, sp.now., *Candidatus “Scalindua wagneri”*, sp.now., *Two New Species of Anaerobic Ammonium*

*Oxidizing Bacteria Syst*, Appl Microbiol 26, pp. 529 – 538.

16. Strous, M., Kuenten, J.G., Jetten, M.S.M (1999), Key physiology of anaerobic ammonium oxidation, Appl, Environment, Microbiol, 65, pp.3248 – 3250.

17. Strous, M., Van Gerven E., Ping Z., Kuenen J.G., Jetten M.S.M (1997), “Ammonium removal from concentrated waste streams with the anaerobic ammonium oxidation process in different reactor configuration”, Water Research, Vol.31, 1955 – 1962.

18. Van Hulle Stijn (2005), *Modelling simulation and optimization of autotrophic nitrogen removal processes*, PhD thesis, Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University.

19. Wett, B.; Murthy, S.; Takacs, I.; Hell, M.; Bowden, G.; Deur, A.; Oshaughnessy, M.; (2007), Key Parameters for control of Denitrification Process, Water Environment Federation, Volume1, number 5.

20. Y.Eum and E.Choi (2002), *Strategy for nitrogen removal from piggery waste*, Water Science and Technology 46 (6 – 7), pp.347 – 354.