

SỬ DỤNG VẬT LIỆU ĐỊA PHƯƠNG ĐỂ LOẠI ĐẠM VÀ LÂN TRONG NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN

Lê Anh Kha¹, Phạm Việt Nữ¹ và Cô Thị Kính¹

¹ Khoa Môi trường & Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Thông tin chung:

Ngày nhận: 01/05/2013

Ngày chấp nhận: 29/10/2013

Title:

Using local materials as attached media for microorganism for nitrogen and phosphate removal in seafood processing wastewater

Từ khóa:

Xử lý nước thải, nitrate hóa, khử nitrate, hấp phụ lân, nước thải chế biến thủy sản

Keywords:

Wastewater treatment, nitrification, denitrification, phosphorus adsorption, seafood processing wastewater

ABSTRACT

This research was carried out in order to treat nitrogen and phosphate in seafood processing wastewater for preventing eutrophication of receiving water bodies. A continuous treatment system was established based on nitrification, denitrification and phosphate adsorption processes by microorganisms in attached media made from local materials including porous concrete blocks and acid sulfate soil. Results showed that the porous concrete blocks were a suitable media for attached-growth microorganism which performed denitrification reaction. It was recorded that this treatment system was capable of removal efficiency of nitrogen and phosphorus of 89.7% and 82.1%, respectively. The indicated effluent quality for total nitrogen, nitrogen, phosphate, and total phosphorus reached the national technical regulations on the Effluent of Aquatic Products Processing Industry (QCVN 11:2008/BTNMT, column A).

TÓM TẮT

Đề tài được thực hiện với mục tiêu loại bỏ đạm và lân trong nước thải chế biến thủy sản trước khi đưa vào môi trường tự nhiên nhằm ngăn ngừa sự phú dưỡng hóa. Một hệ thống xử lý liên tục được bố trí với vật liệu tự chế sử dụng các khối bê tông rỗng và đất phèn là giá thể cho các vi sinh vật thực hiện các phản ứng nitrate hóa, khử nitrate và hấp phụ lân trong nước thải của nhà máy chế biến thủy sản. Kết quả nghiên cứu cho thấy các khối bê tông là vật liệu tốt để làm giá thể cho vi sinh vật bám và thực hiện phản ứng khử nitrate. Hệ thống đạt hiệu suất xử lý đạm và lân trung bình lần lượt đạt 89,7% và 82,1%. Chất lượng nước thải đầu ra thông qua các chỉ tiêu như tổng đạm, nitrate, phosphate và tổng lân đều đạt quy chuẩn Việt Nam đối với chất lượng nước thải công nghiệp chế biến thủy sản (QCVN11:2008/BTNMT, loại A).

1 GIỚI THIỆU

Cùng với sự phát triển chung của ngành nuôi trồng thủy sản ở các nước, ngành chế biến thủy sản ở Việt Nam phát triển rất nhanh chóng. Bên cạnh những lợi ích là mang về nguồn ngoại tệ lớn nhờ xuất khẩu và cung cấp một lượng thực phẩm quan trọng cho nhu cầu xã hội, ngành chế biến thủy sản cũng phát thải ra nhiều chất thải. Đặc tính của nước thải ngành chế biến thủy sản chứa nhiều chất

hữu cơ và dinh dưỡng cao (đạm và lân), tạo điều kiện thuận lợi cho hiện tượng phú dưỡng trong các thủy vực. Sự phát triển mạnh, chết đi và phân hủy xác của các loài thực vật phiêu sinh như tảo sẽ phóng thích ra các độc tố làm ảnh hưởng đến đời sống thủy sinh vật John Rodgers (2008). Sự phân hủy các chất hữu cơ trong nước làm tiêu hao lượng lớn nguồn oxy trong thủy vực gây ra sự thiếu hụt oxy với các loài cá, tôm và các thủy sinh vật khác.

Hiện nay, đã có rất nhiều nghiên cứu về vấn đề xử lý hàm lượng đạm và lân cao trong nước thải bằng các biện pháp khác nhau như phương pháp hóa lý. Tuy nhiên, những phương pháp này tỏ ra không có nhiều ưu điểm vì nó có thể tạo ra các sản phẩm ô nhiễm thứ cấp mà các chất này đôi khi rất khó khăn và tốn kém để xử lý Green và Shelef, (1994). Theo Halling-Sarensen và Jargensen (1993), Metcalf và Eddy (2003), Lương (2002) các phương pháp xử lý dinh dưỡng đạm và lân trong nước thải như: hấp phụ, trao đổi ion, khử nitơ sinh học (có giá bám hoặc bùn hoạt tính), khử nitrate hóa học, thẩm thấu ngược, điện thẩm tách và khử xúc tác là những phương pháp có thể loại bỏ nitrate trong nước. Trong đó phương pháp xử lý bằng phương pháp sinh học có giá bám và sử dụng vật liệu hấp phụ có ưu thế về hiệu quả xử lý, chi phí thấp và dễ vận hành. Nghiên cứu của Lê Anh Kha và Masayuki Seto (2003) cho thấy các khối bê tông rỗng và đất nung là các vật liệu giá bám và hấp phụ rất hiệu quả để loại bỏ đạm và lân trong nước thải. Theo Drizo *et al.* (1999) và Herman, 2007 một số chất như bô xít, đá phiến sét, đất sét, khoáng và than là những vật liệu có khả năng hấp phụ hiệu quả lân trong nước thải. Do thành phần các vật liệu này có chứa khoáng chất có các ion sắt và nhôm hoạt động hoặc các nhóm oxit trên bề mặt có thể phản ứng với ion phosphate tạo ra các hợp chất kết tủa chứa phosphate và dễ dàng loại bỏ ra khỏi hệ thống. Theo Lê Anh Kha và Masayuki Seto (2003), sử dụng khối bê tông và hạt đất nung có thể loại bỏ đạm trong nước thải với hiệu suất đạt 85%.

Do đó, nghiên cứu sử dụng vật liệu địa phương để xử lý đạm và lân trong nước thải chế biến thủy sản đã được tiến hành với mục tiêu sử dụng các loại vật liệu đơn giản với chi phí thấp và dễ tìm để làm giá thể dùng trong hệ thống xử lý đạm và lân trong nước thải dựa trên hoạt động của các vi sinh vật bám dính và phương pháp hấp phụ.

2 PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Phương tiện nghiên cứu

Các dụng cụ bố trí thí nghiệm chính bao gồm:

- Bể nhựa có thể tích 300 L, bể composite có thể tích 45 L và 1000 L
- Hệ thống cung cấp dinh dưỡng tự động
- Máy sục khí và máy bơm chìm

2.2 Địa điểm nghiên cứu

Thí nghiệm được tiến hành tại Phòng thí nghiệm Chất lượng môi trường, Bộ môn Khoa học Môi trường, Khoa Môi trường & Tài nguyên Thiên

nhiên, Trường Đại học Cần Thơ. Nguồn nước thải cấp cho thí nghiệm là nước thải từ nhà máy chế biến thủy sản Cafatex.

2.3 Vật liệu nghiên cứu

Vật liệu 1: Khối bê tông rỗng được làm từ đá (đường kính viên khoảng 1-2 cm), xi măng và cát. Đá sau khi trộn với xi măng và cát được đúc thành khối lập phương rỗng có cạnh khoảng 10 cm (Hình 1).

Cách tạo độ rỗng của khối bê tông được thực hiện bằng cách trộn đều đá 1-2 cm với hỗn hợp lỏng 3 cát 1 xi măng, sau đó sắp xếp từng viên đá vào một khuôn gỗ hình lập phương có cạnh 10 cm sao cho khối bê tông có độ rỗng cao mà vẫn đảm bảo được độ chắc chắn của khối bê tông, do thực hiện bằng phương pháp thủ công nên các khối bê tông có độ rỗng tương đối đồng nhất. Sự ảnh hưởng của độ rỗng giữa các khối bê tông lên hiệu quả xử lý có độ biến động không lớn đã thể hiện qua các số liệu thực nghiệm. Các khối bê tông có độ rỗng $37,5 \pm 2\%$ được bố trí vào hệ thống với tỉ số thể tích vật liệu so với thể tích bể xử lý là $75,5 \pm 4\%$.

Bể cấp chính là bể nhựa 300 lít là bể cấp nước thải đầu vào hệ thống xử lý.

Vật liệu 2: Đất nung, là loại đất phèn được lấy ở huyện Đức Hòa-Long An, mẫu đất được lấy cách lớp đất mặt khoảng 40 cm. Đất sau khi thu được đem về phòng thí nghiệm và trộn đều sau đó tạo thành khối trụ tròn có chiều dài 1-4 cm, đường kính 0,2-0,4 cm, nung với nhiệt độ 550°C trong 4 giờ (Hình 2). Đất phèn với đặc tính hình thành trong điều kiện khử hay nung thiếu oxy, với thành phần có hàm lượng sắt và nhôm cao, loại vật liệu này có tiềm năng hấp phụ các dạng lân hòa tan mạnh, do đó vật liệu đất phèn nung được sử dụng để bố trí làm vật liệu hấp phụ lân trong nước thải.



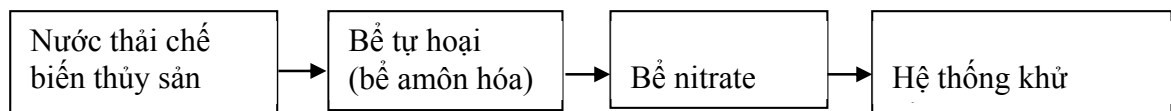
Hình 1: Vật liệu khối bê tông rỗng



Hình 2: Vật liệu đất phèn nung

Bể giữ mực, bể 1, bể 2 là bể composite có thể tích khoảng 35 lít. Bể giữ mực là bể composite có thể tích 35 lít có gắn phao giữ mực để ổn định lượng nước đầu vào của hệ thống xử lý. Bể 1 và bể 2 là các bể chứa vật liệu bao gồm khối bê tông rỗng và đất nung.

Các bể dùng trong thí nghiệm được bố trí chênh lệch theo độ cao so với mặt đất như sau: bể cấp



Hình 3: Tóm tắt các bước tiền xử lý nước thải từ nhà máy chế biến thủy sản Cafatex trước khi dùng trong các thí nghiệm

Do COD đầu vào của hệ thống đã giảm đáng kể qua các giai đoạn tiền xử lý. Metcalf và Eddy (2003) và George *et al.* (2003), phản ứng khử nitrate hóa để chuyển hóa các dạng đạm nitrate thành khí nitơ là phản ứng xảy ra nhờ vai trò của các vi sinh vật tự dưỡng thiếu khí. Để thực hiện phản ứng này, nitrate sẽ được sử dụng như là chất nhận điện tử trong quá trình tổng hợp năng lượng từ các hợp chất chứa carbon trong môi trường để cung cấp năng lượng cho tế bào và sản sinh tế bào mới. Theo đó, với đặc tính của nước thải đầu vào dùng trong nghiên cứu này có hàm lượng carbon rất thấp, nên hàm lượng carbon từ đường saccharose sẽ được bổ sung để cung cấp thêm nguồn năng lượng cho các vi sinh vật hoạt động với lưu lượng là 8 lít/giờ.

2.4.2. Thí nghiệm xử lý nước thải bằng hệ thống bể chứa đất phèn và bể bê tông

Tiến hành 2 đợt thu nước thải chế biến thủy sản từ nhà máy Cafatex. Mỗi đợt thu nước thải từ nhà máy có thành phần nước thải đầu vào khác nhau được thực hiện 2 đợt nitrate hóa. Sau đó tiến hành bố trí thí nghiệm kiểm tra hiệu quả xử lý của hệ

3 m, bể giữ mực 2 m, bể đất nung 1,5 m, bể bê tông 1 m. Để tận dụng năng lượng của trọng lực vận chuyển nước thải giữa các bể nhằm tiết kiệm năng lượng cho việc bơm nước thải qua các bể trong quá trình thí nghiệm.

2.4. Bố trí thí nghiệm

2.4.1. Tiền xử lý nước thải chế biến thủy sản trước khi được dùng để bố trí trong các thí nghiệm

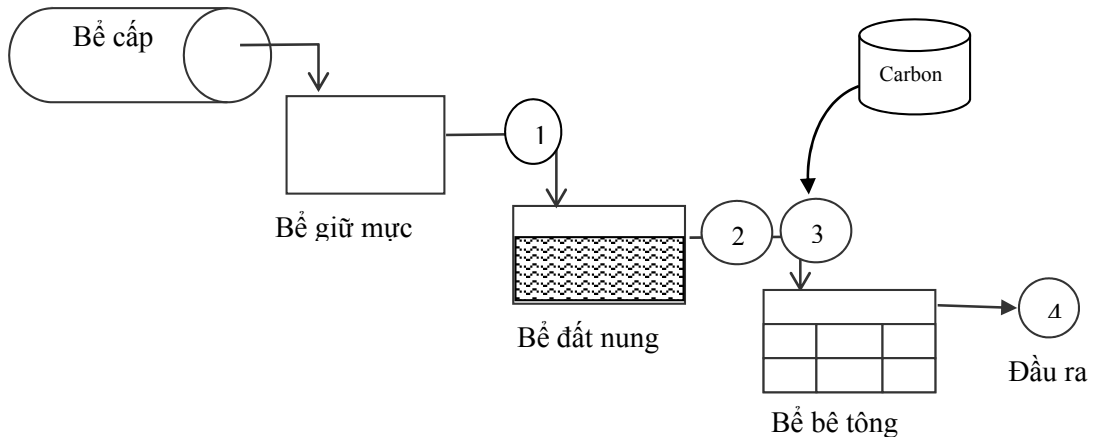
Nước thải chế biến thủy sản thô trước khi dùng để bố trí trong các thí nghiệm được tiền xử lý qua 2 giai đoạn bao gồm giai đoạn amôn hóa (ở bể tự hoại) và giai đoạn nitrate hóa. Qua giai đoạn amôn hóa, phần lớn các dạng đạm hữu cơ trong điều kiện yếm khí được chuyển hóa về dạng NH_4^+ nhờ quá trình amôn hóa. Sau đó, nước thải sau giai đoạn amôn hóa được oxy hóa bằng cách sục khí để chuyển đạm amôn thành đạm nitrate. Sau giai đoạn này nước thải với thành phần đạm hiện diện phần lớn là nitrate sẽ được dùng làm nguồn nước thải đầu vào của hệ thống xử lý trong nghiên cứu này.

thống với 3 lần lặp lại tương ứng.

Thí nghiệm được bố trí theo trình tự bể chứa đất phèn nung trước, tiếp đến là bể chứa các khối bê tông rỗng. Trình tự bố trí các bể phản ứng như trên là nhằm thực hiện phản ứng hấp phụ lân trong nước thải trước, sau đó thực hiện phản ứng khử nitrate hóa ở giai đoạn tiếp theo để loại đạm ra khỏi hệ thống.

Điều kiện xử lý của hệ thống: lưu lượng 8 lít/giờ xác định bằng ống đong, phần nước thải chiếm chỗ trong bể phản ứng sau khi lấy vật liệu ra khoảng 40,0 L xác định bằng ống đong, thời gian tồn lưu của hệ thống khoảng 5 giờ, nguồn carbon để bổ sung vào hệ thống được chọn là saccharose (đường thực phẩm). Cả 2 bể thí nghiệm đều được thực hiện trong điều kiện thiếu khí (không sục khí). Thí nghiệm được bố trí lặp lại 2 lần. Khi hệ thống đạt trạng thái ổn định thì tiến hành thu mẫu qua 2 đợt bố trí thí nghiệm.

Nước thải của từng đợt thu tại xí nghiệp sau khi xử lý sơ bộ tiến hành cho qua hệ thống như mô tả ở Hình 4.



Hình 4: Sơ đồ bố trí thí nghiệm

* Chú thích: 1, 2, 3, 4 lần lượt là các vị trí thu mẫu

Với 1 (HK): Nước thải đầu vào (sau giai đoạn nitrate hóa hiếu khí); 2 (DN): Sau bể đất nung; 3 (HKC): Sau bể đất nung có bổ sung carbon, 4 (BT): Bể bê tông

2.5 Phương pháp thu và phân tích mẫu

2.5.1 Phương pháp thu và bảo quản mẫu

Thu và bảo quản mẫu: theo phương pháp trong tiêu chuẩn Việt Nam (TCVN 5999:2005).

2.5.2 Các chỉ tiêu và phương pháp phân tích

Các chỉ tiêu sinh học: Tổng vi sinh vật dị dưỡng (heterotrophic bacteria), tổng coliform, *Escherichia coli* (*E. coli*) được xác định theo phương pháp đếm khuẩn lạc (Forming Colony Count method).

Các chỉ tiêu hóa lý được phân tích tại phòng thí nghiệm chất lượng môi trường Khoa Môi Trường & Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ (Bảng 1).

Bảng 1: Các chỉ tiêu hóa lý và phương pháp phân tích

Chỉ tiêu	Phương pháp phân tích
Nhiệt độ	Đo bằng nhiệt kế (TQ)
pH, EC	Đo bằng máy đo TOLLEDO
DO	Đo bằng máy đo DO YSI 5000
COD	Xác định bằng phương pháp dùng $KMnO_4$
NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+	Đo bằng máy sắc ký ion Shodex CD5
TN, TP, TDP, PO_4^{3-}	Đo bằng phương pháp hấp thụ quang phổ

2.5.3 Phương pháp xử lý số liệu

- Sử dụng phần mềm excel 2003 để vẽ đồ thị.

- Sử dụng phần mềm SPSS 13.0 để xử lý số liệu (Paired samples T Test để so sánh sự khác biệt).

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả thí nghiệm xử lý nước thải đầu vào và đầu ra qua 2 lần lặp lại

Trong thành phần của nước thải thu từ nhà máy Cafatex còn chứa các chất cần xử lý với hàm lượng rất cao (Bảng 2).

Bảng 2: Sự biến động các chỉ tiêu COD, TN và TP (mg/L) của nước thải nhà máy Cafatex qua 2 lần lặp lại thí nghiệm

Chỉ tiêu	Nhỏ nhất	Lớn nhất	Trung bình
COD	192,0	232,0	206,7
TN	89,9	96,9	92,8
TP	32,6	36,2	34,1

Nhiệt độ qua 2 đợt thí nghiệm xử lý nước thải đầu vào và đầu ra sau các giai đoạn xử lý của hệ thống biến động trong biên độ hẹp khoảng $28 \pm 0,9^\circ C$ do lượng nước dự trữ trong bể cấp lớn khoảng 300 L cung cấp liên tục một lượng nước thải cho hệ thống với tốc độ dòng ổn định là 8 L/giờ tạo thành một hệ cân bằng động tránh được đáng kể ảnh hưởng của biến động nhiệt của không khí, cùng với điều kiện bố trí thí nghiệm trong phòng giúp ổn định nhiệt độ cho hệ thống.

Kết quả Bảng 3 cho thấy thành phần hóa lý của nước thải thí nghiệm qua 2 đợt thu mẫu khá biến động giữa nước thải đầu vào sau giai đoạn nitrate

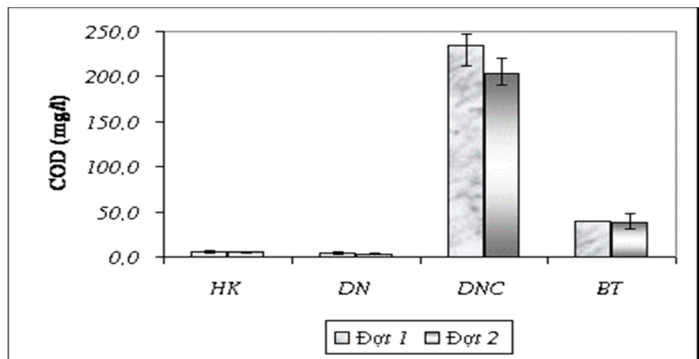
hoá hiếu khí (HK), giai đoạn hấp phụ bằng đất nung (DN), nước thải sau khi bổ sung carbon (DNC) và sau giai đoạn khử nitrate sử dụng các giá thể bê tông rỗng (BT). Theo đó, hàm lượng oxy hòa tan tại bể hiếu khí (HK) đạt giá trị cao nhất so với các bể còn lại điều này cho thấy tại bể HK có hàm lượng oxy hoà tan cao điều kiện này không thích hợp cho vi sinh vật thực hiện quá trình khử nitrate, tuy nhiên oxy hoà tan giảm dần lần lượt qua các bể DN, DNC và BT cho thấy vi sinh vật đã tiêu thụ được nguồn carbon thêm vào sự phân huỷ các hợp chất carbon đã tiêu tốn rất nhiều oxy hoà tan hơn nữa hàm lượng oxy hoà tan thấp nhất ở bể BT cho phép ta phỏng đoán phản ứng khử nitrate

hoá đã diễn ra mạnh nhất ở bể BT. So sánh lượng oxy hoà tan tại điểm DNC giữa 2 đợt nhận thấy có sự khác biệt lớn, ở đợt 2 vi sinh đã quen với nguồn carbon thêm vào nên đã phân huỷ nhanh hơn làm cho oxy hoà tan ở đợt 2 thấp hơn đáng kể, chỉ tiêu EC có xu hướng giảm dần lần lượt qua các bể HK, DN, DNC và BT cho thấy lượng ion phân ly cũng giảm dần tương ứng do Ec có liên quan mật thiết đến nồng độ các ion phân ly, điều này phù hợp với giả thuyết là có một lượng nitrate mất đi do quá trình khử nitrate đã xảy ra trong hệ thống xử lý. Các giá trị đo được trong bảng thể hiện cho một hệ thống khử nitrate đang được thực hiện tốt.

Bảng 3: Sự biến động các chỉ tiêu DO, EC, pH, độ đục ở 2 lần lặp lại thí nghiệm

	Mẫu	DO(mg/L)	EC (µs/cm)	pH
Đợt 1	HK(1)	4,2±0,5	974,3±58,7	8,2±0,3
	DN(2)	3,4±0,9	930,7±55,3	6,1±0,2
	DNC(3)	3,4±0,3	902,0±84,0	6,3±0,1
	BT(4)	0,3±0,1	892,3±67,7	6,3±0,1
Đợt 2	HK(1)	4,3±0,1	916,8±1,2	8,0±0,2
	DN(2)	2,6±0,3	829,0±13,0	6,3±0,04
	DNC(3)	0,7±0,2	824,5±62,5	6,3±0,1
	BT(4)	0,3±0,1	801,5±3,0	6,3±0,05

Hình 5: Biến động hàm lượng COD qua các giai đoạn xử lý ở 2 đợt thí nghiệm



Biến động hàm lượng chất hữu cơ trong hệ thống thí nghiệm thông qua chỉ tiêu COD được thể hiện ở Hình 5. Theo Hình 5, có thể suy luận rằng vi sinh vật có thể dùng saccharose như là nguồn carbon cho các hoạt động sống của chúng. Hàm lượng COD đầu vào (sau khi thu từ nhà máy chế biến thủy sản) khoảng 206,7 mg/L, COD sau giai đoạn tiền xử lý ở bể (HK) là 15 mg/L, giá trị COD giảm mạnh sau giai đoạn tiền xử lý là do: giai đoạn tiền xử lý bao gồm 2 giai đoạn là amôn hoá và nitrate hoá cả 2 giai đoạn này đều tiêu tốn rất nhiều năng lượng cho vi sinh vật hoạt động để phân huỷ chất hữu cơ giải phóng khí CH₄ trong giai đoạn amôn hoá và khí CO₂ giai đoạn nitrate hóa làm cho hàm lượng COD của nước thải ban đầu giảm mạnh, COD ở nước đầu ra chỉ còn lại ở mức

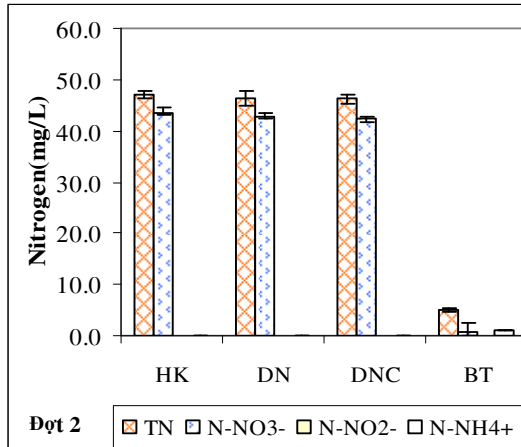
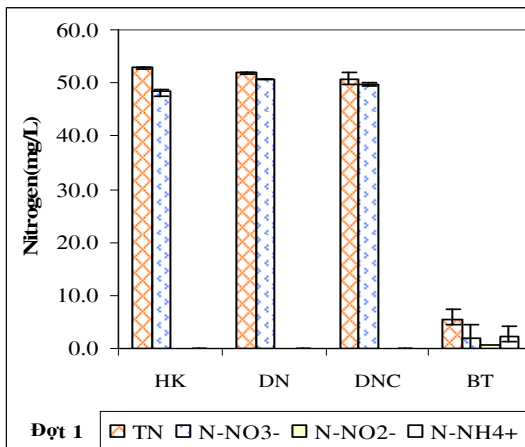
khoảng 40 mg/L là do trong quá trình xử lý hệ thống cần bổ sung một nguồn carbon từ bên ngoài (Hình 4) cho vi sinh vật hoạt động, làm cho COD tại vị trí DNC tăng lên hơn 200 mg/L và lượng carbon này phần lớn cung cấp năng lượng, một phần được vi sinh vật hấp thụ làm tăng mật số vi sinh vật (Hình 8) lượng sinh khối này góp phần làm cho COD đầu ra khoảng 40 mg/L. Nếu tính lượng COD đầu vào bao gồm COD từ lượng carbon cung cấp từ bên ngoài thì hiệu suất xử lý COD của hệ thống đạt trên 90%.

So sánh giá trị COD giữa các cặp HK và DN, DN và DNC, DNC và BT cho thấy ở cặp DNC-BT có sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$), như vậy kết quả này phù hợp với lập luận trên.

3.2 Hiệu quả xử lý đạm, lân và vi sinh qua hệ thống thí nghiệm

3.2.1 Hiệu quả xử lý đạm

Kết quả xử lý đạm qua các giai đoạn trong hệ thống xử lý nước thải được trình bày qua Hình 6, cho thấy phần lớn hàm lượng đạm hiện diện trong nước thải đầu vào ở dạng nitrate (NO_3^- -N) với nồng độ ở mức khoảng 45 mgN/L. Sau khi qua bể bê tông nồng độ N-NO_3^- còn khoảng 1,9 mgN/L. Tương tự như ở đợt 1, hàm lượng NH_4^+ ở mức rất



Hình 6: Hàm lượng các dạng đạm qua các giai đoạn xử lý trong 2 đợt thí nghiệm

So sánh giá trị các chỉ tiêu đạm ở dạng ion và tổng đạm giữa các cặp HK và DN, DN và DNC, DNC và BT ở cả hai đợt cho thấy cặp DN-DNC và DNC – BT có sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$), như vậy quá trình khử nitrate xảy ra có ý nghĩa ở bể bê tông.

Có thể thấy rằng hệ thống xử lý gần như loại bỏ hoàn toàn hàm lượng nitơ trong nước thải. Điều này cho thấy các khối bê tông rỗng là vật liệu bám dính hiệu quả cho các quần thể vi khuẩn giúp loại bỏ hàm lượng carbon và nitơ trong nước thải ra khỏi hệ thống. Theo Halling-Sarensen và Jargensen (1993), và De Lucas *et al.* (2005), trong điều kiện yếm khí, các vi sinh vật dị dưỡng trong nước thải sử dụng hàm lượng carbon và nitrate hoặc/và nitrite lần lượt là nguồn cung cấp electron và nhận electron để tạo năng lượng cho hoạt động sống của cơ thể và phân chia tế bào, theo đó, mặc dù saccharose được bổ sung vào hệ thống với hàm lượng cao (DNC), carbon trong nước thải sau giai đoạn này giảm đáng kể đi sau bể khử nitrate hóa trong có bổ sung giá thể bê tông (BT). Điều này cũng cho thấy đường saccharose có hiệu quả trong vai trò cung cấp nguồn carbon cho hoạt động của các vi sinh vật dị dưỡng trong giai đoạn khử nitrate

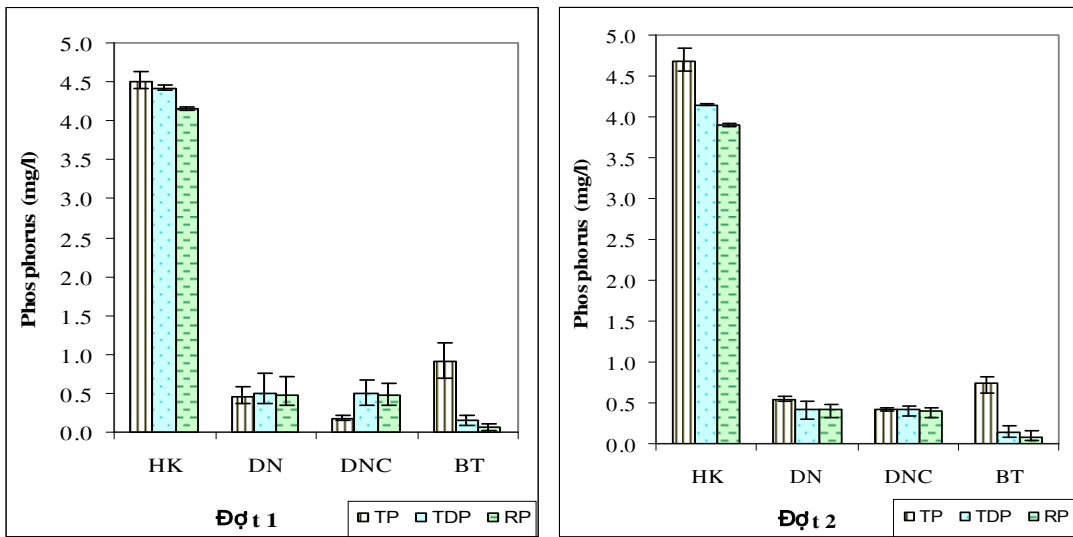
thấp sau hệ thống xử lý khoảng 0,5 mgN/L. Hiệu suất xử lý đạm trung bình của 2 đợt bố trí thí nghiệm khoảng 89,7%. Và hàm lượng các chỉ tiêu tổng đạm và các dạng đạm ion (nitrate, nitrite và ammonium) đều nằm trong khoảng cho phép của tiêu chuẩn chất lượng nước thải công nghiệp chế biến thủy sản trước khi thải vào các nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt (QCVN11:2008/BTNMT, loại A) và tiêu chuẩn chất lượng nước mặt dùng cho mục đích tưới tiêu thủy lợi (QCVN08:2008/BTNMT, loại B1).

hóa, giúp quá trình loại bỏ nitrate diễn ra với hiệu suất cao.

Với hiệu suất xử lý đạm trung bình khoảng 89,7% hàm lượng đạm còn lại dưới 10 mg/L khối bê tông tỏ ra có ưu điểm hơn so với các loại vật liệu khác như vỏ nghêu, vỏ sò có hiệu quả xử lý đạm ammonium là 90,83%, đạm nitrate là 64,03% (Bùi Trường Thọ, 2008).

3.2.2 Hiệu quả xử lý lân

Hình 7 thể hiện hàm lượng các dạng lân bao gồm ion PO_4^{3-} , tổng lân hòa tan (TDP) và tổng lân (TP) qua các giai đoạn xử lý của hệ thống thí nghiệm. Hình 7 cho thấy vật liệu đất nung có vai trò quan trọng để xử lý lân trong nước thải, bể bê tông cũng làm giảm nồng độ các dạng lân dễ tiêu, là do vi sinh vật đã sử dụng trong việc tổng hợp tế bào. Hiệu suất xử lý lân trung bình của 2 đợt bố trí thí nghiệm khoảng 82,1%. Qua quá trình thực nghiệm vật liệu tỏ ra bền bỉ về mặt vật lý, mặc dù thời gian thực nghiệm kéo dài nhiều tháng nhưng vật liệu vẫn giữ nguyên hình dạng và kích thước ban đầu, tuy nhiên cần kiểm tra lại tính chất này trước khi áp dụng vào các bể xử lý lớn trong thực tế.



Hình 7: Hàm lượng lân qua các giai đoạn xử lý của hệ thống xử lý qua 2 đợt thí nghiệm

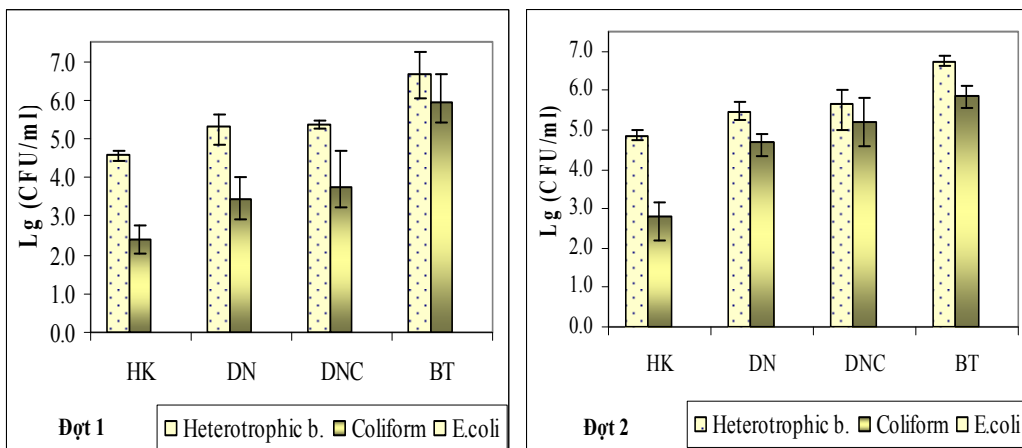
Các vật liệu này do thành phần có chứa khoáng chất có các ion sắt và nhôm hoạt động, các nhóm oxit trên bề mặt, hoặc các hợp chất chứa canxi có thể phản ứng với ion photphat tạo ra các hợp chất kết tủa chứa phosphate và dễ dàng loại lân ra khỏi hệ thống. Herman Helness, 2007; Bilanovic, 1999, ngoài tác dụng hấp phụ, các vật liệu hấp phụ còn có vai trò là giá thể cho các vi sinh vật dị dưỡng phát triển, trong điều kiện thiếu khí, một số vi sinh vật dị dưỡng, có khả năng sử dụng carbon, nitrate và phosphate để tích tụ năng lượng (poly-β-hydroxy-alkanoates (PHA) và glycogen) cho tế bào cơ thể. Theo đó, hàm lượng phosphate có khuynh hướng giảm đi đáng kể so với ban đầu.

So sánh giá trị các dạng lân (PO_4^{3-} , TDP, và TP) giữa các cặp HK và DN, DN và DNC, DNC và BT cho thấy ở cặp HK-DN có sự sai khác có ý nghĩa

thống kê ($p < 0,05$). Sau khi qua bể DN hàm lượng lân giảm mạnh như vậy cho phép ta kết luận bể đất nung là nơi xảy ra phản ứng loại PO_4^{3-} ra khỏi nước thải. Và hàm lượng PO_4^{3-} , TDP và TP đều nằm trong khoảng cho phép của tiêu chuẩn chất lượng thải công nghiệp chế biến thủy sản trước khi thải vào các nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt (QCVN11:2008/BTNMT, loại A) và tiêu chuẩn chất lượng nước mặt dùng cho mục đích tưới tiêu thủy lợi (QCVN08:2008/BTNMT, loại B1).

3.2.3 Biến động vi sinh trong hệ thống xử lý đạm, lân

Kết quả khảo sát mật độ các loại vi sinh bao gồm tổng vi sinh vật dị dưỡng, coliform và *E. coli* được trình bày trong Hình 8.



Hình 8: Biến động mật độ của vi sinh vật qua các giai đoạn xử lý ở 2 đợt thí nghiệm

Hình 8 cho thấy dao động mật độ vi sinh vật dị dưỡng tăng lần lượt qua các bể HK, DN, DNC và BT từ bể HK khoảng 10^4 - 10^5 CFU/mL, mật độ vi sinh vật dị dưỡng tăng lên khoảng 100 lần đạt 10^6 - 10^7 CFU/mL ở bể BT. Điều này cho thấy môi trường tại bể khử nitrate phù hợp cho sự sinh trưởng của các vi sinh vật dị dưỡng và sự tăng sinh của các vi sinh vật dị dưỡng ở giai đoạn này có vai trò đặc biệt quan trọng trong quá trình khử nitrate của hệ thống. Sự hiện diện của vi sinh vật dị dưỡng này không đáng ngại bởi vì chúng sẽ tự giảm đi khi nguồn carbon ngừng cung cấp (Metcalf và Eddy, 2003; Gabriel Bitton, 2003).

Mật số coliform dao động trong khoảng 10^2 - 10^5 CFU/mL, coliform được ghi nhận là tồn tại tốt trong hệ thống và diễn biến mật độ coliform tương tự như diễn biến mật độ vi sinh vật dị dưỡng nhưng thấp hơn gần 10 lần.

Hệ thống xử lý tồn tại vi sinh vật dị dưỡng và coliform với mật độ khá cao tuy nhiên chúng tôi ghi nhận không có sự tồn tại của *E. coli* trong suốt hệ thống qua tất cả các đợt thí nghiệm.

So sánh mật số vi sinh vật dị dưỡng giữa các cấp HK và DN, DN và DNC, DNC và BT cho thấy ở cấp DNC-BT có sự sai khác có ý nghĩa ($p < 0,05$) ở cả hai đợt thí nghiệm là do vi sinh vật dị dưỡng đã sử dụng nguồn carbon và tăng mật số và kết quả khảo sát tương tự đối với chỉ tiêu coliform.

4 KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

4.1 Kết luận

– Các khối bê tông là vật liệu tốt để làm giá thể cho vi sinh vật bám và thực hiện phản ứng khử nitrate.

– Hệ thống xử lý cần được bổ sung nguồn carbon từ bên ngoài và sinh vật có thể sử dụng saccharose là nguồn cung cấp carbon cho hoạt động khử nitrate hóa.

– Mật độ vi sinh vật dị dưỡng và coliform ở đầu ra còn cao dao động trong khoảng 10^5 - 10^7 CFU/mL tuy nhiên mật độ này sẽ giảm khi quá trình cung cấp nguồn carbon kết thúc.

– Đất phèn nung có khả năng xử lý lân trong nước thải đạt hiệu quả cao.

– Các chỉ tiêu hóa lý trong nước đầu ra sau hệ thống xử lý như pH, NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} đạt quy chuẩn chất lượng nước mặt dùng cho mục đích tưới tiêu thủy lợi (QCVN08:2008/BTNMT, loại B1) và tiêu chuẩn chất lượng thải công nghiệp chế biến thủy sản trước khi thải vào các nguồn nước

được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt (QCVN11:2008/BTNMT, loại A).

4.2 Đề xuất

– Lập lại nghiên cứu với nồng độ đậm nitrate và tốc độ dòng khác nhau để tìm ra hiệu suất khử nitrate tốt nhất của hệ thống.

– Nghiên cứu các vật liệu khác sẵn có tại địa phương có khả năng loại bỏ lân trong nước thải hiệu quả hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. APHA (2000). Standard methods for the examination of water and waste water. (20th edition). American Public Health Association, Washington, DC.
2. Bilanovic, D., Battistoni, P., Cecchi, F., Pavan, P., Mata-Alvarez, J., (1999). Denitrification under high nitrate concentrations and alternating anoxic conditions Water Res. 33, 3311–3320.
3. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2008). Tiêu chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt (QCVN11:2008/BTNMT).
4. Bùi Trường Thọ (2008). Sử dụng phế phẩm nông nghiệp thủy sản xử lý nước thải sinh hoạt, Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Phát minh xanh Sony lần 8.
5. De Lucas, A., Rodriguez, L., Villaseñor, J., Fernández, F.J. (2005): Denitrification potential of industrial wastewaters. WaterResearch 39 (15), 3715-3726.
6. Đoàn Thị Thúy Oanh (2005). Loại một số hợp chất nito trong nước bằng vật liệu tự chế và nhựa. Luận văn tốt nghiệp chuyên ngành Khoa học Môi trường, Trường Đại học Cần Thơ.
7. Drizo A., Frost. A.A., Grace. C, Smith K. A. (1999). Physico-chemical Screening of phosphate removing substrates for use in constructed wetland systems. Wat. Res. Vol 33, No.17, pp. 3595-3602.
8. Fernández-Nava Y., Marañón E., Soons J., L. Castrillón (2010). Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. Journal of Hazardous Materials 173 (2010) 682–688.
9. Gabriel Bitton (2003). Wastewater Microbiology. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA.

10. Green J. and Shelef V.B. (1994). Microbial metabolism of surface sediments and its role in the immetabolization of phosphorus in sediments. *Hydrobiology Journal*. Vol 29, pp 261-265.
11. Halling-Sarensen B. and Jargensen S.E. (1993). The removal of nitrogen compounds from wastewater. Elsevier science publishers. 442 trang.
12. Herman Helness (2007). Biological phosphorus removal in a moving bed biofilm reactor. Doctoral theses at Norwegian University of Science and Technology, 2007:177. ISSN 1503-8181.
13. Lê Anh Kha và Masayuki Seto (2003). Sử dụng khối bê tông và hạt đất nung để loại bỏ đạm trong nước thải. *Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ*. 2003. Trang 224-227.
14. Lương Đức Phẩm (2002). Công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học, Nhà xuất bản Giáo dục.
15. Metcalf and Eddy (2003). *Waste water Engineering, treatment and reuse* (4th edition). Mc Graw Hill Publication.
16. Nguyễn Đức Lượng & Nguyễn Thị Thùy Dương (2003). Công nghệ sinh học môi trường tập 1- Công nghệ xử lý nước thải, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh.
17. Ødegaard H. (2006): Innovations in wastewater treatment: the moving bed biofilm process. *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 53, No. 9, pp. 17-33.
18. OECD (1982). *Eutrophication of waters: Monitoring, Assessment and Control*. Technical Report, organization for economic Co-operation and Development, Paris.
19. Shahidul Islam, Saleha Khan, and Masaru Tanaka (2004). Waste loading in shrimp and fish processing effluents: potential source of hazards to the coastal and nearshore environments. *Marine Pollution Bulletin* 49 (2004) 103–110.
20. Trần Cẩm Vân (2002). *Vi sinh vật học môi trường*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.