

V.I.P

KỸ THUẬT XỬ LÝ NƯỚC THẢI Ô NHIỄM NITƠ VÀ PHOTPHO



Khát vọng
Ambitiousness



Trách Nhiệm
Responsibility



Đạo Đức
Ethics



Phụng Sự
Serve

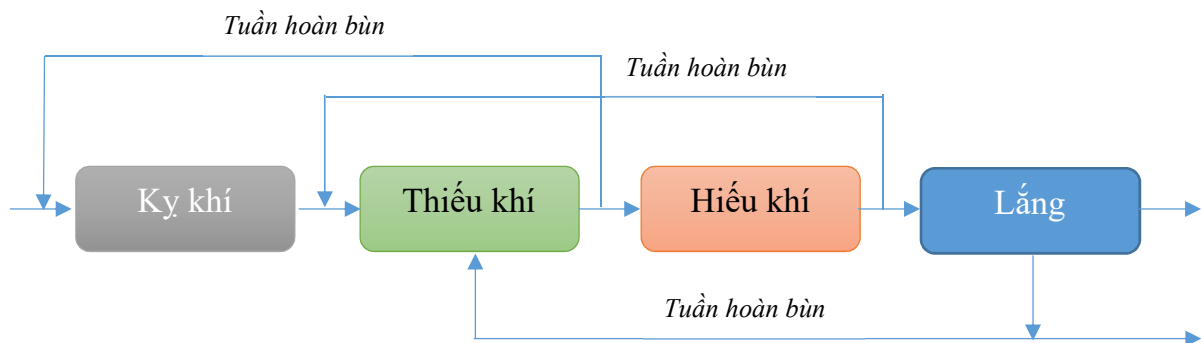
QUÁ TRÌNH VIP XỬ LÝ NITƠ VÀ PHOTPHO TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI

PHẦN MỞ ĐẦU

Nhìn chung, tất cả mọi loại nước thải đều chứa các dạng hợp chất nitơ và hợp chất photpho với một hàm lượng nhất định theo từng loại hình sản xuất. Khi thiết kế một hệ thống xử lý nước thải thì việc xử lý hợp chất nitơ nói riêng hoặc dinh dưỡng (N, P) nói chung được thực hiện với cả hệ thống xử lý được gọi là hệ thống xử lý bậc ba hoặc tiên tiến. Tiêu chuẩn thải phục thuộc vào đặc trưng của nguồn tiếp nhận ở một giá trị QCVN cho phép.

Hợp chất nitơ trong nước thải có nồng độ khác nhau trong từng loại nước thải, chủ yếu nằm ở dạng amoni hay trong hợp chất hữu cơ, dạng tan hoặc dạng không tan. Còn đối với hợp chất photpho tồn tại trong nước thải dưới ba dạng hợp chất: photpho đơn (PO_4^{3-}), polyphotphat (P_2O_7) và hợp chất hữu cơ chứa photphat, hai hợp chất sau chiếm tỉ trọng lớn. Trong quá trình xử lý vi sinh, lượng nitơ và photpho mất đi từ nước thải thông qua vi sinh vật hấp thu để xây dựng tế bào. Về việc xử lý hợp chất nitơ và photpho trong nước thải bằng phương pháp sinh học thì có nhiều quá trình xử lý như là: A/O; A²/O; Bardenpho năm giai đoạn; UCT; VIP.

Riêng đối với quá trình VIP (là tên viết tắt của Virginia Initiative Plant in Norfolk, Virginia) là chu trình quay vòng bùn và hỗn hợp bùn – nước (Sơ đồ quy trình VIP), là một trong những quy trình tiết kiệm về mặt chi phí đầu tư và dễ dàng trong việc kiểm soát vận hành hệ thống xử lý. Bùn từ bể lắng cùng với hỗn hợp bùn nước từ bể hiếu khí được đưa về bể xử lý thiếu khí, còn hỗn hợp bùn – nước từ bể thiếu khí được quay vòng về bể kỵ khí. Do một phần chất hữu cơ của dòng vào được xử lý qua hai giai đoạn kỵ khí và thiếu khí nên tiết kiệm được lượng oxy tiêu thụ tại bể hiếu khí và diễn ra quá trình xử lý nitơ, photpho trong nước thải.



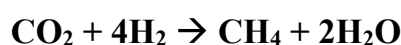
Sơ đồ quy trình VIP tuần hoàn bùn xử lý Nitơ & Photpho

❖ *Quá Trình UAFB (Kỵ khí)*

Quá trình phân hủy kỵ khí là những quá trình phân hủy chất hữu cơ và vô cơ trong điều kiện không có oxy phân tử của không khí bởi các VSV kỵ khí. Quá trình phân hủy kỵ khí các hợp chất hữu cơ trong nước thải có thể hợp thành bốn giai đoạn xảy ra như sau:

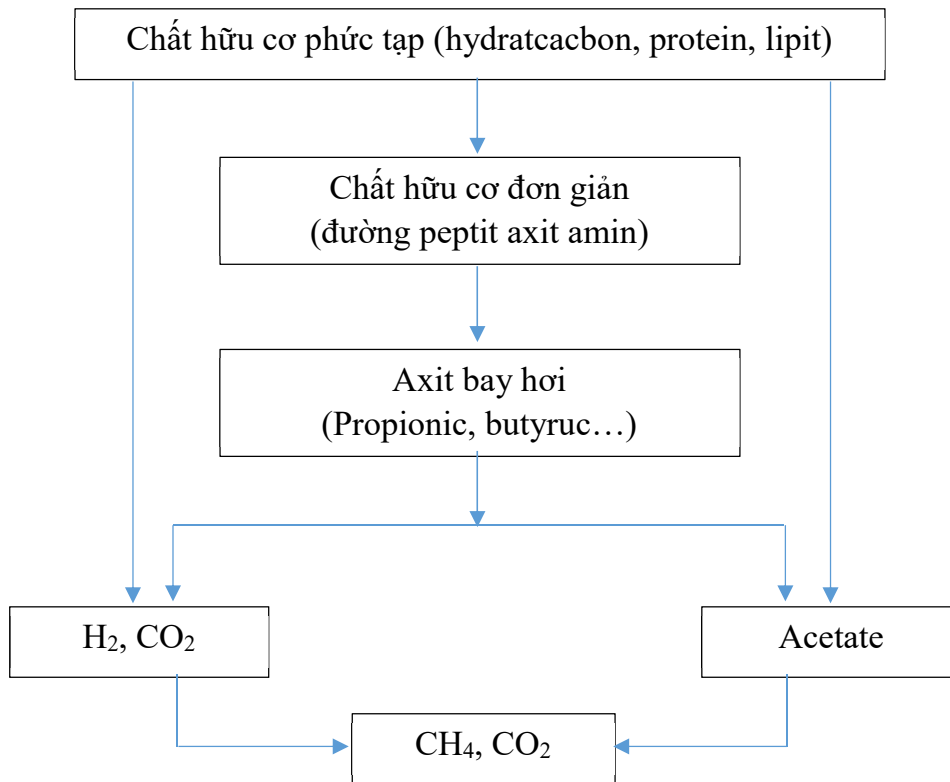
- ✚ Giai đoạn thủy phân: Dưới tác dụng của các enzym thủy phân do vi sinh vật tiết ra, các chất hữu cơ sẽ bị thủy phân: hydratcacbon (kể cả các chất không hòa tan) phức tạp sẽ thành các đường đơn giản; protein thành albumoz, pepton, peptit, axit amin; lipid thành glycerin và các axit béo. Quá trình này xảy ra chậm, tốc độ thủy phân phụ thuộc vào pH, kích thước hạt và đặc tính dễ phân huỷ của cơ chất.
- ✚ Giai đoạn axit hoá: Vi khuẩn lên men sẽ chuyển hoá các đường, axit amin, axit béo tạo thành các axit hữu cơ có phân tử lượng thấp (propionic, butyric, acetic, lactic...), các alcohol (ethanol, methanol, glycerol), aceton, acetate, CO₂, H₂, NH₃, H₂S và sinh khối mới. Đặc trưng của pha axit này tạo thành axit làm cho pH có thể xuống dưới 5 và sinh mùi.
- ✚ Giai đoạn acetic hoá: Các vi khuẩn như Syntrobacter wolunii và Syntrophomonas wolfei chuyển hoá các sản phẩm của giai đoạn axit hoá thành acetate, CO₂, H₂ và sinh khối mới.
- ✚ Giai đoạn metan hoá: Đây là giai đoạn cuối cùng của quá trình phân huỷ kỵ khí. Các vi khuẩn metan hóa như Methanobacillus, Methanococcus, Methanobacterium và Methanosarcina sẽ chuyển hoá các sản phẩm của giai đoạn acetic hoá thành hỗn hợp các khí chủ yếu là CH₄ và CO₂. Ngoài ra còn tạo thành một số khí khác như H₂, N₂, H₂S và một ít muối khoáng pH của môi trường tăng lên. Các axit tác dụng với CO₂ tạo thành các muối cacbon, tạo cho môi trường có tính đệm rất tốt, khi cho thêm nhiều axit vào môi trường thì nồng độ H⁺ vẫn không thay đổi. Vi khuẩn metan được chia làm hai nhóm phụ:

- Nhóm vi khuẩn metan hydrogenotrophic nghĩa là sử dụng hydro hoá tự dưỡng: chuyển hoá H₂ và CO₂ thành CH₄:



Nhóm này giúp duy trì áp suất riêng phần thấp cần thiết để chuyển hoá axit bay hơi và alcohol thành acetate.

- Nhóm vi khuẩn metan acetotrophic, còn gọi là vi khuẩn phân giải acetate, chúng chuyển hoá acetate thành CH_4 và CO_2 .



Phân hủy các chất hữu cơ trong điều kiện kỵ khí

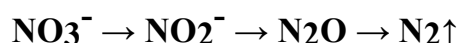
$\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ Quá trình phân hủy các chất hữu cơ trong điều kiện kỵ khí sinh ra sản phẩm cuối cùng là hỗn hợp khí, trong đó CH_4 chiếm tới 60 - 75%. Vì vậy quá trình này còn gọi là quá trình lên men metan. Quá trình phân hủy chất hữu cơ trong điều kiện kỵ khí hay là lên men metan là một quá trình phức tạp. Tham gia vào quá trình có rất nhiều loại vi khuẩn kỵ khí bắt buộc và không bắt buộc. Chúng có thể tiến hành phân hủy cơ chất ở nhiệt độ từ 10°C đến trên 45°C . Các vi khuẩn tham gia vào quá trình này được chia làm hai nhóm là nhóm vi khuẩn không sinh metan và nhóm vi khuẩn sinh metan. Những vi khuẩn sinh metan rất nhạy cảm với môi trường, đặc biệt là rất dễ bị ức chế bởi sự có mặt của các kim loại nặng có trong môi trường. Nguồn carbon của chúng là các hợp chất hữu cơ, vô cơ đơn giản như axit formic, butyric, metanol, etanol, H_2 , CO_2 , CO . Để các vi khuẩn sinh khí metan phát triển bình thường trong môi trường cần phải có đủ CO_2 và các hợp chất chứa nitơ. Nguồn nitơ tốt nhất là amon cacbonat và amon clorua. Đặc biệt là vi khuẩn sinh metan không sử dụng nitơ trong các axit amin. Để quá trình lên men tiến hành bình thường thì lượng nitơ cần thiết trong môi trường theo tỷ lệ C/N là 20:1.

❖ **Quá trình anoxic (Thiếu khí)**

Trong nước thải, có chứa các hợp chất nitơ và photpho, những hợp chất này cần phải được loại bỏ ra khỏi nước thải. Tại bể Anoxic, trong điều kiện thiếu khí hệ vi sinh vật thiếu khí phát triển xử lý N và P thông qua 2 quá trình Nitrat hóa và Photphorit.

• **Quá trình Nitrat hóa xảy ra như sau:**

- Hai chủng loại vi khuẩn chính tham gia vào quá trình này là Nitrosonas và Nitrobacter. Trong môi trường thiếu oxy, các loại vi khuẩn này sẽ khử Nitrat (NO₃⁻) và Nitrit (NO₂⁻) theo chuỗi chuyển hóa:

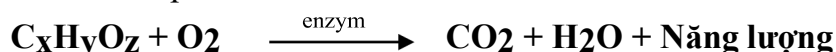


- Khí nitơ phân tử N₂ tạo thành sẽ thoát khỏi nước và ra ngoài. Như vậy là nitơ đã được xử lý.
- **Quá trình Photphorit hóa:** chủng loại vi khuẩn tham gia vào quá trình này là Acinetobacter. Các hợp chất hữu cơ chứa photpho sẽ được hệ vi khuẩn Acinetobacter chuyển hóa thành các hợp chất mới không chứa photpho và các hợp chất có chứa photpho nhưng dễ phân hủy đối với chủng loại vi khuẩn hiếu khí.

❖ **Quá trình aeroten (Hiếu khí)**

Quá trình phân hủy hiếu khí là những quá trình phân hủy chất hữu cơ và vô cơ trong điều kiện cần có oxy phân tử của không khí bởi các vi sinh vật hiếu khí. Quá trình phân hủy hiếu khí nước thải gồm ba giai đoạn biểu thị bằng các phản ứng sau:

1. Oxi hóa các hợp chất hữu cơ:



2. Tổng hợp xây dựng tế bào:

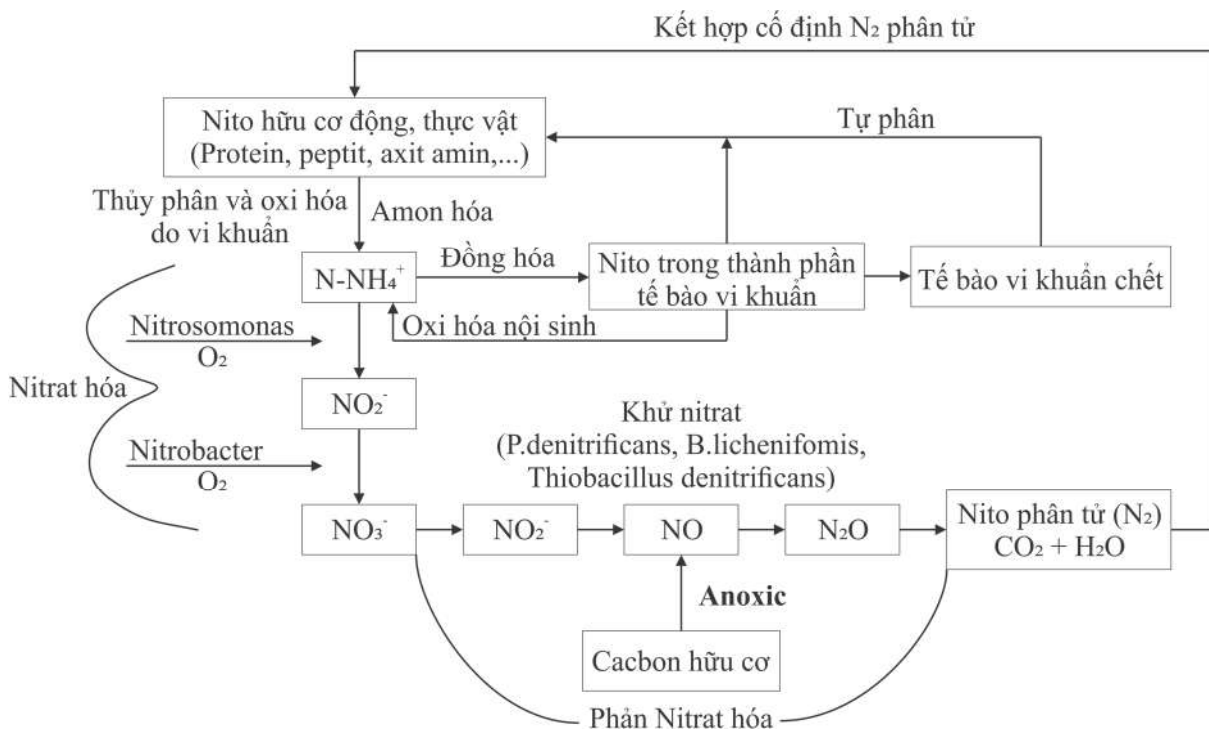


3. Quá trình tự phân hủy:



Các vi sinh vật hoại sinh có trong nước thải hầu hết là các vi khuẩn hiếu khí, kỵ khí hoặc kỵ khí tùy tiện.

❖ **Quá trình loại bỏ nitơ**



Chu trình chuyển hóa nito bởi vi sinh vật

Cùng với photpho trong nước thải, nito là nguồn chính gây ra hiện tượng phú dưỡng hóa bề mặt nước. Vì lý do đó, Nito cần phải được loại bỏ cùng với chất hữu cơ trong quá trình xử lý nước thải. Trái ngược với các dạng photphat không hòa tan kết tủa với nhiều kim loại nặng và có thể được tách bởi quá trình lắng hoặc quá trình tạo bông, tất cả các thành phần nito, ngoại trừ Mangan ammonium phosphate ($MgNH_4PO_4$), dễ dàng hòa tan trong nước và vì vậy không thể loại bỏ chúng về phương diện hóa học như quá trình kết tủa. Để loại bỏ nito dạng amin và các hợp chất nito dị vòng khác, thì quá trình chuyển các hợp chất này thành ammonia là giai đoạn đầu tiên trong quá trình xử lý hiếu khí hoặc kỵ khí. Sau đó xảy ra quá trình nitrat hóa và khử nitrat hóa tiếp theo. Vì vậy, tùy thuộc vào dạng của các hợp chất nito trong nước thải, việc loại bỏ nito đòi hỏi phải trải qua ba quá trình lần lượt nhau: amon hóa, nitrat hóa và khử nitrat hóa (Gensicke et al., 1998; Zayed and Winter, 1998).

Những phần chính của các hợp chất nito ở trong nước thải đô thị được khử thành các dạng như ammonia, urê, các amin, axit amin và protein. Các hợp chất nito bị oxy hóa như nitrat và nitrit thường không hiện diện trong tất cả hoặc trong một số dạng liên quan. Tuy nhiên, nitrat và nitrit lại phần chính của tải trọng nito trong nước thải thực phẩm và các ngành công nghiệp kim loại (Gensicke et al., 1998; Zayed and Winter, 1998).

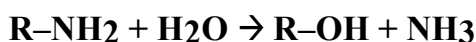
Ammonia trong nước thải đô thị ban đầu được sinh ra chủ yếu từ nước thải con người, động vật và được hình thành trong hệ thống cống rãnh do sự phân chia enzym của urê như phản ứng sau:



Thời gian nước thải được lưu trong hệ thống cống rãnh thường không đủ lâu để cho ammonia sinh ra từ các nguồn khác như quá trình phân giải protein và quá trình khử amin của các axit amin.

Quá trình amon hóa

Các hợp chất nitơ hữu cơ có trong nước thải đô thị thường là các hợp chất dị vòng (như axit nucleic) và các protein. Quá trình phân giải protein và sự phân hủy các axit amin dẫn tới sự phóng thích ammonia bởi nhiều cơ chế khác nhau của quá trình amon hóa (Rheinheimer et al., 1988), bao gồm quá trình thủy phân, oxy hóa, quá trình khử và khử nhóm amin lần lượt theo như phương trình phản ứng:

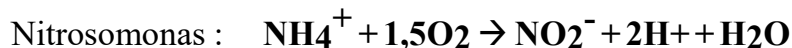


Một lượng lớn ammonia sinh ra từ sự phân chia urê hoặc từ quá trình amon hóa của các axit amin được đồng hóa trong quá trình xử lý hiếu khí cho sự phát triển của vi khuẩn. Có thể ước lượng rằng các vi khuẩn chứa khoảng 50% protein và hàm lượng nitơ trong protein là khoảng 16%. Vì vậy, để tổng hợp 1 g sinh khối vi khuẩn thì cần khoảng 0,08g N-NH₄⁺. Để loại bỏ ammonia mà không sử dụng cho quá trình sinh trưởng tế bào trong xử lý nước thải thì đầu tiên cần phải xảy ra quá trình nitrat hóa và khử nitrat hóa tạo thành N₂ hoặc oxy hóa kỵ khí với nitrit.

Quá trình nitrat hóa

Mô tả quá trình:

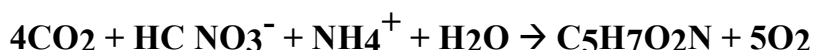
- Quá trình nitrat hoá xảy ra trong bể hiếu khí, là quá trình oxy hoá các hợp chất chứa nitơ, đầu tiên là ammonia thành nitrit sau đó oxy hóa nitrit thành nitrat. Quá trình nitrat hóa ammonia diễn ra theo hai bước liên quan đến hai loại VSV tự dưỡng là Nitrosomonas và Nitrobacter. Đầu tiên ammonia được chuyển thành nitrit nhờ vi khuẩn Nitrosomonas. Sau đó nitrit chuyển thành nitrat nhờ vi khuẩn Nitrobacter:



- Tổng hợp hai phản ứng trên được viết lại như sau:



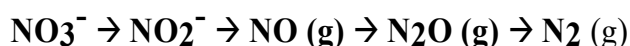
- Cùng với năng lượng đạt được, ion ammonia được tiêu thụ vào trong tế bào. Phản ứng sinh khối được viết như sau:



Quá trình khử nitrat hóa

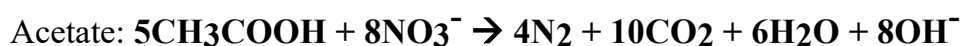
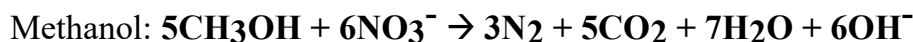
Mô tả quá trình:

- Khử nitrat hóa là quá trình khử nitrat thành khí nitơ bởi các vi khuẩn dị dưỡng trong điều kiện thiếu khí và đòi hỏi một chất cho electron là chất hữu cơ hay vô cơ.
- Hai con đường khử nitrat có thể xảy ra trong hệ thống sinh học đó là:
 - *Đồng hóa*: khử nitrat thành ammonia sử dụng cho tổng hợp tế bào. Nó xảy ra khi ammonia không có sẵn, độc lập với sự ức chế oxy.
 - *Dị hóa*: khử nitrat bằng dị hóa liên quan đến sự khử nitrat thành NO_2^- , NO và nitơ.



- Một số vi khuẩn khử nitrat như là Bacillus, Pseudomonas, Methanomonas, Paracoccus, Spirillum... Hầu hết vi khuẩn khử nitrat là dị dưỡng, nghĩa là chúng lấy cacbon cho quá trình tổng hợp tế bào từ các hợp chất hữu cơ. Quá trình khử nitrat đòi hỏi phải cung cấp nguồn cacbon. Điều này có thể thực hiện bằng ba cách sau:

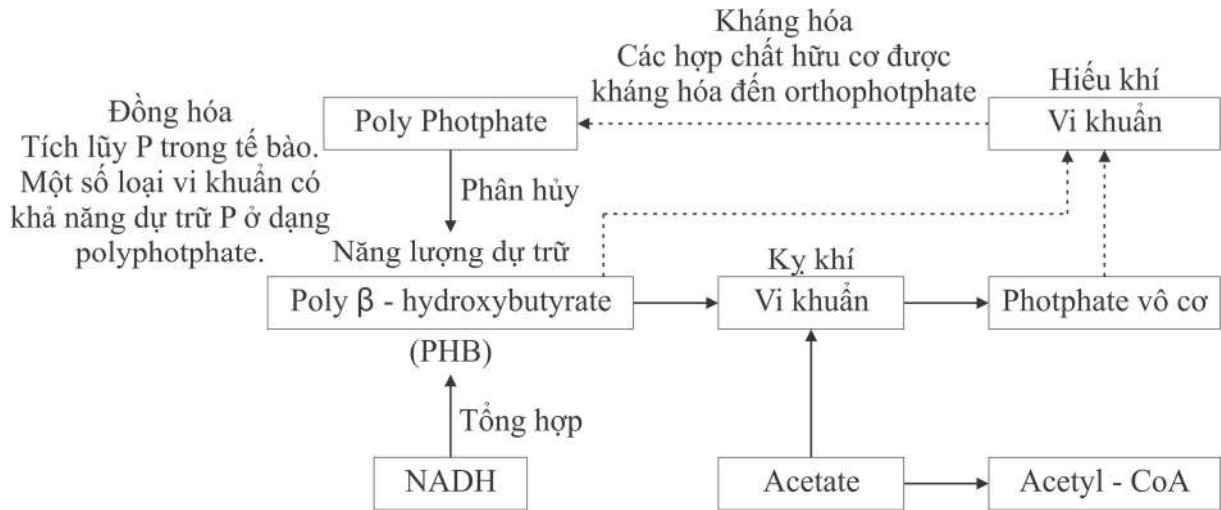
Cung cấp nguồn cacbon từ bên ngoài như methanol, acetate, nước thải đô thị:



- Sử dụng BOD của chính nước thải làm nguồn cacbon có thể phân hủy thực hiện bằng cách:
 - Tuần hoàn lại phần lớn nước sau khi đã nitrat hóa đến vùng thiếu khí đầu sơ đồ.

- Dẫn một phần nước thải thô đầu vào hay đầu ra sau xử lý sơ bộ vào vùng chứa nitrat.
- Sử dụng nguồn cacbon của chính tế bào do quá trình hô hấp nội sinh.

❖ **Quá trình loại bỏ photpho**



Chu trình chuyển hóa photpho bởi vi sinh vật

Mô tả quá trình:

- Quá trình loại bỏ photpho sinh học tăng cường (EBPR) được xem như là một quá trình loại bỏ photpho từ nước thải có tính kinh tế và bền vững với môi trường nhất. (Metcalf and Eddy, 2003).
- Quá trình loại bỏ photpho sinh học có thể được thực hiện thông qua việc lựa chọn các VSV có khả năng dự trữ các poly-phosphate. Sự lựa chọn các PAOs có thể được thực hiện bằng việc cho VSV thay đổi từ các điều kiện kỵ khí với các điều kiện hiếu khí trong bể phản ứng (Kerm-Jespersen et al., 1994). Photpho trong nước thải đầu vào được hấp thu vào trong tế bào sinh khối, sau đó được loại bỏ khỏi quá trình từ việc thải bùn dư. Vi sinh vật tích lũy photpho (PAOs) được kích thích tăng trưởng và tiêu thụ photpho trong hệ thống qua việc sử dụng bể phản ứng có PAOs chiếm ưu thế so với các vi khuẩn khác. Bể tiếp xúc kỵ khí có thời gian lưu nước khoảng 0,5 - 1,0 giờ.
- Việc khử photpho trong hệ thống sinh học dựa trên những khả năng sau (Sedlak, 1991):
 - Nhiều vi khuẩn có khả năng dự trữ một lượng dư photpho như polyphosphate trong tế bào của chúng.
 - Dưới điều kiện kỵ khí, PAOs sẽ chuyển hoá những sản phẩm lên men (như VFAs) thành những sản phẩm dự trữ bên trong tế bào, đồng thời phóng

thích photpho từ những polyphosphate được dự trữ.

- Dưới điều kiện hiếu khí, năng lượng được sinh ra từ phản ứng oxy hoá những sản phẩm dự trữ và khi đó polyphosphate tích lũy trong tế bào tăng lên.

Quá trình xảy ra trong vùng kỵ khí:

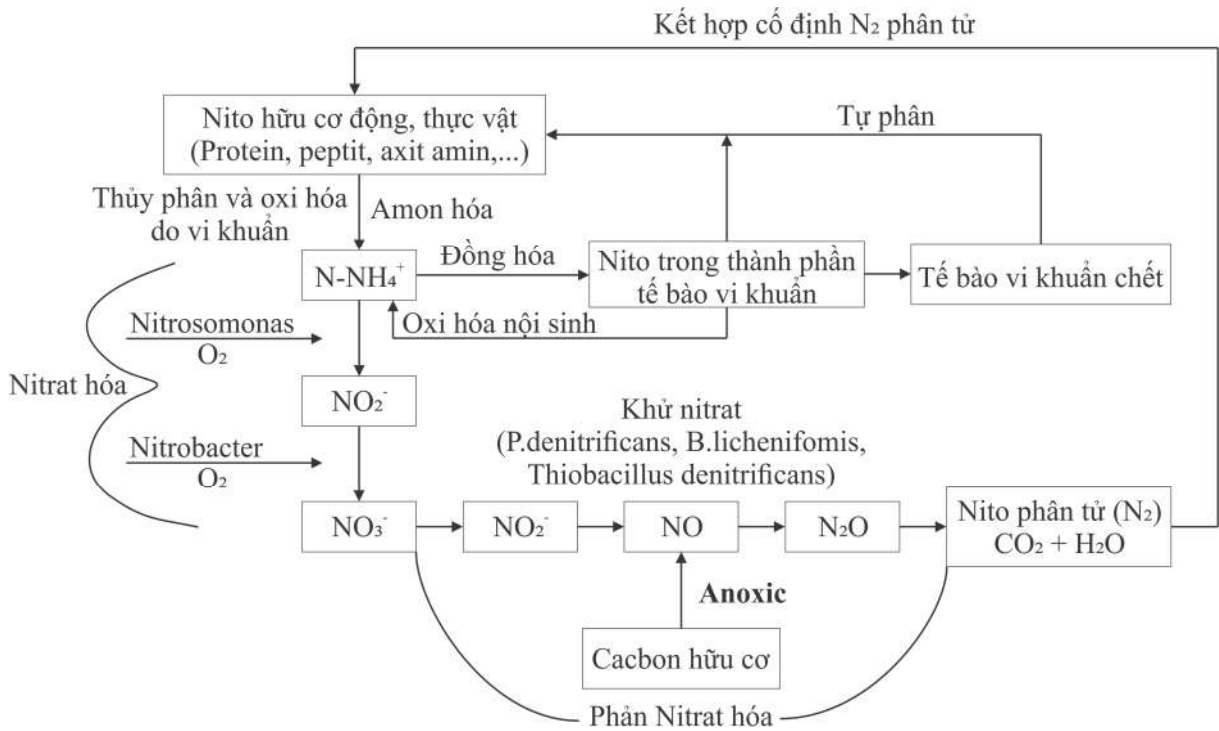
- Acetate là sản phẩm lên men của bsCOD, những hợp chất hữu cơ hoà tan có thể được tiêu thụ dễ dàng bởi sinh khối. Dựa trên giá trị thời gian lưu nước của vùng kỵ khí, COD chất keo và COD cặn cũng được thủy phân và chuyển hoá thành acetate, nhưng khối lượng thường nhỏ hơn so với sự chuyển hoá của bsCOD.
- Sử dụng năng lượng sẵn có từ polyphosphate tích lũy, PAOs đồng hoá acetate và sản sinh ra những sản phẩm tích lũy PHB. Một số glycogel chứa trong tế bào cũng được sử dụng. Đồng thời, với sự hấp thu acetate là việc giải phóng orthophosphate ($O-PO_4^{3-}$) cũng như Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} .
- PHB trong PAOs tăng trong khi polyphosphate giảm.

Quá trình xảy ra trong vùng hiếu khí/thiếu khí:

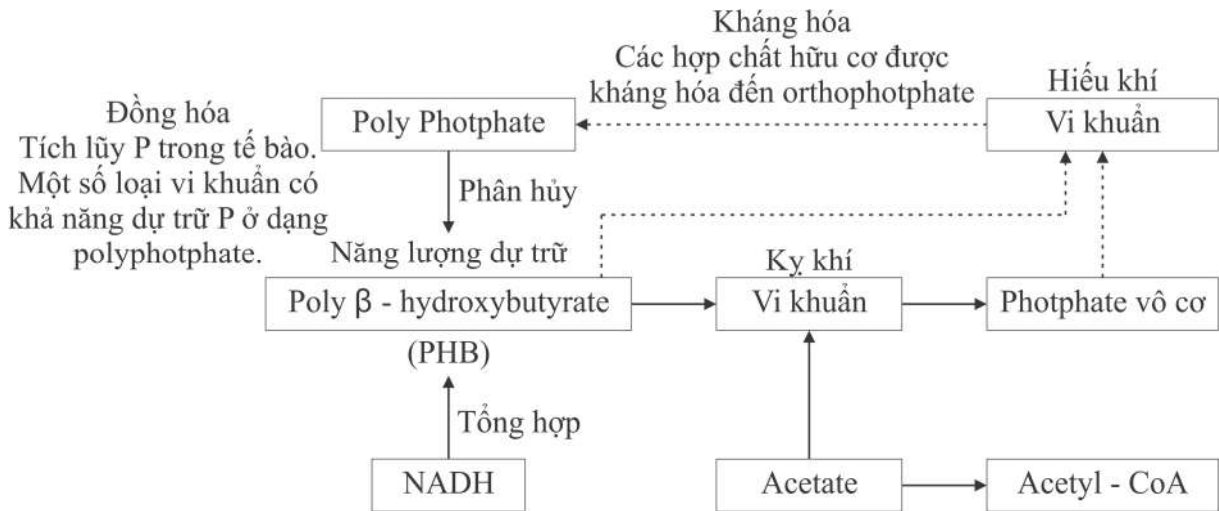
- PHB tích lũy được chuyển hoá, cung cấp năng lượng từ phản ứng oxy hoá và cung cấp cacbon cho sinh trưởng tế bào mới.
- Một số glycogel được tạo ra từ sự chuyển hoá PHB.
- Năng lượng được giải phóng từ phản ứng oxy hoá PHB được sử dụng tạo thành các cầu nối polyphosphate trong tế bào dự trữ, orthophosphate hoà tan ($O-PO_4^{3-}$) được khử khỏi dung dịch và tạo thành polyphosphate trong tế bào vi khuẩn.
- Cũng như một phần sinh khối được thải bỏ, photpho tích lũy được khử từ bề phản ứng xử lý sinh học từ việc thải bỏ bùn.

TÓM TẮT

1. Chu trình chuyển hóa nito bởi vi sinh vật



2. Chu trình chuyển hóa photpho bởi vi sinh vật



* Nhóm Tư Vấn của Công ty ARESEN sưu tầm và biên soạn trên cơ sở tổng hợp từ công trình nghiên cứu của PGS.TS Lê Văn Cát.