

LOẠI SULFATE/SULFIDE TRONG NƯỚC Ô NHIỄM BẰNG TẾ BÀO NHIÊN LIỆU VI SINH VẬT QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

Kiều Thị Quỳnh Hoa^{1,2,*}, Phùng Minh Hiếu¹, Vy Tuấn Anh⁴, Đỗ Chí Linh³, Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh⁴, Phạm Thị Đậu⁵, Vương Thị Nga¹, Nguyễn Thị Yên¹, Nguyễn Văn Giang⁶, Nguyễn Xuân Cảnh⁶

¹Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

⁴Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì, Phú Thọ

⁵Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội

⁶Học viện Nông nghiệp Việt Nam

*Người chịu trách nhiệm liên lạc. E-mail: ktquynhhoa@ibt.ac.vn

Ngày nhận bài: 28.12.2020

Ngày nhận đăng: 22.5.2021

TÓM TẮT

Nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide gây ảnh hưởng nguy hại đến hệ sinh thái, con người và sinh vật sống. Phương pháp sinh học xử lý sulfate/sulfide ô nhiễm trong nước thải có thể được thực hiện bằng việc sử dụng vi khuẩn khử sulfate để khử sulfate thành sulfide, sau đó dùng vi khuẩn oxy hóa sulfide để oxy hóa sulfide thành lưu huỳnh nguyên tố (S⁰). Tuy nhiên, vi khuẩn oxy hóa sulfide là vi khuẩn tự dưỡng nên quá trình oxy hóa sulfide chỉ có thể diễn ra khi nitrate được bổ sung làm chất nhận điện tử. Do trong nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide thường thiếu chất nhận điện tử để oxy hóa sulfide nên xử lý đồng thời sulfate và sulfide bằng phương pháp này là không thực hiện được, sulfide tạo ra sẽ tích tụ trong hệ thống xử lý. Vì vậy, tế bào nhiên liệu vi sinh (microbial fuel cells-MFCs) được xem là phương pháp đầy triển vọng để loại sulfate/sulfide trong nước thải. Trong nghiên cứu này, MFCs đã được thiết lập ở quy mô phòng thí nghiệm dựa vào hoạt động của chủng vi khuẩn khử sulfate *Desulfovibrio* sp. Kết quả cho thấy, từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 14, hiệu quả loại sulfate và sulfide lần lượt là 74 - 82% (78 ± 2,5%) và 80,8 - 89,1% (~ 85,6 ± 3,1%). Điện áp và công suất dòng điện đạt được là 0,02 V và 7,2 - 7,8 mW/m². Điều này minh chứng hiệu quả loại sulfate/sulfide và tạo điện năng trong hệ thống xử lý tích hợp khử sulfate bằng vi khuẩn khử sulfate và oxy hóa sulfide bằng MFCs.

Từ khóa: Loại sulfate, loại sulfide, tạo điện năng, tế bào nhiên liệu vi sinh vật (MFC), vi khuẩn khử sulfate

MỞ ĐẦU

Nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide từ quá trình khai thác mỏ, sản xuất đường, cồn, bột ngọt, bột giấy, cao su, biodiesel và chế biến thực phẩm... tác động tiêu cực đến môi trường và sức khỏe của con người (Silva *et al.*, 2012). Sulfide ức chế hệ thống enzyme cytochrome oxidase làm thiếu hụt oxy trong tế bào của người và sinh vật sống. Hệ thống enzyme cytochrome oxidase hoạt động như chất liên kết trong quá trình hô hấp, vận chuyển proton (H⁺) đến O₂ tạo thành H₂O. Trao đổi chất kỵ khí trong nước ô nhiễm sulfide dẫn tới việc tích lũy lactic acid làm mất cân bằng acid-base khiến hệ thần kinh và các mô tim của người và động vật có thể bị tổn thương do gián đoạn trao đổi chất oxy hóa, từ đó dẫn đến tử

vong do ngừng hô hấp. Bên cạnh đó, sulfide có thể kích ứng da, mắt, màng nhầy và đường hô hấp gây tổn thương phổi sau 72 giờ tiếp xúc. Sulfide còn là chất gây ăn mòn kim loại, đặc biệt trên các công trình trên biển do nồng độ sulfate trong nước biển cao tạo điều kiện cho vi khuẩn khử sulfate (KSF) khử sulfate thành sulfide (Tang *et al.*, 2009). Vì vậy, việc loại bỏ sulfate/sulfide từ các nguồn nước thải đề cập ở trên là vấn đề mang tính cấp thiết hiện nay.

Hiện có nhiều phương pháp hóa học và hóa lý được áp dụng để xử lý nước thải ô nhiễm sulfide như phương pháp loại sulfide bằng tác nhân oxy hóa hóa học (Cl₂, KMnO₄ và H₂O₂), phương pháp loại sulfide bằng muối kim loại (Moradian *et al.*, 2021). Tuy nhiên, nhược điểm của các phương pháp này là

giá thành xử lý cao do tiêu tốn nhiều năng lượng, hóa chất, đồng thời tạo ra lượng bùn thải hóa học lớn gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường.

So với các phương pháp hoá học và hóa lý, phương pháp oxy hóa sulfide bởi vi khuẩn oxy hóa sulfide (sulfide oxidizing bacteria-SOB) trong điều kiện kỵ khí có giá thành phù hợp hơn. Tuy nhiên, vì vi khuẩn oxy hóa sulfide là vi khuẩn tự dưỡng nên quá trình oxy hóa sulfide chỉ có thể diễn ra khi nitrate được bổ sung làm chất nhận điện tử. Do trong nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide thường không có nitrate nên xử lý sulfate/sulfide bằng phương pháp này là không thực hiện được. Hơn nữa, việc bổ sung nitrate làm tăng giá thành xử lý và gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường (Zhang *et al.*, 2008). Việc tìm kiếm các công nghệ mới vừa xử lý được nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide vừa giảm giá thành và không gây ô nhiễm thứ cấp tới môi trường như phương pháp tế bào nhiên liệu vi sinh vật (microbial fuel cells-MFCs) đang thu hút nghiên cứu của các nhà khoa học trên thế giới. Phương pháp này vừa tạo được điện năng vừa có khả năng xử lý nước thải (Sun *et al.*, 2010; Moradian *et al.*, 2021).

Sulfide có thể được loại bỏ khi được oxy hóa thành S^0 bằng MFCs thông qua các hoạt động điện hóa tại điện cực anode. Trong quá trình này, sulfide vừa đóng vai trò như chất nhường điện tử (e^-) vừa là chất trao đổi e^- trung gian nội sinh; anode đóng vai trò như chất nhận e^- . Do đó, không cần bổ sung chất nhận điện tử (NO_3^-) từ ngoài vào như quá trình oxy hóa sulfide dưới xúc tác của vi khuẩn oxy hóa sulfide.

Nghiên cứu này đánh giá khả năng loại bỏ sulfate/sulfide đồng thời tạo điện năng trong hệ thống xử lý tích hợp giữa mô hình khử sulfate (sulfate-reducing bioreactor-SRR) và mô hình điện hóa oxy hóa sulfide (sulfide-oxidizing based MFC-SOFC). Quá trình xử lý sulfate/sulfide dựa trên hai quá trình: (1) khử sulfate thành sulfide bằng vi khuẩn khử sulfate (KSF) trong SRR và (2) oxy hóa sulfide thành lưu huỳnh nguyên tố (S^0) trong SOFC.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Chủng vi khuẩn KSF *Desulfovibrio* sp. sử dụng trong nghiên cứu này được phân lập từ giếng khai thác dầu, mỏ Bạch Hổ, Vũng Tàu. Chủng được phân lập và bảo quản tại phòng Vi sinh vật dầu mỏ, Viện công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Thành phần môi trường đặc hiệu cho vi khuẩn KSF (DSMZ 63) (g/l): KH_2PO_4 0,5; NH_4Cl 1,0; Na_2SO_4 1,0; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0,1; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 2,0; cao nấm men 0,5; Na-DL-lactate 2,0; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5; Na-thioglycolate 0,1; pH 7.

Thành phần nước thải nhân tạo (g/l): K_2HPO_4 0,5; NH_4Cl 1,0; Na_2SO_4 1,075; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,06; Lactate-Na 1,5; pH 7,0.

Nuôi cấy làm giàu vi khuẩn khử sulfate

Chủng vi khuẩn KSF *Desulfovibrio* sp. được nuôi cấy làm giàu kỵ khí theo phương pháp Hungate cải tiến (Miller and Wolin, 1974) trên môi trường đặc hiệu DSMZ 63. Một ml mẫu nước ở các nồng độ pha loãng khác nhau được bổ sung vào ống Hungate kỵ khí chứa 9 ml môi trường DSMZ 63 (mỗi nồng độ lặp lại 3 lần). Vi khuẩn KSF được nuôi cấy từ 7 đến 9 ngày ở $30^\circ C$. Số lượng vi khuẩn KSF được xác định bằng phương pháp pha loãng tới hạn của theo Man (1983) thông qua kết tủa FeS màu đen được tạo bởi phản ứng giữa sulfide do vi khuẩn KSF tạo ra và Fe^{2+} trong môi trường nuôi cấy (Man, 1983).

Thiết lập hệ thống xử lý tích hợp giữa mô hình khử sulfate (SRR) và mô hình điện hóa oxy hóa sulfide (SOFC)

Cấu tạo của hệ thống xử lý

Hệ thống xử lý nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide quy mô phòng thí nghiệm với dòng chảy liên tục được tích hợp dựa trên 2 module: (1) Module khử sulfate (sulfate-reducing bioreactor-SRR) hoạt động theo nguyên lý dòng chảy ngược kỵ khí kết hợp với (2) Module oxy hóa sulfide MFC (sulfide-oxidizing based MFC-SOFC) gồm điện cực anode, cathode và màng trao đổi proton (PEM).

Chế tạo SOFC

SOFC sử dụng trong nghiên cứu này được thiết kế và chế tạo dưới sự giúp đỡ của phòng Ăn mòn và Bảo vệ vật liệu, Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam. Khung SOFC được chế tạo bằng vật liệu nhựa polyacrylic gồm hai khoang anode và cathode, mỗi khoang có thể tích làm việc là 100 ml. Vật liệu vải carbon (1071 HBC - USA) được sử dụng làm điện cực anode có diện tích làm việc khoảng 5 cm^2 . Màng trao đổi H^+ Nafion 117 (DuPont) được sử dụng làm điện cực cathode. Dung dịch điện ly ở cathode được sử dụng trong nghiên cứu này là dung dịch ferricyanide. Oxy hòa tan được cấp vào bề cathode qua bộ khuếch tán kết nối với máy sục khí.

Nguyên lý hoạt động của hệ thống xử lý

Xử lý nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide trong nghiên cứu này được tiến hành thông qua hai quá trình. Tại module khử sulfate (SRR), vi khuẩn KSF oxy hóa hợp chất hữu cơ (lactate-Na), khử sulfate (SO_4^{2-}) thành sulfide (H_2S , HS^- , S^{2-}) và đồng thời tạo proton (H^+) và electron (e^-) trong đó, lactate-Na là chất nhường điện tử, SO_4^{2-} là chất nhận điện tử. Tại module oxy hóa sulfide (SOFC), sulfide sinh ra từ SRR tiếp tục được oxy hóa thành lưu huỳnh nguyên tố (S^0), trong đó, sulfide là chất nhường điện tử, điện cực anode là chất nhận điện tử. Tại đây, các e^- sẽ được truyền qua mạch điện ngoài đến cathode để tạo dòng điện. H^+ ở anode sẽ được khuếch tán tới cathode qua màng trao đổi (PEM). Sau cùng, các e^- và H^+ kết hợp với oxy hòa tan ở cathode để tạo thành nước. Như vậy, trong SOFC, sulfide vừa đóng vai trò như chất truyền điện tử trung gian nội sinh vừa là chất nhường điện tử cho quá trình oxy hóa sulfide và tạo điện năng.

Hoạt động của hệ thống xử lý

Hoạt động của SRR

Nghiên cứu loại sulfate từ nước thải ô nhiễm bằng vi khuẩn KSF được thực hiện trong mô hình kỵ khí SRR với thể tích làm việc là 250 ml. Ban đầu, SRR được bổ sung vi khuẩn KSF đã được làm giàu (1×10^8 MPN/ml) với tỷ lệ 5% (v/v) và nuôi cấy tĩnh 8 ngày trong nước thải nhân tạo nhằm làm tăng mật độ vi khuẩn KSF trước khi nước thải được bổ sung liên tục. Sục khí N_2 trong 30 phút sau khi bổ sung vi khuẩn KSF để đảm bảo điều kiện kỵ khí cho SRR. Sau 8 ngày nuôi cấy tĩnh, khi 99% lượng sulfate ban đầu được khử, nước thải bắt đầu được bơm liên tục bằng bơm nhu động theo nguyên lý dòng chảy ngược kỵ khí với thời gian lưu nước (hydraulic retention time-HRT) là 48 giờ đến khi hàm lượng sulfate được khử và hàm lượng sulfide tạo ra trong SRR ổn định. Tỷ lệ lactate/ SO_4^{2-} trong nước thải nhân tạo là 2, được lựa chọn qua thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nguồn carbon/ SO_4^{2-} được tiến hành trước đó (số liệu cụ thể không đề cập trong bài này). Hàm lượng sulfate trong mẫu nước đầu ra của SRR được xác định hàng ngày.

Hoạt động của SOFC

Để đánh giá hiệu quả xử lý sulfide và tạo điện năng trong SOFC, dung dịch chứa ion sulfide từ dòng đầu ra của SRR được bơm liên tục vào khoang anode của SOFC bằng bơm nhu động với HRT 24 giờ. Thử nghiệm được tiến hành trong 14 ngày ở

hiệu suất phòng (25 - 30°C). Mẫu nước đầu ra và đầu vào của SOFC được lấy hàng ngày để xác định hàm lượng sulfide. Điện áp và công suất dòng điện của SOFC được đo hàng giờ bằng volt và ampe kế. Ferricyanide được sử dụng như dung dịch điện ly ở cathode và được thay mới hàng tuần (Na_2HPO_4 32,33 g/l; NaH_2PO_4 17,77 g/l; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 16,46 g/l; pH 6,9). Ferricyanide thường được lựa chọn sử dụng làm dung dịch điện ly do có thể thay thế oxy làm chất nhận điện tử ở cathode giúp tăng công suất dòng điện do quá thế thấp.

Các phương pháp phân tích

Hàm lượng sulfide được xác định hàng ngày ngay sau khi lấy mẫu bằng phương pháp so màu dựa trên kết tủa CuS bằng máy quang phổ (APHA, 2005).

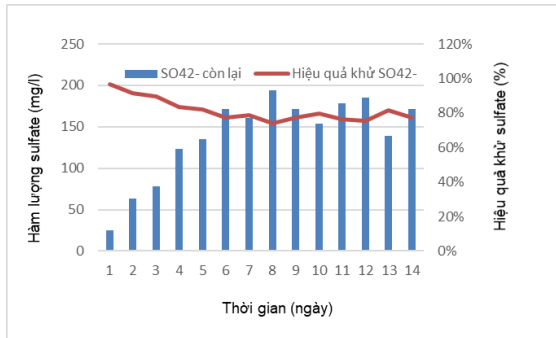
Hàm lượng sulfate được xác định hàng ngày bằng phương pháp đo độ đục dựa vào kết tủa BaSO_4 bằng máy quang phổ (APHA, 2005).

Công suất dòng điện (P , mW/m^2) của SOFC được tính theo giờ thông qua điện áp (U , volt (V)) và cường độ dòng điện (I , Ampe (A)) tạo ra từ SOFC được đo bằng volt kế và ampe kế.

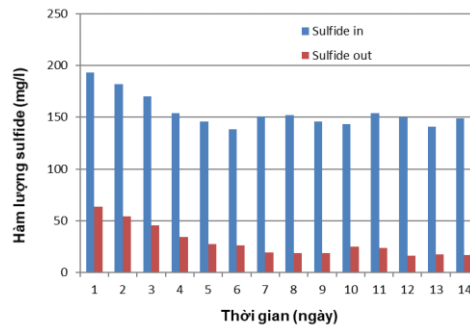
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khả năng khử sulfate của SRR

Hiệu quả khử sulfate của SRR thông qua hàm lượng sulfate được khử với tỷ lệ lactate/ SO_4^{2-} trong nước thải là 2 được thể hiện ở Hình 1. Sau 8 ngày nuôi cấy tĩnh, hàm lượng sulfate ở dòng đầu ra chỉ còn 15 mg/l với hiệu quả khử sulfate là 98% đồng thời 196 mg/l sulfide được tạo ra ở dòng đầu ra của SRR. Để hiệu quả khử sulfate ở SRR ổn định, SRR và SOFC cùng được vận hành với dòng chảy liên tục. Nước thải nhân tạo được bơm bằng bơm nhu động theo nguyên lý dòng chảy ngược kỵ khí vào SRR với HRT là 48 giờ trong 14 ngày. Khoang anode của SOFC được bơm đầy dòng đầu ra của SRR (chứa hàm lượng sulfide là 196 mg/l) bằng bơm nhu động sau đó tiếp tục được vận hành với HRT 24 giờ trong 14 ngày. Kết quả cho thấy, hàm lượng sulfate ở dòng đầu ra tăng dần từ 15 mg/l (0h) lên 123 mg/l sau 4 ngày hoạt động với dòng chảy liên tục. Từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 14, hàm lượng sulfate còn lại ở SRR tương đối ổn định dao động ở biên độ hẹp từ 135 đến 194 mg/l (hàm lượng sulfate trung bình là 166 ± 19 mg/l) tương đương với hiệu quả loại sulfate từ 74 đến 82% (~ hiệu quả loại sulfate trung bình là $78 \pm 2,5\%$) (Hình 1).



Hình 1. Hàm lượng sulfate được khử trong SRR trong 14 ngày thử nghiệm.



Hình 2. Hàm lượng sulfide đầu vào và đầu ra của SOFC trong 14 ngày thử nghiệm.

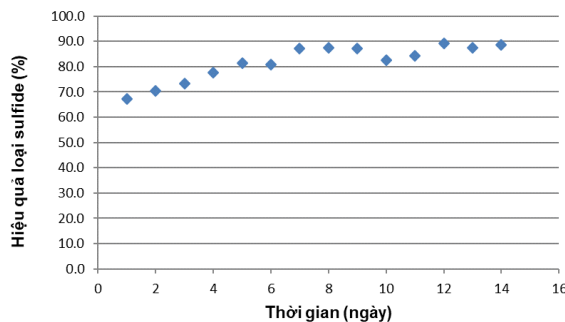
Khả năng loại sulfide của SOFC

Khả năng loại sulfide được đánh giá thông qua hàm lượng sulfide đầu vào và đầu ra của SOFC. Dòng đầu ra của SRR được bơm đầy vào khoang anode của SOFC bằng máy bơm nhu động, sau đó vận hành với dòng chảy liên tục (HRT 24 giờ). Dung dịch điện ly ferricyanide được điền đầy khoang cathode như dung dịch điện ly. Oxy hòa tan được cấp vào khoang cathode qua bộ khuếch tán kết nối với máy sục khí.

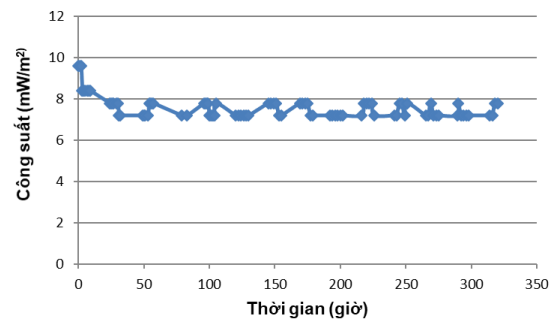
Kết quả (Hình 2) cho thấy, sau 4 ngày vận hành với dòng chảy liên tục, hàm lượng sulfide ở dòng đầu vào của SOFC giảm dần từ 196 mg/l tại thời điểm bắt đầu hoạt động (0 giờ) với dòng chảy liên tục xuống 193 mg/l ở ngày thứ nhất và 154 mg/l ở ngày thứ tư. Hàm lượng sulfide ở dòng đầu ra của SOFC cũng giảm mạnh từ 63,5 mg/l ở ngày thứ nhất xuống chỉ còn 34,3 mg/l sau 4 ngày. Từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 14, hàm lượng sulfide ở dòng đầu vào

của SOFC tương đối ổn định dao động ở biên độ hẹp 141 - 154 mg/l ($\sim 147 \pm 5,14$ mg/l), tương đương hàm lượng sulfide ở dòng đầu ra dao động từ 16,3 đến 27,2 mg/l ($\sim 20,4 \pm 3,96$ mg/l).

Hiệu quả loại sulfide của SOFC được xác định dựa trên tỷ lệ % của hàm lượng sulfide đầu ra/hàm lượng sulfide đầu vào trong SOFC. Hiệu quả loại sulfide cao nhất đạt 89,1% sau 12 ngày và thấp nhất là 67,1% sau 1 ngày (Hình 3). Kết quả cho thấy, hiệu quả loại sulfide nhanh chóng tăng từ 67,1% sau 1 ngày lên 77,7% sau 4 ngày thử nghiệm. Hiệu quả loại sulfide bắt đầu tăng từ ngày thứ 4 và dao động ổn định với biên độ hẹp (80,8 - 89,1%) từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 14 và đạt cao nhất vào ngày thứ 12 (89,1%). Hiệu quả loại sulfide ban đầu thấp ở 3 ngày đầu có thể là do sulfide tích tụ nhiều trong khoang anode mà chưa được oxy hóa thành lưu huỳnh nguyên tố (S⁰). Hiệu quả loại sulfide trong SOFC tăng dần từ 1 - 4 ngày tăng tương đối cao và ổn định từ ngày 5 đến ngày thứ 14 đạt 80,8 - 89,1% ($\sim 85,6 \pm 3,1$ %).



Hình 3. Hiệu quả loại sulfide (%) của SOFC trong 14 ngày thử nghiệm.



Hình 4. Công suất dòng điện được tạo ra trong SOFC trong 14 ngày thử nghiệm.

Khả năng tạo điện năng của SOFC

Để tạo được điện năng trong hệ thống MFC, cần bổ sung vào khoang anode của MFC chất truyền điện tử trung gian, là chất có thể vận chuyển điện tử từ tế bào vi sinh vật tới anode. Trước đây, do phải bổ sung các chất truyền điện tử trung gian ngoại sinh được tổng hợp từ các hợp chất hóa học có giá thành cao và gây độc với người và vi sinh vật (VSV) nên công nghệ này khó được ứng dụng rộng rãi ở quy mô lớn. Chính vì vậy, việc nghiên cứu tìm kiếm các chất truyền điện tử trung gian nội sinh được tạo ra từ vi sinh vật nhằm giải quyết vấn đề nêu trên là cần thiết. Các chất trung gian nội sinh do vi sinh vật tạo ra gián tiếp vận chuyển e^- trong tế bào VSV qua màng ngoài tới anode (ví dụ: sulfide, mangan, sắt, pyocyanin, quinon...). Trong nghiên cứu này, sulfide được tạo ra từ quá trình khử sulfate bởi vi khuẩn KSF ở SRR đóng vai trò quan trọng như chất trung gian nội sinh.

Sau 4 ngày hoạt động với dòng chảy liên tục, sulfide trong SOFC nhanh chóng được oxy hóa thành S^0 , đồng thời e^- và H^+ được tạo ra trong quá trình trao đổi chất của vi khuẩn KSF cũng được chuyển tới anode của SOFC. Tại đây, các e^- sẽ truyền qua mạch điện ngoài đến cathode, tạo dòng điện. H^+ được khuếch tán tới cathode qua màng trao đổi proton (PEM). Tiếp đến, các e^- và H^+ kết hợp với oxy hòa tan ở cathode để tạo thành nước. Kết quả (Hình 4) cho thấy, điện năng được tạo ra từ quá trình oxy hóa sulfide ở SOFC trong suốt 14 ngày thử nghiệm. Từ lúc bắt đầu thử nghiệm đến giờ thứ 24, công suất dòng điện (P) là 7,8 đến 9,6 mW/m². Từ 24 giờ trở đi, công suất dòng điện tương đối ổn định, dao động từ 7,2 đến 7,8 mW/m². Công suất dòng điện ban đầu cao có thể là do hàm lượng sulfide ban đầu tích tụ ở khoang anode chưa được oxy hóa thành lưu huỳnh nguyên tố. Sau 24 giờ, công suất dòng điện tương đối ổn định dao động quanh giá trị từ 7,2 – 7,8 mW/m² cho đến khi kết thúc thí nghiệm. Mặc dù, nghiên cứu này chưa được tối ưu nghiêm ngặt để nâng cao hiệu quả loại sulfate/sulfide và khả năng tạo điện năng trong SOFC, nhưng các kết quả thu được cho thấy, việc tích hợp SRR và SOFC đem lại hiệu quả loại sulfate/sulfide tương đối cao, đây là mục tiêu chính cần đạt. Các yếu tố như hoạt động của vi khuẩn KSF, hàm lượng sulfide như chất truyền điện tử trung gian ở anode, oxy được cung cấp bằng sucrose qua dung dịch điện ly ở cathode... có thể đóng vai trò ảnh hưởng đến hiệu quả tạo điện năng của SOFC (Tarig *et al.*, 2021).

Mặc dù, nghiên cứu này chưa được tối ưu

nghiêm ngặt để nâng cao hiệu quả tạo điện năng trong SOFC nhưng kết quả cho thấy hiệu quả loại sulfide là tương đối cao, đây là mục tiêu chính cần đạt. Với hàm lượng sulfide ban đầu là 196 mg/l, hiệu quả loại sulfide trong nghiên cứu này đạt 80,8 - 89,1% (~ 85,6 ± 3,1%) sau 5 đến 14 ngày hoạt động với dòng chảy liên tục (HRT 24). Liu và cộng sự (2015) đã thông báo 49,7 và 70% của hàm lượng sulfide đầu vào lần lượt là 150 và 60 mg/l được loại bỏ và công suất dòng điện đạt được là 1,2 mW/m² trong MFC hoạt động với dòng chảy liên tục (Liu *et al.*, 2015).

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, hệ thống xử lý tích hợp module SRR và module SOFC không những xử lý hiệu quả nước thải ô nhiễm sulfate/sulfide mà còn sinh điện năng giúp giảm thiểu chi phí so với các phương pháp xử lý truyền thống. Kết quả cho thấy, với tỷ lệ lactate/SO₄²⁻ trong nước thải nhân tạo là 2, hiệu quả loại sulfate trong SRR bắt đầu ổn định từ ngày thứ 5 đến ngày thứ 14 với hiệu quả đạt được tương đối cao từ 74 đến 82% (~78 ± 2,5%). SOFC tạo điện áp 0,02 V và công suất tương đối ổn định sau 24 giờ từ 7,2 đến 7,8 mW/m², đồng thời loại sulfide với hiệu quả tương đối cao và ổn định đạt 80,8 - 89,1% (~ 85,6 ± 3,1%) từ ngày thứ 5 đến khi kết thúc thí nghiệm. So với các phương pháp xử lý truyền thống, MFCs được xem là công nghệ sạch, an toàn và thân thiện với môi trường.

Lời cảm ơn: Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số nhiệm vụ 106.04-2017.314.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- APHA, AWWA, WEF (2005) Standard methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st ed., American Public Health Association, Washington, DC
- Liu H, Zhang B, Liu Y, Wang Z, Hao L (2015) Continuous bioelectricity generation with simultaneous sulfide and organics removals in an anaerobic baffled stacking microbial fuel cell. *Inter J Hydrogen energy* 40: 8128-8136.
- Man JC (1983) *Europ J Appl Microbiol Biotechnol* 17: 301-305.
- Miller TL, Wolin MJ (1974) A serum bottle modification of the Hungate technique for cultivating obligate anaerobes. *Appl Microbiol* 27 (5): 985.

- Moradian JM, Fang Z, Yong YC (2021) Recent advances on biomass-fueled microbial fuel cell. *Bioresour. Bioprocess*, pp 8-14.
- Silva AM, Lima R M F, Leao V A (2012) Water treatment with limestone for sulfate removal. *J Hazard Mater* 221-222, 45-55
- Sun M, Tong Z H, Sheng G P, Chen Y Z, Zhang F, Mu Z X, Wang H L, Zeng RJ, Liu X W, Yu H Q, Wei L Ma F (2010) Microbial communities involved in electricity generation from sulfide oxidation in a microbial fuel cell. *Biosen Bioelectron* 26: 470-476.
- Tang K, Baskaran V, Nemati M (2009) Bacteria of the sulphur cycle: an overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries. *Biochem Eng J* 44: 73-94.
- Tarig M, Wang J, Malik AJ, Akhter MS, Mahmood Q (2021) Effect of substrate ratios on the simultaneous carbon, nitrogen, sulfur and phosphorous conversions in microbial fuel cells. *Heliyon* 7: e07338.

SULFATE/SULFIDE REMOVAL FROM WASTEWATER BY LAB-SCALE MICROBIAL FUEL CELL

Kieu Thi Quynh Hoa^{1,2}, Phung Minh Hieu¹, Vy Tuan Anh⁴, Do Chi Linh³, Nguyen Thi Ngoc Quynh⁴, Pham Thi Dau⁵, Vuong Thi Nga¹, Nguyen Thi Yen¹, Nguyen Van Giang⁶, Nguyen Xuan Canh⁶

¹*Institute of Biotechnology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi*

²*Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi.*

³*Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi*

⁴*Viet Tri University of Industry, Lam Thao, Viet Tri, Phu Tho*

⁵*University of Science, Vietnam National University, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi*

⁶*Vietnam National University of Agriculture, Trau Quy, Gia Lam, Ha Noi*

SUMMARY

Sulfate/sulfide-containing wastewater is a widespread environmental contaminant resulting from human activities. These pollutants have negative impact on natural ecosystems and human beings. Biological sulfate/sulfide removal can be achieved by reducing sulfate to sulfide with sulfate-reducing bacteria and then oxidizing sulfide to elemental sulfur (S⁰) with sulfide oxidizing bacteria. In sulfate/sulfide contaminant wastewater lacking electron acceptor for sulfide oxidization, excess sulfide will be produced and accumulated in the treatment system. Therefore, microbial fuel cells (MFCs) have been shown to be a promising technique for the removal of sulfate/sulfide pollutants in wastewater. In this study, a lab-scale MFCs has been developed based on the activity of sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio*. sp. The results showed that sulfate and sulfide removal efficiencies of 74 - 82% (78 ± 2,5%) and 80.8 - 89.1% (~85,6 ± 3,1%) were achieved, respectively, from the 5th day to the 14th day of operation. The voltage of 0.02V and power density of 7.2 to 7.8 mW/m² was obtained. In this study, sulfide oxidizing-based MFC integrated with sulfate-reducing bioreactor, representing the feasibility of simultaneous sulfate/sulfide pollutants removal and electricity generation in MFCs. This provides a promising treatment system to scale up for its actual applications in sulfate/sulfide removal.

Keywords: sulfate removal, sulfide removal, microbial fuel cell (MFCs), sulfate-reducing bacteria, electricity generation