

## ĐÁNH GIÁ TỐC ĐỘ PHẢN ỨNG OXI HÓA AMONI TRONG KỸ THUẬT MÀNG SINH HỌC TẦNG CHUYỂN ĐỘNG

Đến Tòa soạn 5-01-2009

LÊ VĂN CÁT, NGUYỄN THỊ THU TRANG

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### ABSTRACT

*Nitrification presents a slow process in water and wastewater treatment. Several reaction techniques are being applied, such as moving bed biofilm reactor (MBBR), to promote the nitrification rate. The nitrification kinetics of the system is complex involving bioprocesses and transport within the media, but the design and operation of a treatment system require kinetic data. For the pragmatic purpose, the kinetic data of the nitrification process performed in MBBR was analysed by the formal chemical reaction to obtain the reaction constant and reaction order under completely mixed flow conditions. The dependences of reaction rate, reaction order as well as reaction constant upon the influent ammonia concentration were presented and discussed by means of transport qualitatively.*

### I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, nguồn nước ngầm cấp cho sinh hoạt tại nhiều nơi, nhất là ở vùng đồng bằng sông Hồng và Cửu Long, bị ô nhiễm amoni nặng nề cả về qui mô rộng và mức độ. Trong thời gian qua, một số nghiên cứu và thử nghiệm đã được thực hiện nhằm tìm kiếm giải pháp công nghệ xử lý amoni áp dụng cho các qui mô khác nhau [1, 2].

Phương pháp màng sinh học sử dụng kỹ thuật tầng chuyển động (Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR) là kỹ thuật trong đó vi sinh sinh trưởng và phát triển trên vật liệu mang, vật liệu mang chuyển động trong môi trường nước dưới tác dụng của ngoại lực (dòng khí hoặc khuấy trộn cơ học). Kỹ thuật trên gần đây được áp dụng rộng rãi trên thế giới trong việc xử lý các nguồn nước thải giàu nitơ, hoặc xử lý đồng thời cả nitơ và chất hữu cơ và được đánh giá là giải pháp có hiệu quả để nâng cấp chất lượng xử lý của các hệ thống bùn hoạt tính thông dụng đang hoạt động [3 - 5].

Quá trình oxi hóa amoni trải qua hai giai đoạn: amoni bị oxi hóa thành nitrit do chủng vi sinh Nitrosomonas, tiếp đó nitrit bị oxi hóa thành nitrat bởi chủng vi sinh vật Nitrobacter. So với vi sinh vật dị dưỡng hiếu khí thì tốc độ phát triển của vi sinh tự dưỡng chậm hơn, chỉ bằng khoảng 20 - 30% và hiệu suất sinh khối thấp [6 - 8].

Do tốc độ phát triển chậm nên kỹ thuật phản ứng thực hiện quá trình oxi hóa amoni (nitrat hóa) thường được thực hiện theo phương thức màng vi sinh. So với kỹ thuật dạng huyền phù, khả năng tăng cường mật độ vi sinh trên một đơn vị thể tích cao hơn. Vì mật độ vi sinh lớn nên dẫn đến việc cung cấp điều kiện hoạt động cho vi sinh vật bị hạn chế, khi đó quá trình chuyển khối trong hệ trở thành yếu tố quan trọng và có khả năng trở thành yếu tố quyết định quá trình động học của phản ứng. Kỹ thuật tầng chuyển động có khả năng tăng cường quá trình chuyển khối trong hệ, thúc đẩy nhanh tốc độ quá trình nitrat hóa [4, 9 - 13].

Trong kỹ thuật tầng chuyển động, vật liệu sử dụng làm chất mang vi sinh có diện tích bề mặt

được bảo vệ (tránh bong màng vi sinh) lớn hơn so với vật liệu sử dụng cho tầng tĩnh, có kích thước lớn hơn so với vật liệu trong kỹ thuật tầng lưu thể (bỏ qua được khâu lắng), và nhẹ để dễ chuyển động mà phải sử dụng ít năng lượng.

Xem hệ phản ứng là một môi trường giả đồng thể, hằng số tốc độ và bậc phản ứng của một phản ứng dòng liên tục có khuấy trộn được xác định theo phương pháp Levenspiel [14]:

$$-r_A = \frac{C_0 - C_A}{\tau} = \frac{C_0 \cdot X_A \cdot v_0}{V} = \frac{C_0 - C_A}{V} \cdot v_0 \quad (1)$$

Mặt khác, phương trình động học mô tả một phản ứng đồng có dạng tổng quát:

$$-r_A = k \cdot C_A^n \quad (2)$$

Trong đó:

$C_0$  là nồng độ ở dòng vào, mg/l

$C_A$  là nồng độ ở dòng ra, mg/l

$n$  là bậc phản ứng

$-r_A$  là tốc độ phản ứng theo thể tích dòng, mg/l.h

$\tau$  là thời gian lưu thủy lực, h

$v_0$  là tốc độ dòng, l/h

$V$  là thể tích bình phản ứng, l

$X_A$  là hiệu suất chuyển hóa

Từ sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hóa

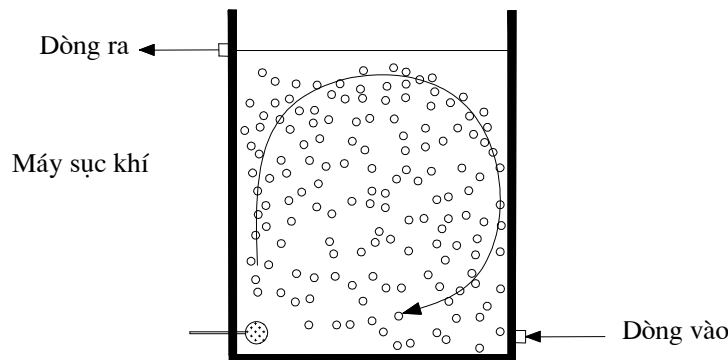
( $X$ ) vào thời gian lưu thủy lực ( $\tau$ ), sẽ tính được tốc độ phản ứng ( $-r_A$ ) tại một giá trị nồng độ ở đầu ra (trong hệ phản ứng). Thay đổi nồng độ đầu vào ( $C_0$ ) và giữ ổn định tốc độ dòng (thời gian lưu thủy lực) hoặc thay đổi tốc độ dòng với cùng nồng độ đầu vào sẽ dẫn đến sự thay đổi của hiệu suất phản ứng.

Sử dụng phương trình (1) và (2) cho phép xác định bậc và hằng số tốc độ phản ứng.

## II - THỰC NGHIỆM

Vật liệu mang sử dụng là bột xốp polyurethan (PU) có khối lượng riêng thực là 0,97 kg/dm<sup>3</sup>, chất mang PU có dạng lập phương với kích thước từ 0,7 - 1 cm, thể tích của chất mang chiếm khoảng 7% thể tích bình phản ứng. Bình phản ứng dạng hình trụ, dung tích 3 lít, bên trong có bố trí một thiết bị sục khí và có thể điều chỉnh hàm lượng oxi hòa tan trong khối phản ứng.

Trong thời gian đầu của quá trình thí nghiệm, khi mật độ vi sinh trên vật liệu mang còn thấp, vật liệu mang thường nổi trên mặt nước. Khi lượng vi sinh bám trên vật liệu mang đủ lớn, tỉ trọng của khối vật liệu mang (bao gồm cả vi sinh) bằng hoặc lớn hơn nước nên dưới tác dụng của dòng khí các hạt vật liệu mang này sẽ chuyển động đều trong nước. Vật liệu trên cũng đã được sử dụng trong nghiên cứu và thực tiễn ở nhiều nơi trên thế giới [13, 15].



Hình 1: Mô tả thiết bị phản ứng lọc sinh học tầng chuyển động

Dung dịch amoni được pha từ nước máy với nồng độ phù hợp cho mục đích khảo sát, trong đó các thành phần cần thiết khác nhằm duy trì sự hoạt động của vi sinh được đảm bảo. Tốc độ dòng được khống chế và điều chỉnh nhờ áp lực thủy tĩnh và van thích hợp.

Thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ phòng. Nước đầu vào được đưa vào từ phía đáy bình phản ứng và được khuấy trộn đều dưới tác dụng của dòng khí, đầu ra được lấy ở phía trên. Thí nghiệm được tiến hành với nhiều mức nồng độ amoni. Với mỗi nồng độ amoni đầu vào, thay đổi các lưu lượng Q khác nhau tương ứng sẽ thu được nồng độ amoni đầu ra khác nhau do hiệu suất chuyển hóa phụ thuộc vào thời gian lưu thủy lực.

Trong quá trình thí nghiệm, mẫu được lấy và phân tích nhiều lần trong ngày. Các thông số cần phân tích:  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2^-\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ , độ

kiềm, photpho, oxi hòa tan, pH. Các phương pháp phân tích được thực hiện theo tài liệu [16].

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để thiết lập phương trình động học, thí nghiệm được tiến hành với nên mẫu nước máy, bổ sung amoni để có nồng độ amoni là 10, 15, 20, 30, 40, 50, 70 mg  $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ . Đối với các thí nghiệm có cùng nồng độ amoni ( $C_0$ ), thay đổi tốc độ dòng  $v_0$  (thay đổi thời gian lưu  $\tau$ ) khi đó nồng độ amoni đầu ra cũng thay đổi từ đó tính được hiệu suất chuyển hóa ( $X_A$ ) và tính được tốc độ phản ứng ( $r_A$ ) (xem biểu thức (1) và hình 1, 2). Với hệ phản ứng sử dụng kỹ thuật dòng liên tục khuấy trộn đều, nồng độ các chất trong khối phản ứng chính là nồng độ tại dòng ra. Nồng độ trong khối phản ứng phụ thuộc vào thời gian lưu thủy lực.

Bảng 1: Nồng độ amoni đầu ra với lưu lượng dòng vào khác nhau, nồng độ amoni đầu vào  $C_0 = 20 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/l}$

$C_0 = 20 \text{ mg NH}_4^+\text{-N/l}$					
$C_0$ (mg $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ )	$v_0$ (l/h)	$\tau$ (h)	$C_A$ (mg $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ )	$X_A$	$r_A$ (mg $\text{NH}_4^+\text{-N/l.h}$ )
19,90	1,85	1,62	0,67	0,97	11,90
20,20	2,30	1,30	1,05	0,95	14,71
20,70	2,97	1,01	2,50	0,88	18,03
20,20	3,62	0,83	3,85	0,81	19,74
20,40	4,00	0,75	5,54	0,73	19,86
20,70	4,65	0,65	6,50	0,69	22,14
19,80	6,02	0,50	8,10	0,59	23,44
20,10	7,50	0,40	10,70	0,47	23,62
20,40	9,04	0,33	12,40	0,39	23,97

Từ mối quan hệ  $r_A$  với  $C_A$  (hình 1, 2) tính được các giá trị hằng số tốc độ (k) và bậc phản ứng (n) (bảng 3) phụ thuộc vào nồng độ amoni ban đầu.

Từ kết quả trong bảng 1 và 2 cho thấy, khi tăng lưu lượng, tương ứng là thời gian lưu thủy lực giảm (thời gian tiếp xúc ngắn) thì hiệu suất chuyển hóa của phản ứng ( $X_A$ ) giảm và tốc độ phản ứng tăng. Tốc độ phản ứng tăng do nguyên nhân nồng độ amoni ( $C_A$ ) lớn, tuy nhiên mức độ tăng tốc độ phản ứng chậm lại ở vùng thời gian

lưu thủy lực cao. Vật liệu mang có diện tích bề mặt lớn (theo tính toán theo kích thước hình học, vật liệu trên có diện tích khoảng  $7000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ), diện tích bề mặt tập trung chủ yếu ở phía trong và là nơi tập trung vi sinh vật. Cơ chất cần thiết cho vi sinh hoạt động cần phải khuếch tán đến vị trí nằm ở phía trong của vật liệu. Nồng độ amoni cao ở phía ngoài ( $C_A$ ) tạo điều kiện thuận lợi cho dòng khuếch tán vào phía trong (sự chênh lệch nồng độ là động lực của quá trình khuếch tán), tạo điều kiện cho vi

sinh vật dễ tiếp cận với nguồn dinh dưỡng. Do mật độ vi sinh (nguồn tiêu thụ) là khá ổn định trong thời gian tiến hành thí nghiệm (giai đoạn ổn định) nên tốc độ tiêu thụ cơ chất bị giới hạn ngay cả khi nguồn dinh dưỡng được cung cấp dồi dào (tăng thời gian lưu thủy lực và khuấy tán).

Khi nồng độ amoni tăng từ 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l, hằng số tốc độ k có giá trị tương ứng là: 13,609; 13,769; 13,978; 14,830; 15,953; 16,231 và 20,172. Hằng số tốc độ của phản ứng oxi hóa amoni tăng dần khi tăng nồng độ amoni đầu.

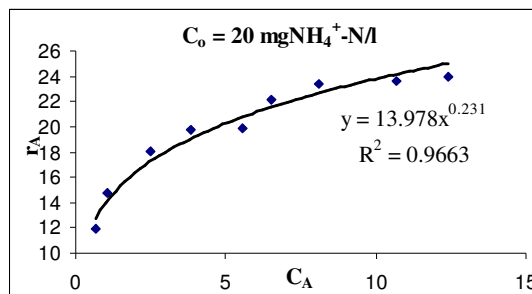
Khi nồng độ amoni tăng từ 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l, bậc phản ứng n giảm dần và có xu hướng tiến về 0. Các giá trị n tương ứng với các nồng độ amoni đầu vào là: 0,4133; 0,3205; 0,2310; 0,1727; 0,1341; 0,1070 và 0,0857. Bậc phản ứng giảm khi tăng nồng độ

amoni ở dòng vào (thực chất là trong khối phản ứng) cho thấy trong vùng nồng độ cao tốc độ phản ứng ít phụ thuộc vào nồng độ, sự kiện đó có thể mang ý nghĩa là mức độ tiêu thụ của vi sinh đã đến giới hạn. Trong vùng nồng độ thấp thì bậc phản ứng tăng, tốc độ phản ứng phụ thuộc mạnh hơn vào nồng độ do quá trình chuyển khối chậm.

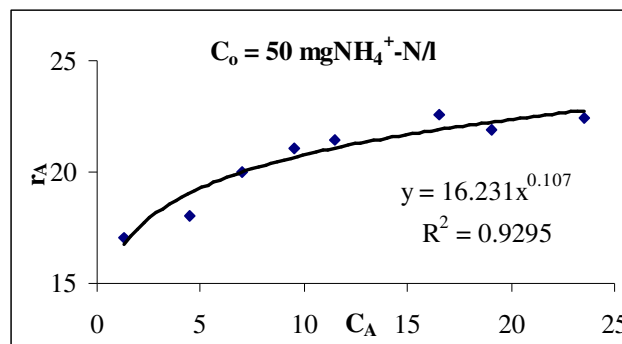
Xác định phương trình động học của phản ứng oxi hóa amoni có ý nghĩa rất lớn trong việc tính toán và thiết kế các hệ thống xử lý, đặc biệt đối với những hệ thống cần xử lý sâu (nồng độ amoni sau xử lý thấp) hay những nguồn nước thải có nồng độ amoni thấp cần được xử lý. Khi đó mức độ phụ thuộc của tốc độ oxi hóa amoni vào nồng độ đầu vào cần được quan tâm chặt chẽ. Bậc phản ứng xác định được vì vậy có thể là một đại lượng đặc trưng cho quá trình chuyển khối đối với hệ khảo sát.

Bảng 2: Nồng độ amoni đầu ra với lưu lượng dòng vào khác nhau, nồng độ amoni đầu vào C<sub>0</sub> = 50 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l

C <sub>0</sub> = 50 mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/l					
C <sub>0</sub> (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/l)	V <sub>0</sub> (l/h)	τ (h)	C <sub>A</sub> (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/l)	X <sub>A</sub>	r <sub>A</sub> (mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N/l.h)
49,25	1,07	2,80	1,33	0,97	17,04
50,00	1,19	2,52	4,50	0,91	18,05
50,25	1,39	2,16	7,04	0,86	20,02
50,00	1,56	1,92	9,50	0,81	21,06
49,75	1,68	1,79	11,50	0,77	21,45
50,50	2,00	1,50	16,56	0,67	22,56
50,50	2,10	1,43	19,07	0,62	21,92
49,75	2,55	1,18	23,53	0,53	22,41



Hình 1: Tốc độ xử lý amoni phụ thuộc vào nồng độ amoni đầu ra (hay thời gian lưu thủy lực) khi nồng độ amoni đầu vào là 20 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l



Hình 2: Tốc độ xử lý amoni phụ thuộc vào nồng độ amoni đầu ra (hay thời gian lưu thủy lực) khi nồng độ amoni đầu vào là 50 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/l

Bảng 3: Các giá trị hằng số tốc độ (k) và bậc phản ứng (n) phụ thuộc vào nồng độ amoni ban đầu (C<sub>0</sub>)

C <sub>0</sub>	n	k	R <sup>2</sup>
10	0,4133	13,609	0,9298
15	0,3205	13,769	0,9011
20	0,2310	13,978	0,9663
30	0,1727	14,830	0,9191
40	0,1341	15,953	0,8999
50	0,1070	16,231	0,9295
70	0,0857	20,172	0,9792

#### IV - KẾT LUẬN

Có thể xác định được phương trình động học của phản ứng oxi hóa amoni trong kỹ thuật màng sinh học tầng chuyển động khuấy trộn đều. Tốc độ phản ứng thu nhận được có thể sử dụng trực tiếp vào mục đích thiết kế hệ xử lý.

Phân tích sự phụ thuộc của hằng số tốc độ và bậc phản ứng vào một số yếu tố vận hành có thể làm sáng tỏ thêm một phần cơ chế của quá trình, từ đó rút ra các thông tin có ích cho nghiên cứu và áp dụng đối với một hệ phức tạp như màng vi sinh sử dụng kỹ thuật tầng chuyển động.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cao The Ha, Le Van Chieu, Kieu Anh Trung, Cao The Anh, Pham Trung Quan, Kenji Funikawa, Pham Khac Lieu, Takao Fuji. The 6<sup>th</sup> general seminar of the core university program. Environmental science

and technology for sustainability of asia. October 2 - 4, 2006 at Kumamoto University, Japan.

2. Le Van Cat, Tran Mai Phuong. Advances in Natural Sciences, Vol. 6(2), 159 - 164 (2005).
3. Alphonse Warakowski. Process modeling IFAS and MBBR systems using Linpor™. Rocky Mountain Water Environment Association Albuquerque, NM, USA (2005).
4. H. Ødegaard, B. Rusten and T. Westrum. Water Science and Technology. Vol. 29(10 - 11), 157 - 165 (1994).
5. M. R. Morper. Water Science and Technology. Vol 29(12), 167 - 176 (1994).
6. Daniel S. Hagopian, John G. Riley. Aquacultural Engineering, 18, 223 - 244 (1998).
7. Lê Văn Cát. Xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ và photpho. Nxb. Khoa học tự nhiên và

- Công nghệ (2007).
8. M. Henze, P. Harremoes. Wastewater treatment. Biological and chemical processes. 2. ed Springer-Verl (1996).
  9. Bjørn Rusten, Jon G. Siljudalen and Bjørn Nordeidet. Water Science and Technology. Vol. 29(12), 185 - 195 (1994).
  10. Bjørn Rusten, Lars J. Hem, Hallvard Ødegaard. Water Environment Research. Vol. 67 (1), 75 - 86 (1995).
  11. H. Ødegaard, B. Rusten and H. Badin. Small wastewater treatment plants based on moving bed biofilm reactors. Water Science and Technology, Vol. 28(10), 351 - 359 (1993).
  12. Lovisa Bjönsdotter. Study of Nitrification rates in a biofilm system. Chalmers University of Technology, Göteborg (2005).
  13. Gürkan Sin, Jan Weijma, Henri Spanjers, Ingmar Nopens. Process Biochemistry, Vol. 43, 384 - 397 (2008).
  14. O. Levenspiel. Chemical reaction engineering. John Willey & Sons. Inc, New York (1972).
  15. Wenshan Guo, Huu-Hao Ngo, Fanny Dharmawana, Carolyn Gay Palmer. Roles of polyurethane foam in aerobic moving and fixed bed bioreactors. Bioresource Technology. doi:10.1016/j.biortech.2009.05.062 (2009).
  16. Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, Mary Ann H. Franson. Standard Method for the Examination of water and wastewater (20<sup>th</sup> Edition). American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation (1999).

*Liên hệ:* **Nguyễn Thị Thu Trang**  
Viện Hóa học  
Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.