

ẢNH HƯỞNG CỦA XANUA ĐẾN HIỆU QUẢ HOẠT ĐỘNG CỦA BỂ UASB XỬ LÝ NƯỚC THẢI TINH BỘT SẴN

EFFECT OF CYANIDE ON UASB REACTORS' PERFORMANCE FOR THE TREATMENT OF CASSAVA WASTEWATER

Phan Như Thúc

Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; Email: phannhuthuc@gmail.com

Tóm tắt - Hai mô hình bể bùn kỵ khí lọc ngược (UASB) được sử dụng để xử lý nước thải tinh bột sắn và nghiên cứu ảnh hưởng của xyanua đến hiệu suất xử lý. Với thời gian nước lưu 12 giờ, cả 2 bình (B1 và B2) hoạt động ổn định từ ngày thứ 25 trở đi với tải trọng hữu cơ 10 kg COD/m³.ngày, hiệu suất xử lý COD đạt 90-95% và lượng khí CH₄ sinh ra 10-12 lít/ngày từ mỗi bình. Từ ngày thứ 65, xyanua được thêm trong nước thải đầu vào (CN⁻: 5,25-8,00 mg/l) của B2, dẫn đến hiệu suất xử lý COD giảm từ 94% xuống 82%; trong khi B1 được vận hành với nước thải bình thường (CN⁻: 1,85-2,75 mg/l), hiệu suất xử lý COD không thay đổi đáng kể đạt 90%. Từ ngày thứ 73 trở đi hiệu suất xử lý COD (90%) và sinh khí CH₄ (10 lít CH₄/ngày) được phục hồi trong bình B2, hiệu suất xử lý xyanua đạt 79%. Các kết quả của nghiên cứu này cho thấy phương pháp kỵ khí có thể được dùng để xử lý các chất bẩn hữu cơ trong nước thải bị nhiễm xyanua.

Từ khóa - xử lý kỵ khí; nước thải tinh bột sắn; UASB; CH₄; Xyanua.

1. Đặt vấn đề

Việt Nam nằm trong nhóm 10 nước có sản lượng sản cao nhất trên thế giới. Các sản phẩm chính từ sắn bao gồm sản viên, sản lát và tinh bột sắn. Trong quá trình chế biến tinh bột sắn, một lượng lớn nước thải được tạo ra chứa hàm lượng COD cao, nước thải có tỉ lệ BOD/COD cao, pH thấp và xyanua.

Xyanua là chất có độc tính cao có thể ảnh hưởng đến hoạt động và khả năng phân hủy sinh học của vi sinh vật khi áp dụng các phương pháp sinh học để xử lý nước thải. Siller và Winter (1998) đã nghiên cứu xử lý nước thải tinh bột sắn có chứa xyanua sử dụng bể lên men mê-tan có lớp đệm cố định, hiệu quả xử lý xyanua đạt 70-80 % với nồng độ 10-15 mg CN⁻/l trong nước đầu vào. Sau 4 tuần hoạt động ở tải trọng 5 mg CN⁻/l.ngày, tải trọng xyanua được gia tăng đến 15 mg CN⁻/l.ngày mà không ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý COD [1]. Công nghệ kỵ khí UASB có thể áp dụng thành công cho việc loại bỏ COD trong nước thải có chứa xyanua [2].

Tại Việt Nam đã có khá nhiều nghiên cứu về áp dụng công nghệ kỵ khí UASB để xử lý nước thải tinh bột sắn [3,4,5], tuy nhiên hầu như chưa có nghiên cứu nào về ảnh hưởng của xyanua trong nước thải tinh bột sắn đến hiệu quả hoạt động của bể UASB. Chính vì vậy nghiên cứu này được thực hiện nhằm tìm hiểu ảnh hưởng của xyanua đến hiệu quả hoạt động của bể UASB xử lý nước thải tinh bột sắn.

2. Giải quyết vấn đề

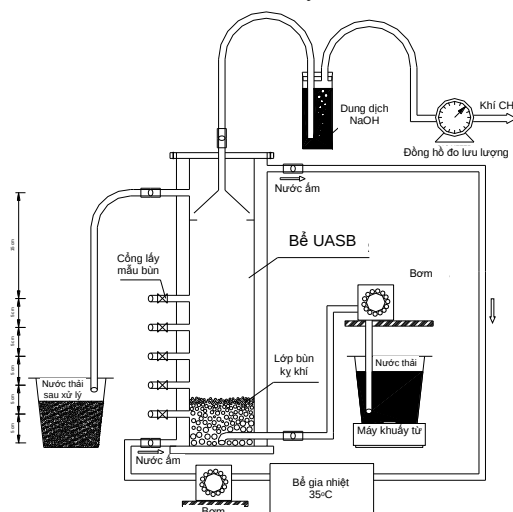
2.1. Nội dung nghiên cứu

Để xác định ảnh hưởng của xyanua đến hiệu quả hoạt động của bể UASB, 2 bình UASB bằng thủy tinh plexi có

Abstract - Two Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactors have been used for treating cassava wastewater to investigate the effect of cyanide on the reactors' performance. With the hydraulic retention time (HRT) of 12 hours, both reactors (B1 and B2) reached the steady state from day 25 onwards with the organic loading rate (OLR) of 10 kg COD/m³.d, the COD removal efficiency of 90-95% and the CH₄ production of about 10 -12 L/day in each reactor. From day 65, cyanide (CN⁻: 5.25-8.00 mg/l) was added to the inputs of B2 resulting in COD removal efficiency decreased from 94% to 82%, while B1 was operated without cyanide addition (CN⁻: 1.85-2.75 mg/l), COD removal efficiency maintained at 90% with no significant change. From day 73 onwards, the COD removal efficiency (90%) and the CH₄ gas production (10 L CH₄/day) were recovered in B2, the cyanide removal efficiency reached 79%. The results of this study demonstrate the potential of anaerobic treatment for removing the organic pollutants in CN contaminated wastewater.

Key words - anaerobic treatment; cassava wastewater; UASB; CH₄; cyanide.

cùng kích thước với đường kính trong 100 mm, cao 380 mm và thể tích 3,0 lít được sử dụng cho nghiên cứu. Sơ đồ cấu tạo bình UASB được trình bày như Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo mô hình UASB

Nước thải tinh bột sắn được chuẩn bị bằng cách pha tinh bột sắn đông lạnh với nước thủy cục và dùng máy khuấy trộn trong 6 giờ. Sau đó ngưng khuấy và lấy phần nước ngưng ở trên sử dụng như nước thải tinh bột sắn để cấp cho 2 bình UASB thí nghiệm. Bùn kỵ khí cấp cho mỗi bình UASB có thể tích 2,0 lít được lấy từ bể UASB xử lý nước thải của nhà máy chế biến khoai tây.

Khí biogas sinh ra được cho lội qua dung dịch NaOH (20%) nhằm loại bỏ CO₂, lượng khí CH₄ còn lại được đo bằng máy đo khí dạng ướt (Meterfabriek Schlumberger).

Sơ đồ bố trí thí nghiệm vận hành 2 bình UASB được trình bày như Hình 2.



Hình 2. Thí nghiệm vận hành 2 bình UASB:
B1 - Không thêm xyanua; B2 - Có thêm xyanua

Điều kiện vận hành của 2 bình UASB được trình bày trong Bảng 1.

Để đánh giá hiệu suất và ảnh hưởng của xyanua đến hoạt động của 2 bình UASB, tiến hành thu mẫu và đo đặc các thông số với tần suất được đưa ra trong Bảng 2.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

- Phương pháp thực nghiệm:

Thiết lập 2 mô hình UASB với quy mô phòng thí nghiệm để khảo sát sự ảnh hưởng của xyanua đến hiệu quả hoạt động của hệ thống.

- Phương pháp phân tích hóa học:

Sử dụng các phương pháp chuẩn phân tích nước và nước thải của Hoa Kỳ (Standard Methods) để phân tích các thông số ô nhiễm trong nước thải tinh bột sắn và bùn kỵ khí.

- Phương pháp xử lý số liệu, đánh giá kết quả:

Sử dụng Microsoft Excel để vẽ đồ thị thể hiện các kết quả thu được và tổng hợp, xử lý số liệu.

Bảng 1. Điều kiện vận hành ở các giai đoạn khác nhau

Thông số vận hành	Giai đoạn khởi động		Giai đoạn ổn định		Giai đoạn thêm xyanua	
	B1	B2	B1	B2	B1	B2
Khoảng thời gian (ngày)	0 - 24 (24)	0 - 24 (24)	25 - 64 (40)	25 - 64 (40)	65 - 82 (18)	65 - 82 (18)
Thời gian nước lưu (giờ)	12,3 ± 0,5	12,4 ± 0,4	12,3 ± 0,4	12,3 ± 0,5	11,6 ± 1,0	11,8 ± 0,6
Nhiệt độ (°C)	35 ± 2	35 ± 2	35 ± 2	35 ± 2	35 ± 2	35 ± 2
Thể tích bình (lít)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Lượng nước vào (lít/ngày)	5,85 ± 0,23	5,81 ± 0,17	5,86 ± 0,20	5,85 ± 0,23	6,23 ± 0,53	6,13 ± 0,32

Bảng 2. Các thông số đo đặc và tần suất

Thông số	Vị trí	Tần suất
Nhiệt độ	Đầu vào, ra	Hàng ngày
pH	Đầu vào, ra	Hàng ngày
COD	“	2 lần/tuần
CN ⁻	“	2 lần/tuần
VFA	“	2 lần/tuần
Khí CH ₄	Cổng thoát khí	Hàng ngày
VSS/TSS	Cổng lấy mẫu bùn	Hàng tháng

3.2. Giai đoạn khởi động và ổn định hệ thống

Giai đoạn khởi động của cả 2 bình kéo dài trong khoảng 24 ngày. Cả hai bình thích nghi dần với nước thải tinh bột sắn và các điều kiện vận hành thông qua việc tăng dần nồng độ COD đầu vào (Hình 3). Thời gian nước lưu được duy trì ở cả 2 bình là khoảng 12 h trong suốt thí nghiệm. Trong thực tế, vì sự dao động lưu lượng do bơm nhu động nên thời gian nước lưu trong bình B1 và B2 tương ứng là 12,3 ± 0,5 h và 12,4 ± 0,4 h. Tải trọng COD được tăng dần từ 7 - 10 kg COD/m³.ngày, hiệu suất xử lý COD tăng dần từ 60 - 90% (Hình 3).

Từ ngày thứ 25 trở đi 2 bình được vận hành ở tải trọng 10 kg COD/m³.ngày với nồng độ COD đầu vào khoảng 5.000 mg/l. Thời gian nước lưu (HRT) vẫn được duy trì tại 12 h ở cả 2 bình, tuy nhiên vì sự dao động lưu lượng do bơm nhu động nên thời gian nước lưu trong bình B1 và B2 tương ứng là 12,3 ± 0,4 và 12,3 ± 0,5 h. Tải trọng COD dao động 9,4 - 11,8 kg COD/m³.ngày ở B1 và 9,3 - 11,0 kg COD/m³.ngày ở B2. Cả 2 bình hoạt động khá ổn định với hiệu suất xử lý COD đạt khoảng 95%. Trong suốt thời gian 2 bình hoạt động ổn định (từ ngày 25 đến ngày 64) giá trị pH của nước thải đầu ra ở 2 bình là tương tự nhau và dao động trong khoảng 7,3 - 7,5 (Hình 4), lượng khí CH₄ sinh ra ổn định ở giá trị 10 l/ngày (Hình 5). Trong giai đoạn ổn định nồng độ axit béo bay hơi (Volatile Fatty Acid - VFA) trong nước thải đầu ra của 2 bình cũng có giá trị khá thấp ở mức khoảng 20 - 100 mg/l (Hình 6).

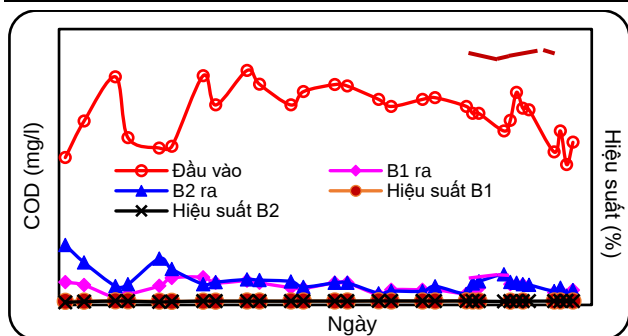
3. Kết quả nghiên cứu và bình luận

3.1. Đặc trưng của bùn

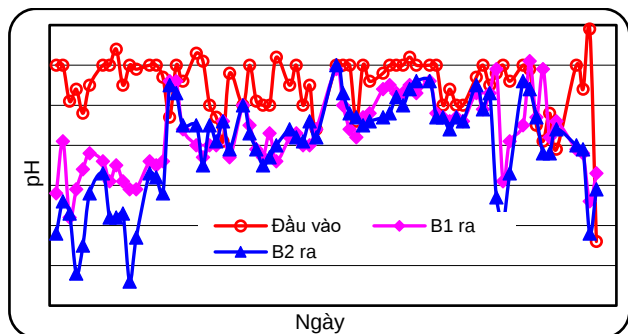
Bùn giống dạng hạt được lấy từ bể UASB xử lý nước thải của nhà máy chế biến khoai tây có hàm lượng VSS = 37,7 g/l và tỉ lệ VSS/TSS = 0,815. Thành phần bùn kỵ khí trong 2 bình B1 và B2 khi vận hành ở giai đoạn ổn định là khá tương tự nhau và không có thay đổi đáng kể so với bùn giống được lấy từ bể UASB nhà máy chế biến khoai tây (Bảng 3).

Bảng 3. Đặc trưng của bùn kỵ khí UASB

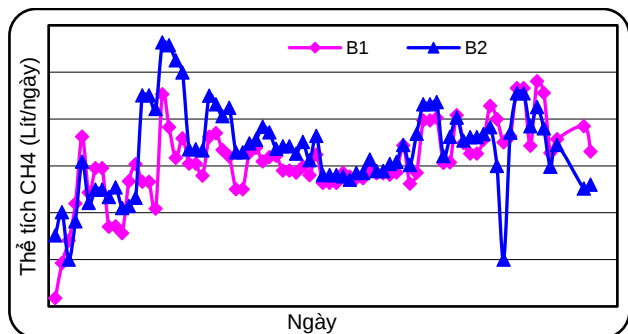
Thông số	Bùn giống	B1	B2
VSS (g/l)	37,7	36,9	37,0
TSS (g/l)	46,3	45,8	45,9
VSS/TSS	0,815	0,806	0,807



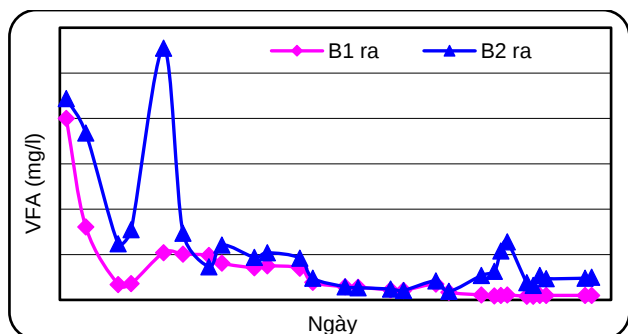
Hình 3. COD đầu vào, đầu ra và hiệu suất xử lý



Hình 4. Giá trị pH đầu vào và đầu ra của 2 bình



Hình 5. Lượng khí CH_4 sinh ra từ 2 bình



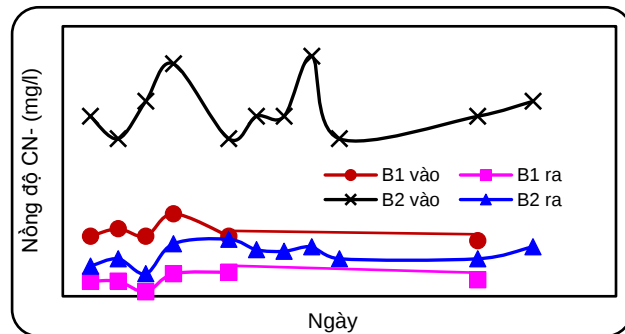
Hình 6. VFA trong nước thải đầu ra của 2 bình

3.3. Ảnh hưởng của xyanua đến hiệu quả hoạt động của 2 bình B1 và B2

Từ ngày thứ 65 xyanua được thêm vào nước thải đầu vào B2 trong khi B1 được vận hành với nước thải tinh bột sắn không thêm xyanua như là bình kiểm soát. Nồng độ xyanua trong nước thải đầu vào bình B1 và B2 tương ứng là 1,85 - 2,75 mg CN⁻/l và 5,25 - 8,0 mg CN⁻/l (Hình 7).

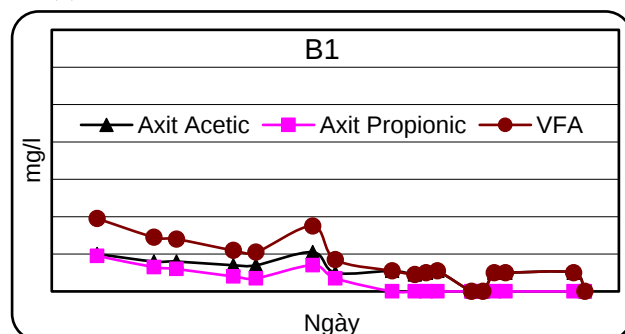
Việc thêm xyanua trong nước thải đầu vào B2 đã làm cho hiệu suất xử lý COD giảm từ 95% xuống còn 82% (Hình 3) trong vòng 1 tuần kể từ lúc thêm, đồng thời khi

CH_4 sinh ra từ hệ thống cũng suy giảm đáng kể từ 11 l/ngày xuống 6 l/ngày (Hình 5). Bên cạnh đó VFA cũng bị tích lũy trong hệ thống làm cho giá trị VFA trong nước thải đầu ra của B2 tăng từ 54 mg/l lên 128 mg/l. Trong khi đó B1 được vận hành với nước thải tinh bột sắn không thêm xyanua, nồng độ VFA trong nước thải đầu ra ổn định quanh giá trị 10 mg/l (Hình 6). Các kết quả phân tích thành phần VFA cho thấy nồng độ axit acetic và axit propionic trong nước thải đầu ra của bình B2 gia tăng sau khi thêm xyanua. Trong khi đó bình B1 vận hành như bình kiểm soát nồng độ axit acetic và axit propionic trong nước thải đầu ra không có sự thay đổi (Hình 8).

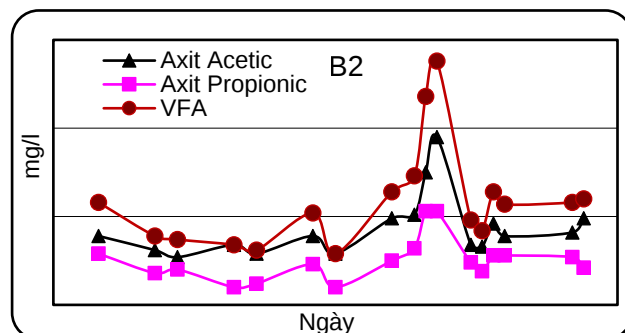


Hình 7. Nồng độ CN^- trong nước thải đầu vào và ra của B1 và B2

(a)



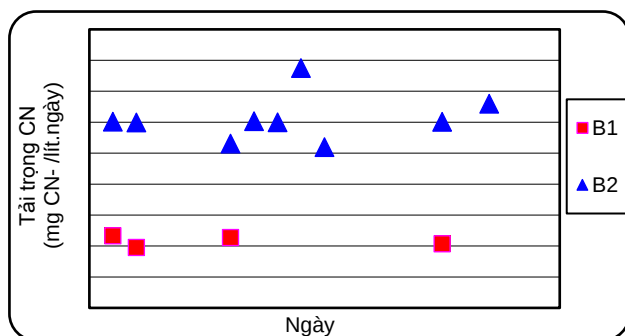
(b)



Hình 8. VFA và thành phần VFA trong nước thải sau xử lý của (a) bình B1 và (b) bình B2.

Trong nghiên cứu này, vì tinh bột sắn đông lạnh dùng để tạo ra nước thải có chứa sắn xyanua nên nước đầu vào của bình B1 có nồng độ xyanua dao động trong khoảng 1,85 - 2,75 mg/l, ngay cả khi không châm thêm xyanua vào. Hiệu suất loại bỏ xyanua trong bình B2 dao động giữa 64 và 74% trong vòng một tuần sau khi thêm xyanua. Sau đó hiệu suất loại bỏ xyanua trong bình B2 phục hồi và đạt 79 % vào ngày 80. Bên cạnh đó, B1 được vận hành như bình

kiểm soát không thêm xyanua. Nồng độ xyanua trong nước thải đầu ra dao động trong khoảng 0,5 - 0,8 mg/l, trong khi nồng độ xyanua đầu vào khoảng 1,85 - 2,75 mg/l. Tải trọng xyanua áp dụng đối với 2 bình được trình bày ở Hình 9. Đối với bình B1 tải trọng xyanua dao động trong khoảng 3,9 - 4,6 mg CN/l.ngày, trong khi đó bình B2 được vận hành với tải trọng xyanua 10,4 - 15,5 mg CN/l.ngày.



Hình 9. Tải trọng xyanua áp dụng đối với 2 bình

Trong một nghiên cứu tương tự như nghiên cứu của chúng tôi, [2] đã sử dụng mô hình UASB ($V = 3$ lít) để xử lý nước thải tinh bột sắn với $HRT = 12$ h, $OLR = 10$ kg COD/ m^3 .ngày và nhiệt độ của hệ thống là $33^\circ C$. Việc thêm 5 mg CN/l trong nước thải đầu vào UASB đã dẫn đến hiệu quả xử lý COD giảm từ 95% xuống dưới 10%, đồng thời lượng khí CH_4 sinh ra cũng giảm đáng kể từ 11 lít/ngày xuống dưới 3,3 lít/ngày. Trong nghiên cứu của [2], sau khi thêm xyanua hệ thống phục hồi tương đối chậm sau 4 tuần với hiệu suất xử lý COD: 60 - 85% và khí CH_4 sinh ra: 8,5 - 11,5 lít/ngày, trong khi ở nghiên cứu của chúng tôi thời gian phục hồi là 8 ngày với hiệu suất xử lý COD: 88 - 90% và CH_4 sinh ra: 11 - 13 lít/ngày. Nguyên nhân của sự khác nhau này có thể là do tinh bột sắn đông lạnh được sử dụng để tạo nước thải tinh bột sắn trong nghiên cứu của chúng tôi có chứa sẵn một lượng xyanua. Vì vậy nước thải có hàm lượng xyanua 1,85 - 2,75 mg CN/l và các vi sinh vật kỵ khí trong 2 bình B1 và B2 đã thích nghi với xyanua từ lúc khởi động đến lúc đạt trạng thái ổn định. Chính vì đã thích nghi trước với xyanua nên khi thêm xyanua trong nước thải đầu vào của B2 sự ảnh hưởng của xyanua đến hoạt động của B2 trong nghiên cứu của chúng tôi là ít nghiêm trọng hơn so với nghiên cứu của [2]. Sự thích nghi của các vi sinh vật kỵ khí đối với xyanua đã được tường thuật bởi một số các tác giả [2,6,7].

Nghiên cứu của [2] đã chỉ ra rằng một khi bùn kỵ khí đã thích nghi với xyanua, tải trọng xyanua: 250 mg CN/l.ngày có thể áp dụng đối với bể UASB với $HRT = 12$ h. Fallon (1992) tìm thấy bằng chứng quá trình thủy phân đối với việc phân hủy kỵ khí xyanua; sản phẩm của quá trình phân hủy kỵ khí xyanua là axit formic và NH_3 [6]. Tương tự như vậy, [8] cho rằng: sự phân hủy sinh học xyanua theo cơ chế kỵ khí xảy ra khi enzym phá hủy mối liên kết 3 giữa C và N trong phân tử HCN theo con đường hydrat hóa thành formamide hoặc thủy phân thành axit formic và NH_3 . Đây là những sản phẩm ít độc hại hơn xyanua và các sản phẩm này có thể được sử dụng như là cơ chất cho quá trình phát triển của vi sinh vật kỵ khí.

Cơ chế giải thích cho sự ảnh hưởng của xyanua vào quá

trình phân hủy kỵ khí các chất hữu cơ có thể là các tác động tiêu cực gia tăng từ sự tích lũy acetate gây ra, do xyanua cản trở quá trình chuyển đổi acetate thành metan trong giai đoạn lên men metan [9]. Trong quá trình phân hủy kỵ khí, các hợp chất hữu cơ phức tạp được chuyển hóa thành CH_3COOH , CO_2 và H_2 ở các giai đoạn thủy phân và lên men axit. Trong giai đoạn cuối cùng (giai đoạn lên men metan), CH_3COOH và H_2 được chuyển đổi thành CO_2 và CH_4 [10]. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy rằng có sự tích tụ CH_3COOH trong B2 sau khi xyanua được thêm vào nước thải đầu vào. Nồng độ CH_3COOH trong nước thải đầu ra của B2 tăng từ 19 mg/l đến 85 mg/l sau khi xyanua được thêm vào. Trong khi đó, B1 được vận hành với nước thải không thêm xyanua nồng độ CH_3COOH trong nước thải đầu ra ổn định trong khoảng 10 mg CN/l. Điều này có thể được giải thích bởi việc xyanua gây ức chế quá trình chuyển đổi CH_3COOH thành khí CH_4 trong giai đoạn lên men metan, CH_3COOH được hình thành từ các giai đoạn trước đó (giai đoạn thủy phân và lên men axit) được tích lũy trong hệ thống dẫn đến nồng độ CH_3COOH trong nước thải đầu ra của B2 cao hơn so với B1.

Theo [9] bởi vì xyanua gây ảnh hưởng chủ yếu ở giai đoạn lên men metan (lên men kiềm) nên CH_3COOH , CO_2 và H_2 hình thành ở các giai đoạn thủy phân và lên men axit bị tích tụ trong bể UASB. Nếu H_2 được loại bỏ hiệu quả trong giai đoạn lên men metan thì phần lớn vi khuẩn trong giai đoạn lên men axit có thể xử lý các proton (H^+) bằng cách chuyển đổi H^+ thành H_2 với sự hỗ trợ của enzym hydrogenaza ($2e + 2H^+ \rightarrow H_2$). Trong trường hợp H_2 bị tích tụ trong hệ thống, các phản ứng enzym hydrogenaza trở nên kém thuận lợi và vi khuẩn lên men trong giai đoạn lên men axit xử lý các proton được tạo ra bằng cách sử dụng các sản phẩm phản ứng của riêng chúng như chất nhận điện tử. Điều này dẫn đến sự hình thành của axit propionic [11]. Cơ chế này có thể giải thích cho việc nồng độ propionic trong nước thải đầu ra của B2 (có thêm xyanua) cao hơn so với B1 (không thêm xyanua).

4. Kết luận

Quá trình kỵ khí theo công nghệ UASB có thể được dùng để xử lý nước thải tinh bột sắn với tải trọng hữu cơ 10 kg COD/ m^3 .ngày, thời gian nước lưu 12 h và hiệu suất xử lý COD đạt 90-95%.

Việc thêm xyanua với nồng độ 5 mg CN/l trong nước đầu vào bể UASB đang hoạt động tốt và ổn định gây ảnh hưởng xấu đến quá trình phân hủy COD và hiệu quả sinh khí CH_4 .

Xyanua có thể phân hủy sinh học được bởi vi sinh vật kỵ khí trong bể UASB. Công nghệ UASB có thể được dùng để xử lý nước thải có hàm lượng hữu cơ cao bị nhiễm bản xyanua.

Cần có các nghiên cứu tiếp theo về áp dụng nước thải tinh bột sắn với tải trọng hữu cơ cao hơn 10 kg COD/ m^3 .ngày đối với bể UASB; thử nghiệm với nồng độ xyanua tăng dần với mức cao hơn 5 mg CN/l trong nước thải đầu vào bể UASB, cũng như nghiên cứu ảnh hưởng của sự biến động tải trọng xyanua đến hiệu quả hoạt động bể UASB.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Siller, H., Winter, J., Treatment of cyanide-containing wastewater from the food industry in a laboratory-scale fixed-bed methanogenic reactor, *Appl Microbiol Biotechnol*, 49, 1998, 215-220.
- [2] Gijzen, H.J., Bernal, E., Ferrer, H., Cyanide toxicity and cyanide degradation in anaerobic wastewater treatment, *Water Research*, 34, 2000, 2447-2454.
- [3] Đỗ Thị Hải Vân, *Nghiên cứu xử lý nước thải chế biến tinh bột sắn theo hướng tiếp cận cơ chế phát triển sạch (CDM)*, Luận văn Thạc sỹ, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, 2012.
- [4] Hien, P., Oanh, L., Viet, N., Lettinga, G., Closed wastewater system in the tapioca industry in Vietnam, *Water science and technology*, 39, 1999, 89-96.
- [5] Phạm Đình Long, *Tiềm năng thu hồi, sử dụng khí sinh học theo cơ chế phát triển sạch (CDM) - Nghiên cứu áp dụng cho các nhà máy chế biến tinh bột sắn khu vực miền Trung*, Luận văn Thạc sĩ, Đại học Đà Nẵng, 2012.
- [6] Fallon, R., Evidence of hydrolytic route for anaerobic cyanide degradation, *Applied and environmental microbiology*, 58, 1992, 3163-3164.
- [7] Rojas, C.O., Alazard, D., Aponte R, L., Hidrobo, L.F., Influence of flow regime on the concentration of cyanide producing anaerobic process inhibition, *Water science and technology*, 40, 1999, 177-185.
- [8] Raybuck, S.A., Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation, *Biodegradation*, 3, 1992, 3-18.
- [9] Fedorak, P.M., Roberts, D.J., Hruday, S.E., The effects of cyanide on the methanogenic degradation of phenolic compounds, *Water Research*, 20, 1986, 1315-1320.
- [10] Trần Đức Hạ, *Xử lý nước thải đô thị*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.
- [11] Van Lier, J.B., Veenstra, S., *Introduction to anaerobic wastewater treatment*, Lecture notes, IHE Delft, The Netherlands, 1999.

(BBT nhận bài: 15/08/2014, phản biện xong: 20/09/2014)