

## XỬ LÝ KỊ KHÍ DỊCH THẢI ĐEN TRONG SẢN XUẤT TINH BỘT SẴN THU HỒI KHÍ MÊ-TAN

Nguyễn Xuân Dũng\*, Đặng Ngọc Phượng, Ngô Kim Chi

*Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,  
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội*

\*Email: [dungk51cnmt@gmail.com](mailto:dungk51cnmt@gmail.com)

Đến Tòa soạn: 28/5/2014; Chấp nhận đăng: 30/11/2014

### TÓM TẮT

Bài báo này nghiên cứu xử lý dịch thải đen của quá trình sản xuất tinh bột sắn bằng phương pháp kị khí thu khí metan với chi phí đầu tư thấp phù hợp với hiện trạng làng nghề. Kết quả nghiên cứu với hệ kị khí cơ bản bán liên tục, có gia nhiệt và khuấy trộn bằng chính dòng thải đầu vào trong 30 phút đã cho sản lượng khí sinh học đạt 1,8 lít/ l<sup>thể tích bị phân hủy</sup>.ngày, nồng độ CH<sub>4</sub> dao động từ 54,4 % – 64 %; sản lượng CH<sub>4</sub> sinh ra lớn nhất đạt 394,95 ml CH<sub>4</sub>/g COD<sub>loại bỏ</sub> hay 434,4 ml CH<sub>4</sub>/g TS và giảm được 98,75 %COD với tải lượng hữu cơ đầu vào 2,79 g COD/l.ngày so với hai tải lượng 2,33 và 3,49 g COD/l.ngày.

*Từ khóa:* làng nghề, dịch thải đen, tải lượng hữu cơ, khí sinh học, tổng chất rắn.

### 1. MỞ ĐẦU

Tinh bột sắn là sản phẩm truyền thống của các làng nghề chế biến thực phẩm ở Việt Nam. Với quy mô sản xuất vừa và nhỏ, tạo nhiều việc làm nhưng nước thải từ quá trình chế biến thải trực tiếp ra kênh thoát nước, ao trong làng, sông [1]. Một hệ chế biến tinh bột sắn thải ra hai dòng chất thải lỏng: Dòng thải đầu tiên là nước thải từ quá trình rửa và gọt vỏ sắn trong guồng quay đạt khoảng 4 - 5 m<sup>3</sup> nước thải/ tấn nguyên liệu, có hàm lượng vật liệu lơ lửng từ 35 - 45 % (gồm vỏ, bã, đất, bột sắn), COD của nước thải từ 3- 5 g/l. Dòng thải thứ hai - dịch thải đen từ bể lắng tinh bột với 2m<sup>3</sup> nước thải/ tấn nguyên liệu, vào mùa cao điểm lượng bột thải đen chiếm 4 - 13 % kl. nguyên liệu đầu vào với hàm lượng chất khô (TS) dao động từ 4 - 6 %, hàm lượng COD dao động trong khoảng 6,3 - 8,1 g/l đối với dịch thải đen đã qua lắng sơ bộ có tỉ lệ BOD/COD >0,75, pH dao động từ 3,6 - 5,4 là nguồn gây ô nhiễm chính. Dịch thải đen phù hợp với hệ phân hủy kị khí thu hồi mê-tan, đặc biệt với hệ kị khí có mật độ chất rắn dễ bay hơi (VSS) cao 12 - 50 g/l vì sinh khối nhóm vi sinh vật kị khí sinh trưởng chỉ bằng 1/5 so với sinh khối của nhóm vi sinh vật hiếu khí [2; 3]. Dòng dịch thải đen này có thể áp dụng các nghiên cứu của quốc tế về hệ kị khí tải trọng cao, thời gian lưu (HRT) thấp, thể tích ml CH<sub>4</sub>/ g COD<sub>loại bỏ</sub> từ 160 - 290 như đưa ở Bảng 1.

Bảng 1. Các hệ nghiên cứu kỵ khí xử lý nước thải tinh bột sắn.

Hệ phản ứng kỵ khí	COD đầu vào (g/l)	Tải lượng kgCOD/m <sup>3</sup> . ngày	Thời gian lưu (giờ)	mCH <sub>4</sub> /g COD <sub>loại bỏ</sub>	% CH <sub>4</sub>	Hiệu suất loại bỏ COD (%)	Tác giả
Hệ UASB		6		410- 550 *		>97 %	[3]
Hệ dòng ngược nhiều giai đoạn	4	10,2 - 40	6	160		77,5 - 92,0	[4]
Hệ dòng chảy ngang kết hợp giá thể bằng tre	5,1	11,8	10	292	69 - 81	87	[5]
Hệ UASB	12-24	10-16			60 - 67	95	[6]
Hệ UASB		40,35				90 - 95	[7]
Hệ UASB		42		330*		82 - 93	[8]

\*: tính theo ml biogas/ g COD<sub>loại bỏ</sub>

Tuy nhiên, các hệ trên triển khai quy mô lớn cần chi phí xây dựng cao, cần người có kinh nghiệm vận hành, theo dõi thường xuyên nên không phù hợp khi triển khai tại các làng nghề, hộ dân. Do vậy, chúng tôi nghiên cứu xử lý dịch thải đen nước thải sản xuất tinh bột sắn bằng hệ kỵ khí cơ bản khuấy trộn chính bằng dòng thải đầu vào, giữ ở nhiệt độ tiêu biểu của ngày hè để xử lý chi phí thấp (xây dựng đơn giản, tốn ít vật liệu, dễ vận hành, không cần máy khuấy trộn) áp dụng cho làng nghề. Các thông số được nghiên cứu là tải lượng hữu cơ đầu vào, khả năng loại bỏ COD, biến thiên pH, lượng khí mê tan thu nhận ml CH<sub>4</sub>/ g COD hay ml CH<sub>4</sub>/ g TS.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu

Dịch thải đen từ bể lắng tinh bột sắn của các hộ sản xuất tại làng nghề Cát Quế, Dương Liễu -Hoài Đức, Hà Nội là đối tượng nghiên cứu. Vì thời gian sản xuất tinh bột sắn là vụ đông, nên chúng tôi lấy mẫu, lưu chứa bột đen tạo dịch thải đen như thực tế để nghiên cứu.

Mầm vi sinh kỵ khí lấy tại bể lên men mê tan dòng liên tục có khuấy trộn - trạm xử lý nước thải tinh bột sắn của Viện Hoá học các hợp chất thiên nhiên do công ty Kansai -Nhật Bản tài trợ tại Công ty cổ phần thực phẩm Minh dương, Cát Quế - Hoài Đức với thiết kế tải lượng đầu vào là 2,8 kg VSS/m<sup>3</sup> bể phản ứng/ngày, thu thể tích khí biogas 0,83 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> bể phản ứng/ngày, nồng độ CH<sub>4</sub> đạt trung bình 55 %, độ kiềm tổng 4300 mgCaCO<sub>3</sub>/l, pH 7,12. Bùn kỵ khí khởi động với nước thải tinh bột sắn có COD đầu vào 1 g/l.ngày, tăng dần tải lượng trước khi thí nghiệm.

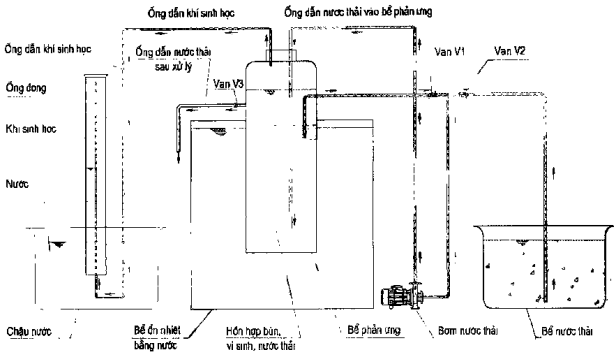
### 2.2. Thiết kế thí nghiệm

Thiết bị phản ứng: 04 bình thủy tinh 2 lít (1 mẫu trắng, 3 mẫu lặp lại), thể tích làm việc 1,5 lít, ổn nhiệt 35,0 ± 0,3 °C bằng ổn nhiệt Memert WB-10. Bơm nước thải để khuấy trộn trong 30 phút, ống đo khí và túi chứa khí.

Vận hành hệ thí nghiệm: Dùng bơm hút dịch thải đen trung hòa pH từ 7,0 - 7,2 bằng NaHCO<sub>3</sub> với tỉ lệ 3 mg NaHCO<sub>3</sub>/1ml dịch thải và bơm trong 30 phút/lần nạp liệu để trộn đều hỗn

hợp. Lượng khí đo bằng ống đồng. Vận hành bán liên tục, nạp và thoát thải cách một ngày. Kết thúc bằng 10 ngày không nạp liệu đến khi không còn sinh khí thì bắt đầu với tải lượng khác.

Tải lượng hữu cơ nghiên cứu là 2,33; 2,79; 3,49 g COD/l.ngày, thời gian lưu 30, 25, 20 ngày.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm hệ kỹ khí thu hồi metan.

### 2.3. Phương pháp phân tích

Xác định thông số pH, COD, TS, VS, VSS theo APHA [9], khí sinh học đo hàng ngày bằng ống đồng 2000ml sau đó thu vào túi chứa khí, phân tích khí biogas bằng máy sắc ký khí GC/FID 2010 Shimadzu. Nhiệt độ 50, 200 và 250 °C. Cột SPB 1701 Supelcowax-10, khí mang: N<sub>2</sub>, khí chuẩn là CH<sub>4</sub> 99,99 %. Khí CO<sub>2</sub> được phát hiện bằng máy sắc ký khí GC/TCD 2010 Shimadzu. Nhiệt độ 50, 200 và 200 °C. Cột Mol sieve5A Plot, khí mang He [10].

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Tính chất dịch thải đen và mầm vi sinh

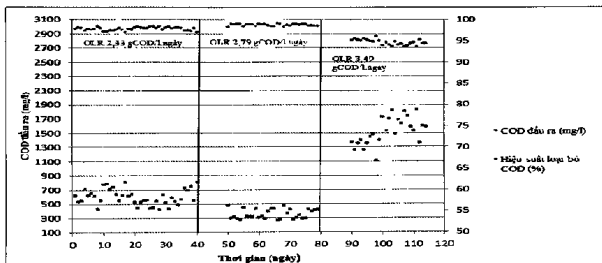
Dịch thải đen của 20 hộ sản xuất tinh bột sản mùa vụ sản xuất 9/2013 - 2/2014 với các giá trị dao động rộng: pH dao động từ 3,6 - 5,4, COD dao động từ 60,07 - 72,2 g/l, TS từ 4 - 6,2 %. Tính chất dịch thải đen, nước thải nghiên cứu, bùn vi sinh kỹ khí đưa ở Bảng 2.

Bảng 2. Thành phần dịch thải đen tinh bột sắn, dịch thải nghiên cứu và bùn vi sinh kỵ khí.

Các thông số	Dịch thải đen hệ sản xuất	Dịch thải nghiên cứu*	Bùn vi sinh
pH	3,6 - 5,4	7,2**	7,12
COD (g/l)	60,07 - 72,2	69,99	26,625
T-N (g/l)	0,24	0,29	-
T-P (g/l)	0,03	0,05	-
TS (tổng chất rắn) (g/l)	54,6 - 65,63	63,63	39,1
VS (chất rắn bay hơi tại 550°C) (g/l)	52,97 - 63,66	61,99	16,83
Độ kiềm (gCaCO <sub>3</sub> /l)	1,7-1,9	1,81	4,30

\*: dùng trong nghiên cứu này; \*\*: đã được trung hòa với NaHCO<sub>3</sub>; - : không phân tích

### 3.2. Khả năng xử lý của hệ kỵ khí cơ bản bán liên tục

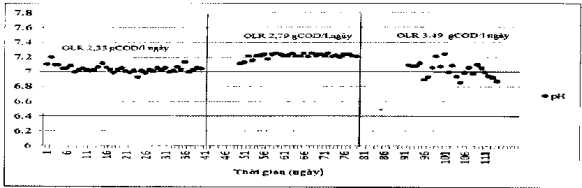


Hình 2. Khả năng loại bỏ COD theo các tải lượng hữu cơ.

Khởi động bùn vi sinh với tải lượng hữu cơ tính theo COD đầu vào 1 g/l.ngày để vi sinh thích nghi. Sau 30 ngày, tải lượng hữu cơ (OLR) tăng dần tới khi đạt đến các tải lượng cần nghiên cứu. Nồng độ COD của hệ với tải lượng 2,33; 2,79 và 3,49 g COD/l.ngày lần lượt là 28,02; 28,29 và 28,69 g COD/l.

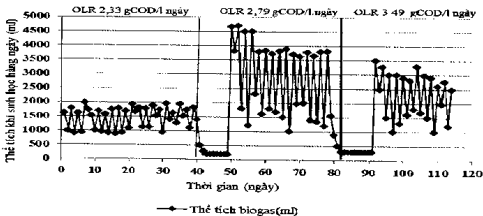
Qua Hình 2, cho thấy hiệu suất xử lý COD tải lượng 2,33 và 2,79 g COD/l.ngày đều trên 95 %, tốt bằng hệ UASB của Amatya 2000 [6], chứng tỏ hệ kỵ khí cơ bản đang có hiệu quả xử lý tốt trong nghiên cứu. COD loại bỏ đạt tốt nhất tại OLR 2,79 g COD/l.ngày, HRT 25 ngày với hiệu suất 98,75 %. Với tải lượng 3,49 g COD/l.ngày, hiệu suất loại bỏ COD đạt 94,69 %, kết quả đạt cùng trong khoảng hiệu suất xử lý với hệ UASB của Hien P.G. [7]. Hiệu suất loại bỏ COD của cả 3 tải lượng trên cao hơn từ 5 - 10 % so với kết quả nghiên cứu của Colin X. [5] tại các tải lượng từ 1,1 - 3,8 g COD/l.ngày. Kết quả khẳng định ưu điểm của hệ nghiên cứu có khuấy trộn lúc nạp tải trong 30 phút như là OLR ở mức 2,79 gCOD/l.ngày, lượng khí sinh học tăng mạnh nhất đạt 2500 ml, %CH<sub>4</sub> đạt 57 % sau 4 giờ nạp liệu. Sau ngày đầu tiên lượng khí đạt 4700 ml,

thể hiện tại Hình 4. Tuy nhiên duy trì thu khí sinh học ở tải lượng hữu cơ thấp 2,79 gCOD/l.ngày, thời gian lưu 25 ngày phù hợp với làng nghề chế biến thực phẩm hiện tại do đặc thù nguồn thải, và tận dụng được ao tù trong làng để cải tạo thành bể xử lí cho cụm hộ sản xuất của khu vực. Mặt khác, với mật độ vi sinh vật cao và cách vận hành của hệ kỹ khí có thể áp dụng cho nguồn nước thải có hàm lượng COD loãng từ 2 - 5 g/l mà không bị rửa trôi mất vi sinh vật kỹ khí trong quá trình thải bỏ.



Hình 3. Biến thiên pH tại ba tải lượng hữu cơ.

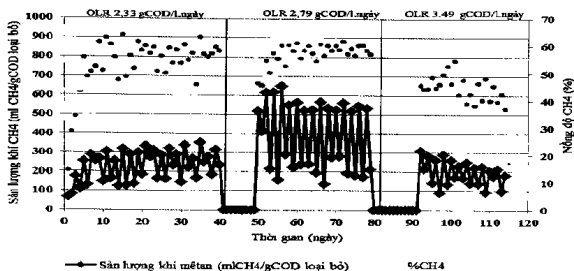
Nghiên cứu cho thấy, hiệu suất loại bỏ COD cao khi mật độ bùn kỹ khí và độ kiềm tối ưu là hai yếu tố quan trọng do lên men nhanh dẫn đến pH giảm nhanh. Nếu khả năng đệm của bùn vi sinh không ổn định, vi khuẩn lên men mê tan sẽ suy yếu. Hình 3 cho thấy, pH tại tải lượng 2,33 và 2,79 g COD/l.ngày dao động từ 6,9 - 7,3 nằm trong khoảng tối ưu cho hệ kỹ khí; độ kiềm tổng từ 2539 - 4570 mg CaCO<sub>3</sub>/l, VFA dao động từ 377 - 527,5 mg/l góp phần tăng sản lượng khí. Nhưng với tải lượng 3,49 g COD/l.ngày, sau ngày thứ 10, pH có chiều hướng giảm từ 7,1 - 6,8 ; VFA từ 543 - 734 mg/l khi có nồng độ CH<sub>4</sub> thấp hơn 13 - 18 % so với hai tải lượng trước.



Hình 4. Thể tích khí sinh học theo ngày tại ba tải lượng hữu cơ.

Tại tải lượng 2,33; 2,79; 3,49 g COD/l.ngày, lượng khí sinh học trung bình đạt lần lượt là 975,14; 1869,7; 1524,1 ml/lít hệ phản ứng/ngày. Với tải lượng 2,79 gCOD/l.ngày, khí mê tan đạt nồng độ CH<sub>4</sub> dao động từ 54,4 - 64 %, tương đương với thể tích CH<sub>4</sub> đạt được 394,95 mlCH<sub>4</sub>/g COD<sub>loại bỏ</sub>. Đối với tải lượng 3,49 g COD/l.ngày mặc dù lượng khí sinh học sinh ra cao hơn tải lượng 2,33 g COD/l.ngày nhưng nồng độ CH<sub>4</sub> chỉ dao động ở 37 - 48,5 %, cao nhất vào ngày

thứ 10 đạt 54,5 %, sản lượng  $\text{CH}_4$  đạt 195,1 ml/g  $\text{COD}_{\text{loại bỏ}}$ ; còn tải lượng 2,33 g  $\text{COD}/\text{l.ngày}$  sản lượng  $\text{CH}_4$  đạt 236,1 ml/g  $\text{COD}_{\text{loại bỏ}}$ , thể hiện tại Hình 5. Sản lượng khí  $\text{CH}_4$  của hệ kỵ khí trên cao hơn 19 %, 34 %, 45 % so với các nghiên cứu tại hệ UASB trước đó [4, 5, 8]. Tải lượng đầu vào không nên cao hơn 3,49 g  $\text{COD}/\text{l.ngày}$ , pH có xu hướng giảm nếu không thêm  $\text{NaHCO}_3$  ở tỉ lệ thích hợp 0,2g/50 ml dịch thải.



Hình 5. Sự biến thiên sản lượng khí và nồng độ  $\text{CH}_4$ .

#### 4. KẾT LUẬN

Hệ kỵ khí cơ bản theo mẻ, khuấy trộn bằng dòng vào, duy trì nhiệt độ tối ưu  $35^\circ\text{C}$  có tải lượng hữu cơ 2,33 – 2,79 g  $\text{COD}/\text{l.ngày}$  cho hiệu quả loại bỏ COD cao đến 98,75 %, sinh khí sinh học có 54,4 % – 64 % mê tan, khi xử lý tải lượng hữu cơ 2,79 g  $\text{COD}/\text{l.ngày}$  cho sản lượng  $\text{CH}_4$  đạt 394,95 ml  $\text{CH}_4/\text{g COD}_{\text{loại bỏ}}$  hay 434,4 ml  $\text{CH}_4/\text{gTS}$ . Với sử dụng hệ kỵ khí khuấy trộn bằng dòng vào trong thời gian đầu và mật độ cao lượng bùn vi sinh vật kỵ khí thì có thể sử dụng cho cả nguồn nước thải có COD cao và thấp tại làng nghề hiện nay và cũng là hướng nghiên cứu tiếp theo của tác giả sẽ phát triển với quy mô lớn để phục vụ xử lý toàn bộ nước thải sản xuất tinh bột sắn của cụm hộ gia đình và cải tiến mô hình để phục vụ sản xuất tại làng nghề.

*Lời cảm ơn.* Bài báo thực hiện nhờ tài trợ từ đề tài “Nghiên cứu công nghệ khí hoá sinh khối làm nhiên liệu thay thế cho doanh nghiệp vừa và nhỏ” thuộc đề án Phát triển nhiên liệu sinh học đến năm 2015, tầm nhìn đến 2025 của Bộ Công thương và Hợp tác Nghiên cứu khoa học, đào tạo hệ thống xử lý nước thải quy mô vừa và nhỏ thích hợp cho làng nghề Việt Nam hợp tác nghiên cứu xử lý nước thải thích hợp cho làng nghề do công ty Kansai - Nhật Bản tài trợ thiết bị nghiên cứu xử lý nước thải.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đặng Kim Chi và cs. - Nghiên cứu cơ sở khoa học và thực tiễn cho việc xây dựng các chính sách và biện pháp giải quyết vấn đề môi trường ở các làng nghề Việt Nam, Viện Khoa học và Công nghệ môi trường, Đại học Bách khoa Hà Nội, Đề tài KC.08.09, 2004, tr. 5-52.

- Rittmann, Bruce E. and L. McCarty Perry - Environmental Biotechnology-Principles and Applications, Chapter 13 Anaerobic treatment by methanogenesis, New York, McGraw-Hill, 2001, pp. 569-636.
- Nguyễn Thị Sơn, Nguyễn Thị Thu Hà - Nghiên cứu xử lý nước thải sản xuất tinh bột sắn thu khí biogas bằng hệ thống UASB, Viện Khoa học và Công nghệ môi trường, Đại Học Bách Khoa Hà Nội, Đề tài KC 04 - 02, 2006.
- Lei Sun, Shungang Wa, Zebin Y., Yinghui Wang, Shuangfei Wang - Anaerobic biological treatment of high strength cassava starch wastewater in a new type up-flow multistage anaerobic reactor, Bioresour. Technol. **104** (2012) 280-288.
- Colin X., Farinet J. L., Rojas O., Alazard D. - Anaerobic treatment of cassava starch extraction wastewater using a horizontal flow filter with bamboo as support, Bioresour. Technol. **98** (2007) 1602-1607.
- Amatya Ajit P. Annachatre and Prasanna L. - UASB Treatment of tapioca starch wastewater, Journal of Environmental Engineering **126** (12) (2000).
- Hien P. G., Oanh L. T. K, Viet N. T., and Letitinga G. - Closed wastewater system in the tapioca industry in Viet Nam, Water Science and Technol. **39** (5) (1999) 89-96.
- Huỳnh Ngọc Phương Mai - Integrated Treatment of Tapioca Processing Industrial Wastewater Based on Environmental Bio-Technology, Netherlands Wageningen University 2006 1-135.
- APHA. - Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th edit. Washington DC, USA : APHA (American Public Health Association), 1998.
- Phương pháp phân tích CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> của Viện nghiên cứu khoa học kỹ thuật bảo hộ lao động (WESMO).

#### ABSTRACT

#### ANAEROBIC TREATMENT OF BLACK CASSAVA STARCH EXTRACTION WASTEWATER FOR RECOVERY METHANE GAS

Nguyen Xuan Dung\*, Dang Ngoc Phuong, Ngo Kim Chi

*Institute of Natural Product Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Ha Noi*

\*Email: [dungk51cnmt@gmail.com](mailto:dungk51cnmt@gmail.com)

This paper aimed to treat black cassava starch wastewater by an anaerobic digestion method to collect methane gas with low cost which is suitable option for the current status of the craft village. The results showed that, with using an basic anaerobic system heating and stirring by the input waste stream in 30 minutes, it could produce a biogas of 1.8 liter / l<sub>reaction</sub>.day, the CH<sub>4</sub> concentration was ranged from 54.4 to 64 %, the largest amount of CH<sub>4</sub> generated reached 394.95 ml CH<sub>4</sub>/g COD<sub>removed</sub> or 434.4 ml CH<sub>4</sub>/g TS and COD reduction was 98.75 % with organic load rate 2.79 g COD / l.day versus two organic loading rates 2.33 and 3.49 g COD / l.day.

**Keywords:** craft villages, black cassava starch wastewater, organic loading rate, biogas, total solid (TS).