

TREATMENT OF TOTAL PHOSPHORUS IN WASTEWATER CONTAINS ORGANOPHOSPHORUS PESTICIDE BY MEMBRANE BIOREACTOR (MBR)

Luu Tuan Duong¹, Le Thanh Son^{2*}, Le Cao Khai³, Truong Thi Minh Hang⁴

¹TNU - University of Science, ²Institute of Environmental Technology - Vietnam Academy of Science and Technology

³Hanoi Pedagogical University No2, ⁴Vietnam Delta High Technology Equipment Joint Stock Company

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	14/4/2023	A membrane bioreactor using microporous (0.3 μm) polyethylene hollow fiber membrane (Mishubishi) was studied to treat total phosphorus of wastewater from a Glyphosate herbicide manufacturer pretreated by an electro-fenton system. Experimental results show that the efficiency of phosphorus treatment depended on aeration/non-aeration mode, sludge retention time and hydraulic retention time. Phosphorus treatment efficiency increased with increasing aeration time and reducing non-aeration time in a cycle, increasing in sludge retention time and hydraulic retention time. However, the sludge retention time should not exceed 30 days. Phosphorus treatment efficiency was about 64.4% when aeration/non-aeration time was 70 minutes/50 minutes with sludge retention time of 28 days and hydraulic retention time of 9 hours. At that time, the phosphorus concentration in the outlet water was about 3.24 mg/l, meeting the discharge standards according to QCVN 40:2011/BTNMT column A. The results of this study opened up the possibility of applying membrane bioreactor to post-treat the phosphorus in wastewater contaminated with pesticides.
Revised:	25/5/2023	
Published:	26/5/2023	

KEYWORDS

Wastewater
Pesticide
Post-treatment
T-P
MBR

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ TỔNG PHỐT PHO TRONG NƯỚC THẢI CHỨA HÓA CHẤT BẢO VỆ THỰC VẬT CƠ PHỐT PHO BẰNG THIẾT BỊ SINH HỌC – MÀNG (MBR)

Luu Tuấn Dương¹, Lê Thanh Sơn^{2*}, Lê Cao Khải³, Trương Thị Minh Hằng⁴

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Viện Công nghệ môi trường - Viện Hàn lâm KHCN Việt Nam,

³Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, ⁴Công ty Cổ phần thiết bị Công nghệ cao Delta Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	14/4/2023	Thiết bị sinh học-màng sử dụng màng vi lọc sợi rỗng 0,3 μm bằng polyetylen (Mishubishi) được nghiên cứu để xử lý tổng phốt pho của nước thải đã qua tiền xử lý bằng hệ fenton điện hóa của một cơ sở sản xuất, sang chiết thuốc diệt cỏ Glyphosate. Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu quả xử lý phốt pho phụ thuộc rất nhiều vào thời gian sục khí/ngừng sục, thời gian lưu bùn và thời gian lưu thủy lực. Hiệu quả xử lý phốt pho tăng khi tăng thời gian sục khí, giảm thời gian ngưng sục khí trong một chu trình, tăng thời gian lưu bùn và thời gian lưu thủy lực. Tuy nhiên, thời gian lưu bùn không nên vượt quá 30 ngày. Hiệu quả xử lý phốt pho đạt khoảng 64,4% khi thời gian sục khí/ngừng sục khí là 70 phút/50 phút, thời gian lưu bùn 28 ngày và thời gian lưu thủy lực 9h. Khi đó, nồng độ phốt pho ở nước đầu ra khoảng 3,24 mg/l, đạt tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 40:2011/BTNMT cột A. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra khả năng ứng dụng công nghệ sinh học-màng để xử lý thứ cấp tổng phốt pho trong nước ô nhiễm các hóa chất bảo vệ thực vật trong thực tế.
Ngày hoàn thiện:	25/5/2023	
Ngày đăng:	26/5/2023	

TỪ KHÓA

Nước thải
Hóa chất bảo vệ thực vật
Xử lý thứ cấp
T-P
MBR

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7743>

* Corresponding author. Email: Thanhson96.le@gmail.com

1. Giới thiệu

Với 70% dân số lao động trong lĩnh vực nông nghiệp, sản xuất nông nghiệp đóng một vai trò vô cùng quan trọng trong nền kinh tế quốc dân, đóng góp khoảng 25% GDP và gần 30% giá trị hàng hóa xuất khẩu [1]. Tuy nhiên, một yếu tố quan trọng trong sản xuất nông nghiệp đồng thời cũng là vấn đề nhức nhối trong nhiều năm qua là việc sử dụng các hóa chất bảo vệ thực vật (BVTV) giúp bảo vệ mùa màng khỏi côn trùng, sâu bệnh lại ảnh hưởng xấu đến môi trường và con người. Với khoảng hơn 100.000 tấn hóa chất BVTV được nhập khẩu và sử dụng mỗi năm và phần lớn các hóa chất này có độc tính cao, tồn tại dai dẳng trong môi trường bởi chúng rất bền, khó bị phân hủy hóa học và sinh học [2]. Trong danh mục các hóa chất BVTV sử dụng ở nước ta, chủ yếu là các chất thuộc nhóm photpho hữu cơ bởi các chất này có phổ tác động rộng và thời gian bán phân hủy trong môi trường ngắn hơn nhóm clo hữu cơ [3]. Trong nước thải của các cơ sở sản xuất, sang chiết hóa chất BVTV thường có chứa các hợp chất này và do đó nếu không được xử lý trước khi xả thải sẽ gây ô nhiễm môi trường, làm thoái hóa đất trồng, từ đó có thể gây hại đối với các động vật, thực vật và con người.

Trong lĩnh vực xử lý nước thải, công nghệ sinh học được áp dụng phổ biến do có ưu điểm là chi phí đầu tư và vận hành thấp, thích hợp với nhiều hệ thống và nhiều loại nước thải khác nhau. Tuy nhiên, đối với nước thải chứa hóa chất BVTV, là những chất hữu cơ bền khó phân hủy sinh học, thậm chí có thể gây độc cho hệ vi sinh vật trong bùn hoạt tính, cần thiết phải có quá trình tiền xử lý trước khi đi vào bể xử lý sinh học. Những nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng oxy hóa tiên tiến (AOP) là phương pháp tiền xử lý tương đối hiệu quả bởi gốc tự do $\cdot\text{OH}$ có thế oxy hóa khử tiêu chuẩn E° (Đại lượng đặc trưng cho khả năng oxy hóa - khử của mỗi chất) khá lớn, lên đến 2,7 V/ESH, nên có khả năng oxy hóa, bề mặt được các chất hữu cơ tương đối bền như các hợp chất thuộc nhóm cơ photpho và giải phóng ra các chất hữu cơ mạch ngắn hơn, dễ phân hủy sinh học hơn, do đó rất thuận lợi cho quá trình xử lý bằng các phương pháp sinh học sau đó [4].

Gần đây, để tăng cường hiệu quả của các hệ thống xử lý sinh học, tiết kiệm diện tích xây dựng, giảm lượng bùn thải cũng như dễ dàng modul hóa, tự động hóa, các nhà khoa học đã nghiên cứu nhiều phương án cải tiến kỹ thuật, trong đó nổi bật nhất là phương án sử dụng modul màng lọc (vi lọc hoặc siêu lọc) kết hợp với bể aerotank, còn gọi là bể sinh học – màng (Membrane bioreactor – MBR). Modul màng lọc giữ lại gần như hoàn toàn bùn hoạt tính, các chất lơ lửng, chất hữu cơ, N, P, thậm chí cả các vi sinh vật, chỉ cho nước sạch thấm qua màng, do đó mật độ sinh khối trong hệ rất cao, bông bùn lớn, hiệu quả phân hủy các chất hữu cơ, N, P vì thế mà cao hơn rất nhiều các hệ sinh học truyền thống [5]. Một số nghiên cứu trước đây đã chứng minh rằng một hệ MBR đặt phía sau một hệ tiền xử lý bằng fenton có thể loại bỏ hiệu quả các chất hữu cơ (COD) (83 % ÷ 94%) [6] – [8], amoni (85% ÷ 98%) [6], [8], PO_4^{3-} (99%) và Cl^- (83,4%) [8] có trong nước thải sản xuất hóa chất, nước thải dệt nhuộm hay nước rỉ rác.

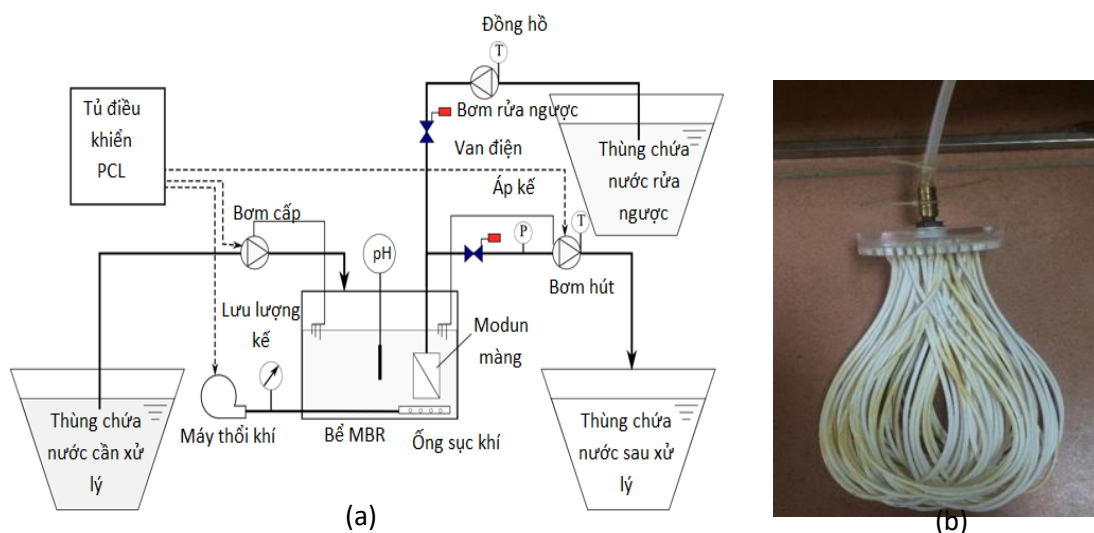
Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng hệ MBR để xử lý tổng photpho (T-P) trong nước thải chứa hóa chất BVTV dạng photpho hữu cơ của một cơ sở sản xuất, sang chiết thuốc diệt cỏ Glyphosate đã được tiền xử lý trước đó bằng một quá trình oxy hóa tiên tiến. Sự ảnh hưởng của chế độ sục khí/ngừng sục khí, thời gian lưu thủy lực, thời gian lưu bùn đến hiệu quả loại bỏ T-P được nghiên cứu, từ đó thiết lập chế độ làm việc tối ưu cho hệ MBR.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Hệ thí nghiệm MBR

Hình 1a là sơ đồ hệ thí nghiệm MBR công suất 2 - 4 L/h được sử dụng trong các thí nghiệm của nghiên cứu này. Hệ MBR gồm các bộ phận chính là bể aerotank, modul màng lọc và hệ bùn hoạt tính. Bể aerotank hình hộp chữ nhật, kích thước 30 cm (rộng) x 30 cm (dài) x 50 cm (cao) làm bằng vật liệu thủy tinh hữu cơ, thể tích hữu ích 36 L. Modul màng lọc là một bó màng sợi rỗng polyetylen dạng vi lọc (lỗ màng có đường kính 0,3 μm) của hãng Mishubishi, Nhật Bản (Hình 1b). Tổng diện tích bề mặt màng lên đến 0,5 m^2 chịu được áp lực lớn lên đến 10 -30 kpa.

Bùn hoạt tính lấy từ bể hiếu khí của trạm xử lý nước thải nhà máy bia Hà Nội (nồng độ MLSS = 2.000 ÷ 2.500 mg/l) được nuôi trong phòng thí nghiệm trong khoảng 6 tháng để có thể đạt được nồng độ MLSS trong khoảng 7.500 – 9.000 mg/l; hàng ngày bổ sung các chất dinh dưỡng cơ bản để nuôi vi sinh vật như trong Bảng 1 và hàm lượng glyphosate tăng dần theo thời gian để hệ VSV trong bùn hoạt tính thích nghi dần với sự có mặt của glyphosate. Theo Feng và cộng sự [9], để VSV trong bùn hoạt tính có thể thích nghi với nồng độ glyphosate 1.000 mg/l, cần thời gian 10 tuần để bổ sung dần dần glyphosate vào dung dịch nuôi VSV, do đó trong nghiên cứu này, chúng tôi bổ sung glyphosate theo quy tắc: trong tháng đầu tiên cho glyphosate với nồng độ 0,35 mg/l; tháng thứ 2 bổ sung với nồng độ 0,7 mg/l; tháng thứ 3 thì bổ sung nồng độ bằng 0,14 mg/l; từ tháng thứ tư thì bổ sung nồng độ 0,28 mg/l, khi đó hệ VSV trong bùn hoạt tính đã hoàn toàn thích nghi với sự có mặt của glyphosate nồng độ 0,28 mg/l có trong nước thải cần xử lý. Sau khi bùn hoạt tính ổn định nồng độ MLSS = 5.000 ÷ 10.900 mg/l, bắt đầu tiến hành các thí nghiệm. Bùn hoạt tính trong bể MBR ở các thí nghiệm chiếm thể tích khoảng 9L. Để cấp đủ oxy cho hệ VSV trong bùn hoạt tính, máy thổi khí được sử dụng, khí sục theo phương thẳng đứng từ dưới đáy bể lên, lưu lượng không khí thổi vào khoảng 5 ÷ 7 lít không khí/phút được khống chế ở mức nhất định đảm bảo duy trì DO trong bể ở mức 4 ÷ 5 mg/l. Ngoài việc cung cấp oxy cho hệ VSV, việc sục khí ngay phía dưới khu vực nhúng ngập modul màng (như trên Hình 1a) còn giúp làm rung lắc các sợi màng, làm cho các mảng bám trên màng dễ dàng bị bong ra, phân tán đều vào trong pha lỏng, hạn chế hiện tượng tắc màng.



Hình 1. Sơ đồ hệ thí nghiệm MBR (a) và hình ảnh modul màng vi lọc sợi rỗng sử dụng trong nghiên cứu

Bảng 1. Nồng độ các chất dinh dưỡng cơ bản để nuôi VSV trong bùn hoạt tính

STT	Tên hóa chất	Nồng độ (g/l)
1	Glucoso	0,85
2	NaHCO ₃	0,78
3	NH ₄ Cl	0,03
4	K ₂ HPO ₄	0,02
5	FeSO ₄	0,02
6	MgSO ₄	0,025
7	ZnSO ₄	0,19

Tại bể phản ứng sinh học, diễn ra quá trình các VSV hiếu khí phân hủy chất hữu cơ thành CO₂, H₂O và sinh khối mới. Modul màng được vận hành luân phiên với chu kỳ hút 8 phút và

tất 2 phút. Nước sạch sau đó được bơm qua môđun màng bằng máy bơm nhu động. Khi áp suất qua màng (TMP) cao hơn 35 kPa (gây ra tắc nghẽn màng nghiêm trọng), hai máy bơm sẽ tự động ngắt và bơm dung dịch rửa để rửa ngược màng. Phần sinh khối, VSV và bùn hoạt tính lưu lại trong bể MBR bởi màng lọc.

Bơm cấp và bơm hút, máy nén khí, cảm biến mức nước, lưu lượng, đầu đo pH, cảm biến nhiệt độ, đo oxy hòa tan (DO) được kết nối và điều khiển bởi PLC. Tại bể phản ứng sinh học, diễn ra quá trình các VSV hiếu khí phân hủy chất hữu cơ thành CO₂, H₂O và sinh khối mới. Môđun màng được vận hành luân phiên với chu kỳ hút 8 phút và tất 2 phút. Nước sạch sau đó được bơm qua môđun màng bằng máy bơm nhu động. Khi áp suất qua màng (TMP) cao hơn 35 kPa (gây ra tắc nghẽn màng nghiêm trọng), hai máy bơm sẽ tự động ngắt và bơm dung dịch rửa để rửa ngược màng. Phần sinh khối, VSV và bùn hoạt tính lưu lại trong bể MBR bởi màng lọc.

Bơm cấp và bơm hút, máy nén khí, cảm biến mức nước, lưu lượng, đầu đo pH, cảm biến nhiệt độ, đo oxy hòa tan (DO) được kết nối và điều khiển bởi PLC.

Trong các nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sục khí, thời gian lưu bùn và thời gian lưu thủy lực, ở mỗi chế độ làm việc, hệ MBR được chạy liên tục trong 10 ngày, mỗi ngày lấy mẫu nước đầu ra 1 lần ở cùng một thời điểm, đem đi phân tích thông số T-P và dựng đồ thị biến thiên nồng độ đầu ra và hiệu suất xử lý T-P theo thời gian.

2.2. Nguyên vật liệu, hoá chất

Nước thải sử dụng trong nghiên cứu là nước thải của một cơ sở sản xuất, sang chiết các hóa chất BTVT phot pho hữu cơ, trong đó có thuốc diệt cỏ Glyphosate. Nước thải được tiền xử lý bằng một quá trình fenton điện hóa để khoáng hóa phần lớn Glyphosate và các hóa chất BVTV [10]. Một vài thông số chính của nước thải được giới thiệu trong Bảng 2.

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu có độ tinh khiết cao: NaHCO₃ (Merck, 99,7%), CH₃COOH (Merck, 99,8%), Glucozo (Merck, 99,7%), K₂HPO₄ (Merck, 99%), NH₄Cl (Merck, 99,8%), MgCl₂.6H₂O (Merck, 99%), còn 96° (Sigma-Aldrich), FeSO₄.7H₂O (Merck, 99,5%), CaCl₂ (Merck, 98%), H₂SO₄ (Merck, 98%), axit ascorbic (Sigma-Aldrich, 99%), dung dịch chuẩn gốc phosphate 1000 mg/l (Merck), HCl 37% (Merck).

Bảng 2. Đặc điểm của nước thải thô của công ty TNHH Việt Thắng (Bắc Giang) và nước thải đã được tiền xử lý bằng một quá trình fenton điện hóa

Thông số	Đơn vị	Nước thải thô	Nước thải sau tiền xử lý bằng fenton điện hóa	QCVN 40:2011/BTNMT	
				Cột A	Cột B
pH		7,5	7,4 ± 0,8	6 - 9	5,5 - 9
COD	mg/l	2875,1	801,3	75	150
T-P	mg/l	22,7	9,23	4	6
Glyphosate	mg/l	20,33	2,75	-	-

2.3. Phương pháp phân tích

Hàm lượng P tổng được xác định theo TCVN 6202: 2008 (Chất lượng nước – Xác định phot pho – Phương pháp đo phổ dùng amoni molipdat).

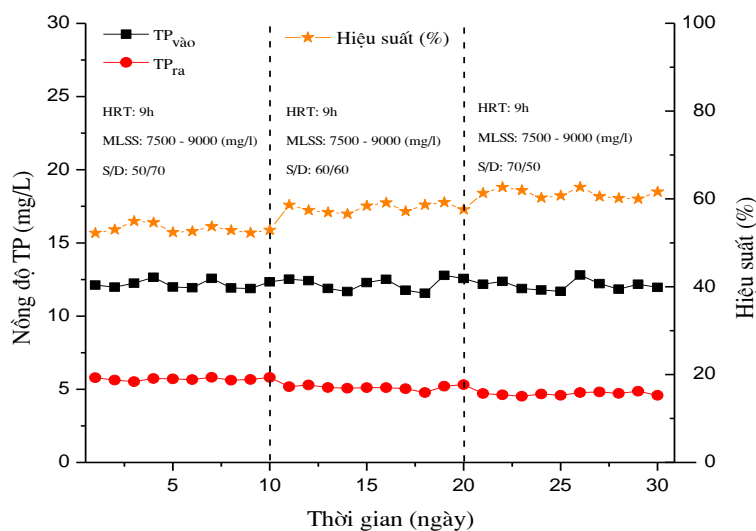
MLSS: Được xác định bằng phương pháp trọng lượng theo TCVN 6625:2000 (Chất lượng nước – Xác định chất rắn lơ lửng bằng cách lọc qua cái lọc sợi thủy tinh).

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sục khí

Như phân tích ở trên, đối với hệ sinh học – màng hiếu khí, ngoài việc cung cấp oxy cho hệ VSV, việc sục khí ngay phía dưới khu vực nhúng ngập modun màng còn giúp làm rung lắc các sợi màng, làm cho các mảng bám trên màng dễ dàng bị bong ra, phân tán đều vào trong pha lỏng, hạn chế hiện tượng tắc màng. Tuy nhiên, trên thực tế, việc sục khí có thể tiêu tốn đến 60% ÷ 70%

tổng năng lượng sử dụng của toàn bộ hệ thống xử lý nước hay nước thải [11]. Do đó, cần tiến hành sục khí luân phiên (chu trình S/D lặp đi lặp lại) để tiết kiệm năng lượng và tăng cường quá trình xử lý T-P. Để nghiên cứu ảnh hưởng của chế độ sục khí đến hiệu quả xử lý photpho tổng, 3 chế độ sục khí/ngừng sục khí (phút/phút) khác nhau được lựa chọn để thí nghiệm là 50 phút/70 phút; 60 phút/60 phút; 70 phút/50 phút. Các mẫu nước trước xử lý và sau xử lý với chu kỳ lấy mẫu 24 h/lần được mang đi phân tích T-P. Hiệu suất xử lý T-P ở các chế độ làm việc khác nhau được trình bày trên đồ thị Hình 2.



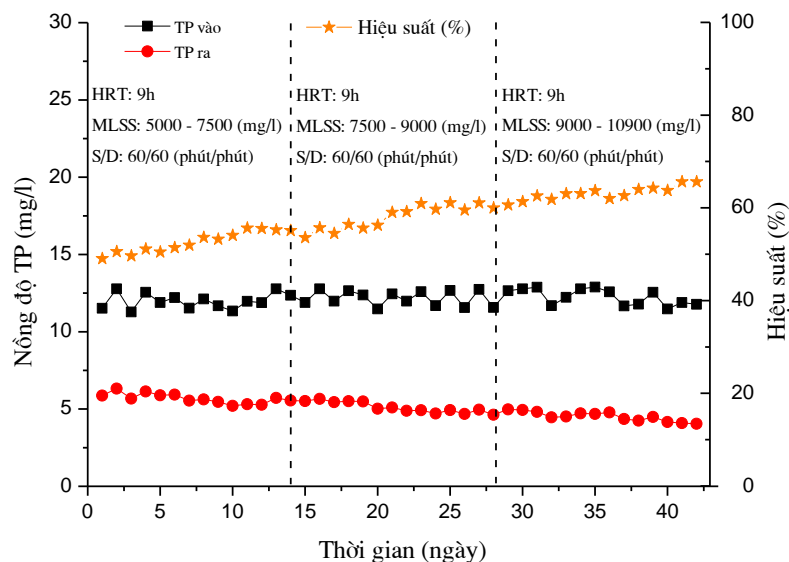
Hình 2. Ảnh hưởng của chế độ sục khí /ngừng sục khí lên hiệu quả xử lý T-P

Có thể thấy rằng khả năng xử lý T-P ở cả ba chế độ S/D đều ở mức trung bình, từ 53,16% đến 61,2%, nguyên nhân có thể là do thời gian ngừng sục khí trong một chu trình lên đến 70 phút vẫn chưa đủ để giải phóng photphat sau khi khử nitơ và có thể cần một thời gian dài hơn không sục khí để tăng cường giải phóng photphat. Ngoài ra, trong bể MBR của nghiên cứu này không bố trí hệ thống khuấy cơ học nên trong giai đoạn ngừng sục khí, sinh khối không hoàn toàn được duy trì ở trạng thái lơ lửng.

Mặt khác, theo Randall và cộng sự [12], tỷ lệ TCOD:TP là yếu tố quan trọng để quyết định loài VSV bằng cách phân bổ thức ăn và tổng lượng photpho của nước thải đầu ra có thể đạt ngưỡng dưới 1,0 mg/l ở tỷ lệ hơn 40:1. Tuy nhiên, trên thực tế, trong nghiên cứu của Lim và cộng sự [13], ngay cả ở tỷ lệ TCOD:TP là 62:1, hiệu quả loại bỏ photpho cũng rất thấp, chỉ đạt khoảng 31,4% đến 38,2% khi S/D thay đổi từ 60/60 phút đến 50/70 phút. Trong nghiên cứu này, tỷ lệ TCOD:TP trong các thí nghiệm khoảng 100:1, nên có thể vì thế mà hiệu suất loại bỏ T-P đạt được cao hơn, ở mức 53,16%÷ 61,2% như quan sát thấy ở trên. Cũng theo Lim và cộng sự, việc sử dụng chỉ một bể bùn hoạt tính cho cả 2 chế độ hiếu khí và yếm khí sẽ dẫn đến nồng độ DO trong quá trình sục khí là cao và các chất hữu cơ trong nước thải đầu vào bị tiêu thụ để tổng hợp tế bào và khử nitơ, do đó khả năng xử lý T-P tăng lên, cần thiết phải thêm một bể kỵ khí tách riêng khỏi bể MBR. Có lẽ vì lý do này mà nhóm của Ujang sử dụng thêm một bể kỵ khí độc lập với bể MBR đã cho hiệu suất loại bỏ P tổng cao hơn, khoảng 71,8%÷ 78,3% [14]. Vì vậy, để tăng hiệu quả xử lý T-P, cần tăng thời gian sục khí và giảm thời gian ngừng sục trong một chu kỳ. Tuy nhiên, khi tăng thời gian sục khí quá nhiều sẽ tiêu tốn năng lượng, nên hiệu quả kinh tế không cao. Quan sát kết quả trên đồ thị Hình 2 thấy rằng giữa hai chế độ S/D 60/60 phút và 70/50 phút, hiệu quả chênh nhau không nhiều, do đó trong các thí nghiệm sau, chế độ S/D 60/60 phút được lựa chọn.

3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu bùn

Trong các hệ thống bùn hoạt tính nói chung, MBR nói riêng, thời gian lưu bùn là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm: Thời gian lưu bùn thấp sẽ không đảm bảo có đủ sinh khối để xử lý hàm lượng các chất ô nhiễm đi vào, do đó hệ MBR thường được vận hành với SRT dài để giảm lượng bùn thải phát sinh kèm theo đó là hiệu quả về mặt kinh tế, giảm chi phí xử lý. Ngoài ra, do nồng độ bùn trong bể cao sẽ làm giảm khả năng nổi của bùn, tăng hiệu quả xử lý bùn hoạt tính. Tuy nhiên, nếu thời gian lưu bùn quá dài tốc độ truyền oxy trong trong các bông cặn của bùn hoạt tính sẽ giảm, quá trình hô hấp của các VSV trong pha hiếu khí sẽ bị hạn chế hơn ở điều kiện SRT trung bình [15]. Do đó, cần phải lựa chọn thời gian lưu bùn phù hợp để đảm bảo quá trình xử lý nước thải đạt hiệu quả. Trong loạt thí nghiệm này, 3 chế độ hoạt động ở các thời gian lưu bùn khác nhau của hệ MBR được nghiên cứu là: 1 – 14 ngày (tương ứng nồng độ MLSS trong khoảng 5.800 – 7.500 mg/l); 15 – 28 ngày (tương ứng nồng độ MLSS trong khoảng 7.500 – 9.000 mg/l); 29 – 42 ngày (tương ứng nồng độ MLSS trong khoảng 9.000 – 10.900 mg/l).



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian lưu bùn lên khả năng xử lý T-P

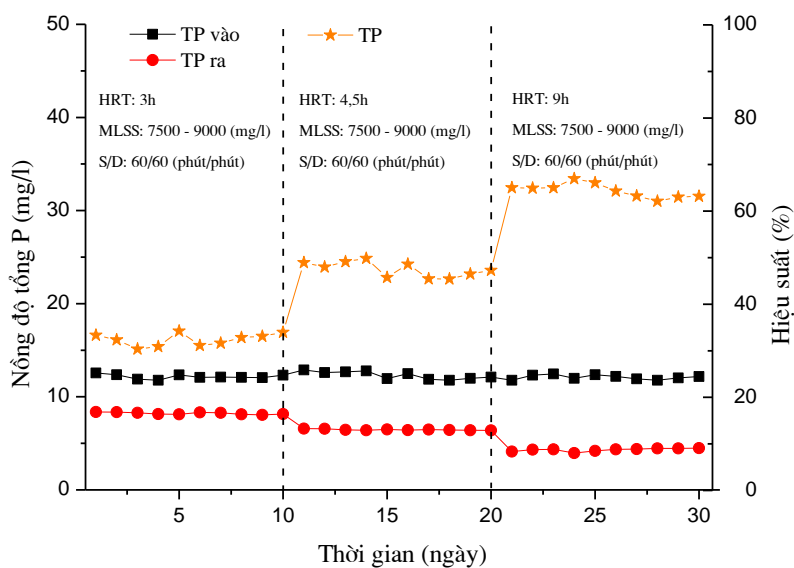
Từ kết quả trên đồ thị Hình 3 có thể thấy rằng khả năng xử lý TP ở các chế độ SRT1 = 1 ÷ 14 ngày, SRT2 = 15 ÷ 28 ngày, SRT3 = 29 ÷ 42 ngày lần lượt 52,61%; 58,05%; 63,18%, nghĩa là hiệu suất xử lý T-P tăng khi tăng thời gian lưu bùn. Kết quả này có thể được giải thích như sau: khi thời gian lưu bùn tăng, dẫn đến bùn tích tụ nhiều trong hệ thống, mà các VSV tích lũy phốt pho (PAO) chiếm ưu thế có tốc độ phân hủy thấp nhưng lại có khả năng hấp thụ T-P lớn hơn nhiều so với các nhóm VSV thông thường, nên số lượng vi khuẩn PAO sẽ chiếm đa số dẫn đến hàm lượng phốt pho trong bùn tăng lên, làm cho hiệu suất xử lý T-P tăng lên [16].

Kết quả này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của Isma và cộng sự [17] khi nghiên cứu ảnh hưởng của SRT đến khả năng xử lý tổng phốt pho trong nước thải tổng hợp có COD và T-P ban đầu trong khoảng 1200 ÷ 1400 mg/l và 9 ÷ 12 mg/l bằng một hệ thống MBR, màng sợi rỗng polypropylen kích thước 0,2 μm , diện tích làm việc 8 m² được sử dụng: khi tăng SRT từ 4 ngày lên 15 ngày và lên 30 ngày, hiệu suất loại bỏ T-P tăng từ 68% lên 79% và lên 81%, trong đó sự chênh lệch hiệu suất xử lý T-P giữa SRT 4 ngày và SRT 15 ngày lớn hơn nhiều so với sự chênh lệch hiệu suất giữa 15 ngày và 30 ngày. Nghiên cứu của Ahmed và cộng sự cũng chỉ ra rằng khi SRT tăng từ 20 đến 60 ngày, khả năng xử lý T-P trong nước thải tổng hợp (có giá trị COD và nồng độ T-P ban đầu 306 ± 10,2 mg/l mg/l, 5,7 ± 0,5 mg/l) bằng hệ MBR sử dụng màng tấm

phẳng UF (kích cỡ 0,25 μm , diện tích 0,1 m^2) cũng tăng từ 33,9% đến 47% [18]. Mặt khác, trong các thí nghiệm của nghiên cứu này không thử nghiệm ở các SRT lớn hơn, nhưng theo nhóm nghiên cứu của Han [19], Ersu [20], khi SRT quá dài, trên 50 ngày thì việc tăng SRT không làm tăng hiệu quả xử lý T-P mà ngược lại, khả năng xử lý T-P giảm dần bởi theo các tác giả này có thể ở SRT quá cao sẽ diễn ra quá trình phân giải tế bào của các VSV PAO. Vì vậy, muốn đạt được hiệu quả xử lý T-P cao, cần tăng thời gian lưu bùn nhưng không nên vượt quá 50 ngày. Tuy nhiên, xét về khía cạnh bít tắc màng, Van den Broeck và cộng sự cho rằng SRT cao sẽ làm tăng khả năng bít tắc màng và lựa chọn SRT dưới 30 ngày [21]. Do đó, để đảm bảo SRT không quá ngắn và quá dài chế độ SRT2 từ 15 ÷ 28 ngày tương ứng với MLSS ở mức 7.500 ÷ 9.000 mg/l được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu thủy lực

Bên cạnh chế độ sục khí và thời gian lưu bùn, thời gian lưu thủy lực cũng là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý nước thải của hệ MBR: Nếu thời gian lưu thấp sẽ không kịp để VSV hấp thụ và chuyển hóa các chất hữu cơ, còn nếu HRT quá dài sẽ làm tăng chi phí xử lý. Để đánh giá ảnh hưởng của HRT lên hiệu quả xử lý của hệ MBR các thí nghiệm đã được tiến hành và đánh giá trên 3 chế độ HRT khác nhau 9h; 4,5h và 3h (bằng cách thay đổi lưu lượng đầu vào lần lượt tại 3 chế độ là 96 l/ngày, 192 l/ngày, 288 l/ngày). Chu kỳ lấy mẫu 24 h/lần được mang đi phân tích T-P.



Hình 4. Ảnh hưởng của HRT lên khả năng xử lý T-P

Từ kết quả trên đồ thị Hình 4 cho thấy hiệu quả xử lý T-P tăng khi HRT tăng (đồng nghĩa việc giảm tải lượng đối với T-P). Cụ thể như sau: tại chế độ 1 với HRT = 3h thì hiệu suất thu được trung bình 32,39% và nồng độ T-P sau xử lý là 8,22 mg/l . Tại chế độ 2 với HRT = 4,5h, hiệu suất xử lý đạt 47,49% và nồng độ đầu ra sau xử lý trung bình là 6,46 mg/l . Tại chế độ 3 với HRT = 9h, hiệu suất xử lý đạt 64,40% và nồng độ sau xử lý trung bình là 4,31 mg/l . Kết quả này là hợp lý vì trong cả 3 chế độ, MLSS không thay đổi, tức mật độ VSV trong bùn hoạt tính là không đổi, nồng độ chất ô nhiễm không thay đổi, do đó khi tăng thời gian lưu, các chất ô nhiễm được tiếp xúc với các VSV lâu hơn, lượng chất ô nhiễm bị phân hủy bởi VSV sẽ tăng lên. Vì vậy, thời gian lưu thủy lực 9h cho hiệu suất xử lý T-P cao nhất. Khi đó, nồng độ T-P đầu ra khoảng 3,24 mg/l , đạt tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 40:2011/BTNMT cột A.

4. Kết luận

Nghiên cứu này đã chỉ ra rằng chế độ sục khí/ngừng sục, thời gian lưu bùn và thời gian lưu thủy lực là các yếu tố có sự ảnh hưởng mạnh mẽ đến hiệu quả làm việc của một hệ sinh học - màng trong việc loại bỏ tổng phốt pho từ nước thải sang chiết hóa chất BVTV. Cụ thể, hiệu quả xử lý T-P sẽ tăng chậm khi tăng thời gian sục khí và giảm thời gian ngừng sục trong một chu trình; đồng thời tăng thời gian lưu bùn. Tuy nhiên, một trong những vấn đề hay gặp phải đối với một hệ MBR là hiện tượng bít tắc màng, dẫn đến giảm hiệu suất và giảm tuổi thọ của màng lọc, sẽ được giảm thiểu nếu hệ được vận hành với thời gian lưu bùn không quá 30 ngày. Bên cạnh đó, việc tăng thời gian lưu thủy lực sẽ làm tăng nhanh hiệu quả xử lý T-P. Trong nghiên cứu này, khi vận hành hệ MBR ở điều kiện tối ưu: thời gian sục khí/ngừng sục khí 70 phút/50 phút, SRT 28 ngày và HRT 9h, hiệu quả xử lý T-P đạt khoảng 64,4%, khi đó, nồng độ T-P ở nước đầu ra khoảng 3,24 mg/l, đạt tiêu chuẩn xả thải cột A theo QCVN 40:2011/BTNMT. Để tăng hiệu suất xử lý T-P lên cao hơn nữa, cần thiết phải bố trí một bể kỵ khí độc lập với bể MBR. Kết quả nghiên cứu này đã mở ra khả năng ứng dụng công nghệ MBR để xử lý thứ cấp T-P trong nước ô nhiễm các hóa chất BVTV trong thực tế (đã được tiền xử lý bằng một quá trình AOP).

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] World Bank Group, *Vietnam Development Report 2016: Transforming Vietnamese Agriculture: Gaining More from Less*, Hong Duc Publishing House, 2016.
- [2] Pesticide Action Network Asia Pacific, *Communities in Peril: Global Report on Health Impacts of Pesticide Use in Agriculture*, Red Leaf Printing Press, Manila, Philippines, 2010.
- [3] F. M. Malhat, N. M. Loutfy, S. S. Greish, and M. T. Ahmed, "A Review of Environmental Contamination by Organochlorine and Organophosphorus Pesticides in Egypt," *Journal of Toxicology and Risk Assessment*, vol. 4, no. 1, pp. 1- 17, 2018.
- [4] J. Hoigne, "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters," *Water Science and Technology*, vol. 35, no. 4, pp. 1-8, 1997.
- [5] J. Lobos, C. Wisniewski, M. Heran, and A. Grasmick, "Membrane bioreactor performances: comparison between continuous and sequencing systems," *Desalination*, vol. 199, pp. 319 - 321, 2006.
- [6] J. Wei and Y. Song, "Combination of Fenton oxidation and sequencing batch membrane bioreactor for treatment of dry-spun acrylic fiber wastewater," *Environmental Earth Sciences*, vol. 73, pp. 4911–4921, 2015.
- [7] F. Feng, Z. Xu, X. Li, W. You, and Y. Zhen, "Advanced treatment of dyeing wastewater towards reuse by the combined Fenton oxidation and membrane bioreactor process," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 22, no. 11, pp. 1657 – 1665, 2010.
- [8] P. T. Minimol and P. A. Soloman, "Integrated Electro – Fenton and Membrane Bioreactor System for Matured Landfill Leachate Treatment," *Journal of Hazardous Toxic and Radioactive Waste*, vol. 25, no. 1, pp. 1 – 7, 2021.
- [9] D. Feng, L. Malleret, G. Chiavassa, O. Boutin, and A. Soric, "Biodegradation capabilities of acclimated activated sludge towards glyphosate: Experimental study and kinetic modeling," *Biochemical Engineering Journal*, vol. 161, 2020, Art. no. 107643.
- [10] T. S. Le, T. D. Luu, T. L. Doan, and M. H. Tran, "Study of some parameters responsible for glyphosate herbicide mineralization by electro-fenton process," *Vietnam Journal of Science and Technology*, vol. 55, no. 4C, pp. 238- 244, 2017
- [11] L. Rieger, I. Takács, and H. Siegrist, "Improving Nutrient Removal While Reducing Energy Use at Three Swiss WWTPs Using Advanced Control," *Water Environment Research*, vol. 84, no. 2, pp. 170 - 188, 2012.
- [12] C. W. Randall, J. L. Barnard, and H. D. Stensel, *Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal*, Technomic Publishing Co. Inc., 1985, pp. 103 - 105.
- [13] B. S. Lim, B. C. Choi, S. W. Yu, and C. G. Lee, "Effects of operational parameters on aeration on/off time in an intermittent aeration membrane bioreactor," *Desalination*, vol. 202, pp. 77 - 82, 2007.

- [14] Z. Ujang, M. R. Salim, and S. L. Khor, "The effect of aeration and non-aeration time on simultaneous organic, nitrogen and phosphorus removal using an intermittent aeration membrane bioreactor," *Water Science and Technology*, vol. 46, no. 9, pp. 193 - 200, 2002.
- [15] J. Curko, M. Matos̃ić, H. K. Jakopovic, and I. Mijatovic, "Nitrogen removal in submerged MBR with intermittent aeration," *Desalination and Water Treatment*, vol. 24, pp. 7 - 19, 2010.
- [16] D. S. Lee, C. O. Jeon, and J. M. Park, "Biological nitrogen removal with enhanced phosphate uptake in a sequencing batch reactor using single sludge system," *Water Research.*, vol. 35, pp. 3968 - 3976, 2001.
- [17] M. I. Aida Isma, A. Idris, R. Omar, and A. R. P. Razreena, "Effects of SRT and HRT on Treatment Performance of MBR and Membrane Fouling," *International Journal of Environmental and Ecological Engineering*, vol. 8, pp. 488 - 492, 2014.
- [18] Z. Ahmed, J. Cho, B. R. Lim, K. G. Song, and K. H. Ahn, "Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor," *Journal of Membrane Science*, vol. 287, pp. 211 - 218, 2007.
- [19] S. S. Han, T. H. Bae, G. G. Jang, and T. M. Tak, "Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system," *Process Biochemistry*, vol. 40, pp. 2393 - 2400, 2005.
- [20] C. B. Ersu, S. K. Ong, E. Arslankaya, and Y. W. Lee, "Impact of solids residence time on biological nutrient removal performance of membrane bioreactor," *Water Research*, vol. 44, pp. 3192 - 3202, 2010.
- [21] R. V. Broeck, J. V. Dierdonck, P. Nijskens, C. Dotremont, P. Krzeminski, V. D. Graaf, J. B. V. Lier, V. Impe, and I. Y. Smets, "The influence of solids retention time on activated sludge bioflocculation and membrane fouling in a membrane bioreactor (MBR)," *Journal of Membrane Science*, vol. 401, pp. 48 - 55, 2012.