

DOI:10.22144/ctu.jvn.2023.129

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ ĐẾN HIỆU SUẤT XỬ LÝ YẾM KHÍ NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN

Nguyễn Võ Châu Ngân^{1*}, Phan Thanh Thuận¹ và Châu Bảo Trung²

¹Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

²Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh Kiên Giang

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Võ Châu Ngân (email: nvcngan@ctu.edu.vn)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 23/10/2022

Ngày nhận bài sửa: 08/04/2023

Ngày duyệt đăng: 24/04/2023

Title:

Effecting of temperature to anaerobic treatment efficiency of sea food processing wastewater

Từ khóa:

Nhiệt độ mẻ ủ, nước thải chế biến thủy sản, ủ yếm khí theo mẻ

Keywords:

Anaerobic temperature, batch anaerobic digestion, seafood processing wastewater

ABSTRACT

The research is aimed to investigate the optimal temperature for the anaerobic treatment of seafood processing wastewater. There are 21 L anaerobic units with 3 temperature levels of 30 °C, 35 °C and 40 °C randomly arranged in laboratory conditions. After 15 days of fermented, the results showed high treatment efficiencies of all treatments: TSS of 87.6 - 89.7%, BOD₅ of 61.5 - 69.0%, COD of 70.7 - 83.4%, TP of 73.0 - 75.0%, total Coliforms of 97.4 - 98.8%. The average biogas yield within 30 fermented days reached 10.1 to 11.0 L/kg COD, but no significant difference between treatments. From day 22, the CH₄ composition reached ~ 45%, which can be used for cooking. The highest treatment efficiencies of NT 35 °C were recorded at the parameters of BOD₅, COD, and TP; while the other parameters belong to NT 40 °C.

TÓM TẮT

Nghiên cứu nhằm khảo sát mức nhiệt độ phù hợp để xử lý yếm khí nước thải chế biến thủy sản. Ba nghiệm thức ủ yếm khí bằng bình ủ tự chế 21 L ở ba mức nhiệt độ 30 °C, 35 °C và 40 °C được bố trí trong điều kiện phòng thí nghiệm. Sau 15 ngày ủ, các nghiệm thức có hiệu suất xử lý khá cao ở các thông số theo dõi: TSS từ 87,6 đến 89,7%, BOD₅ từ 61,7 đến 69,0%, COD từ 70,7 đến 83,4%, TP từ 73,0 đến 75,0%, tổng Coliform từ 97,4 đến 98,8%. Năng suất sinh biogas trung bình trong 30 ngày ủ đạt từ 10,1 đến 11,0 L/kg COD và không ghi nhận khác biệt có ý nghĩa giữa các nghiệm thức. Từ ngày thứ 30, vì khí thành phần CH₄ đã chiếm ~ 45% nên biogas có thể khai thác cho đun nấu. Kết quả cho thấy hiệu suất xử lý của nghiệm thức NT 35 °C đạt cao nhất đối với các thông số BOD₅, COD và TP, các thông số còn lại thuộc về NT 40 °C. Như vậy, ở nhiệt độ cao hơn, hiệu suất xử lý nước thải có chiều hướng cao hơn.

1. GIỚI THIỆU

Nhóm ngành nuôi trồng, đánh bắt và chế biến thủy sản (CBTS) đem lại nguồn lợi lớn cho sự phát triển kinh tế của đất nước. Hiện tại, thủy sản nước ta nằm trong nhóm các quốc gia có giá trị xuất khẩu hàng đầu thế giới. Tổng Cục Thủy sản (2018) ước

tính giá trị xuất khẩu thủy sản 5 tháng đầu năm 2018 đạt 3,1 tỷ USD, tăng 11,1% so với cùng kỳ năm 2017. Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) là vùng có thế mạnh về chế biến và xuất khẩu thủy sản, tạo nhiều cơ hội việc làm cho người dân đồng thời thúc đẩy phát triển kinh tế của cả vùng.

Bên cạnh những lợi ích kinh tế thì sự phát triển của ngành CBTS cũng gây ra các vấn nạn ô nhiễm môi trường. Trong các nguồn thải từ dây chuyền CBTS, nước thải là nguồn gây ô nhiễm nghiêm trọng nhất. Chế biến 1 tấn thủy sản tạo ra 4 - 6 m³ nước thải có nồng độ ô nhiễm cao: pH từ 5,5 đến 9,0, SS từ 50 đến 194 mg/L, COD từ 694 đến 2070 mg/L, BOD₅ từ 391 đến 1539 mg/L, tổng N từ 30 đến 100 mg/L, tổng P từ 3 đến 50 mg/L, dầu mỡ từ 2,4 - 100 mg/L (Đồng và ctv., 2011). Thậm chí chất hữu cơ trong nước CBTS có nồng độ BOD₅ từ 1200 đến 6000 mg/L, COD từ 3000 đến 10000 mg/L, TSS từ 2000 đến 3000 mg/L (Chowdhury et al., 2010). Loại nước thải này có thể phân hủy sinh học tốt thể hiện qua tỉ lệ BOD₅/COD từ 0,6 đến 0,9 (Triết và ctv., 2008).

Trong thực tế, hầu hết các hệ thống xử lý nước thải ở các doanh nghiệp CBTS sử dụng bể bùn hoạt tính. Tuy nhiên, việc sử dụng bể bùn hoạt tính tốn nhiều diện tích, tiêu tốn năng lượng cho các hệ thống xử lý và vấn đề bùn khó lắng khi vận hành (Việt và Ngân, 2015). Công nghệ lên men yếm khí có lợi thế là xử lý nước thải có hàm lượng hữu cơ cao, sản sinh bùn ít hơn và có thể thu được khí sinh học (biogas) (Việt và Ngân, 2014).

Xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học yếm khí mang lại lợi ích kinh tế và môi trường. Trong quá trình phân hủy yếm khí, nhiệt độ là một yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ tăng trưởng và quá trình trao đổi chất của vi khuẩn. Yu và Fang (2002) cho rằng quá trình phân hủy sinh học trong điều kiện yếm khí nằm trong dãy nhiệt độ rộng từ 0 đến 97°C. Hai biên độ nhiệt sau đây được chú ý để kiểm soát một mẻ ủ yếm khí: ưa ấm 20 - 45°C và ưa nhiệt 50 - 65°C (Monnet, 2003). Sự biến đổi của nhiệt độ trong ngày và giữa các mùa cũng ảnh hưởng đến tốc độ sinh khí. Nhiệt độ vận hành của công trình xử lý yếm khí có thể biến thiên theo thành phần nguyên liệu nạp, loại công trình ủ. Ngưỡng ưa nhiệt giúp giảm thời gian tồn lưu, tăng tải lượng nạp và tăng lượng khí sinh ra, tuy nhiên, khi đó cần năng lượng để cung cấp nhiệt cho công trình ủ (Việt và Ngân, 2014).

Nghiên cứu được thực hiện nhằm khảo sát quá trình chuyển hóa chất hữu cơ thông qua hệ vi sinh vật (VSV) yếm khí ở các ngưỡng nhiệt độ khác nhau, góp phần nâng cao hiệu quả xử lý yếm khí nước thải CBTS; đồng thời đánh giá khả năng sinh khí biogas từ quá trình xử lý, tận dụng biogas cho các mục tiêu khai thác năng lượng, trong đó có gia nhiệt cho nước thải.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng, địa điểm, thời gian thực hiện

Nước thải thí nghiệm: được thu thập tại hồ thu sau công đoạn lắng của một công ty CBTS trong khu công nghiệp Cảng cá Tắc Cậu, tỉnh Kiên Giang. Nước thải được thu thập tuân theo quy định của TCVN 5999:1995; quá trình vận chuyển mẫu nước về phòng thí nghiệm phân tích tuân theo TCVN 6663-3:2016.

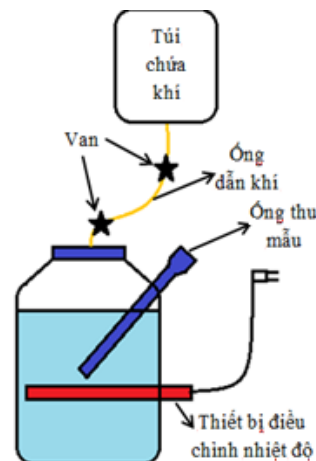
Các thí nghiệm xử lý yếm khí theo mẻ nước thải CBTS được tiến hành tại khu thực nghiệm của PTN Biogas - Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên - Trường Đại học Cần Thơ.

Nghiên cứu được thực hiện từ tháng 01/2019 đến tháng 4/2019.

2.2. Bố trí thí nghiệm

2.2.1. Thiết bị thí nghiệm

Thí nghiệm ủ yếm khí ở quy mô phòng được bố trí bằng các bình nhựa thể tích 21 L để đánh giá hiệu suất xử lý và khả năng sinh biogas của nước thải CBTS. Trong thí nghiệm này, nước thải CBTS được nạp vào bình ủ với thể tích 15 L, nạp thêm 0,7 L nước thải từ hầm ủ biogas đang hoạt động (dung dịch môi). Phần mặt thoáng còn lại phía trên bình ủ (5,3 L) để chứa lượng khí sinh ra và tạo không gian trống giúp cho nước thải không bị áp suất đẩy lên ống dẫn đưa vào túi chứa khí (Hình 1).



Hình 1. Mô hình bình ủ yếm khí theo mẻ 21 L

Để đánh giá hiệu suất xử lý của mẻ ủ ở ba mức nhiệt độ khác nhau, trên thân bình ủ lắp thiết bị điều chỉnh nhiệt độ nước. Thiết bị sử dụng để điều chỉnh nhiệt độ là thanh sưởi bể thủy sinh RS408-D có công suất 200 W, chiều dài 33 cm, đường kính 3 cm, xuất xứ Trung Quốc. Ở thời điểm thí nghiệm, thị trường không có thanh sưởi để nâng nhiệt độ nước thải lên

cao hơn, do đó thí nghiệm chỉ tiến hành ở ba nhóm giá trị nhiệt độ thuộc ngưỡng ưa ấm: 28,8 - 30,4°C (NT 30°C), 33,2 - 34,9°C (NT 35°C), 38,9 - 41,0°C (NT 40°C). Mỗi thí nghiệm bố trí 4 bình lặp lại, trong đó 3 bình để đo thể tích và thành phần khí, 1 bình để thu mẫu nước phân tích.

Trên thân bình ủ bố trí ống đo thông số môi trường và ống dẫn khí được nối với túi chứa khí. Tất cả các mối nối của hệ thống đều được dán kín bằng keo silicon đảm bảo kín nước và kín khí. Sau khi bố trí thí nghiệm, tất cả bình ủ được bao phủ túi nilon đen bên ngoài tránh sự phát triển của tảo.

Mỗi ngày sau khi đo đạc các thông số vận hành (nhiệt độ, pH), lắc nhẹ các bình thí nghiệm nhằm khuấy đảo nước thải bên trong bình ủ. Việc khuấy đảo giúp VSV tiếp xúc đều với nước thải, hạn chế sự phân tầng và lắng cặn trong bình, giúp quá trình phân hủy diễn ra hiệu quả hơn.

2.2.2. Các chỉ tiêu theo dõi

Các thông số vận hành của bình ủ gồm pH, nhiệt độ được ghi nhận trực tiếp qua ống đo liên tục trong 15 ngày đầu của thí nghiệm để đánh giá mức độ ổn định của mẻ ủ (Hình 2).



Hình 2. Đo đạc các thông số vận hành mẻ ủ

Định kỳ thu mẫu nước phân tích các thông số TSS, BOD₅, COD, TKN, TP, tổng Coliform để đánh giá hiệu quả xử lý của thí nghiệm. Trong đó, mẫu nước đầu vào được lấy ngay thời điểm nạp nước thải vào mẻ ủ (ngày 0), mẫu nước đầu ra lấy ở ngày thứ 8, 15 và 30 kể từ ngày bắt đầu thí nghiệm. Các mẫu nước từ ba bình ủ của cùng một thí nghiệm sẽ được trộn với nhau tạo thành một mẫu gộp để phân tích. Các mẫu nước được phân tích tại Trung tâm Quan trắc Tài nguyên và Môi trường thành phố Cần Thơ. Phương pháp phân tích các thông số ô nhiễm của mẫu nước được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Các phương pháp phân tích mẫu nước

Thông số	Phương pháp phân tích
pH	Đo trực tiếp bằng máy đo Hanna 9812-5 (TCVN 6492:2011)
TSS	Phương pháp sấy (TCVN 6053:1995)
BOD ₅	Phương pháp chuẩn (TCVN 6001-2:2008)
COD	Phương pháp Dichromate (TCVN 6491:1999)
TKN	Phương pháp Kjeldahl (TCVN 6498:1999)
TP	Phương pháp trắc quang UV-VIS (TCVN 6202:2008)
Tổng Coliform	Phương pháp MPN (TCVN 6187-2:1996)

Lượng khí sinh ra từ mỗi bình ủ thông qua ống dẫn khí được thu và trữ trong túi nhôm chứa khí. Khí thu từ từng thí nghiệm được đo đạc tại Phòng thí nghiệm Biogas - Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ ở ngày thứ 8, 15 và 30 kể từ ngày bắt đầu thí nghiệm. Tổng thể tích khí được đo trực tiếp bằng đồng hồ đo thể tích khí TG3 (hãng Ritter - Đức), ngưỡng đo 6 - 360 L/giờ, kết quả đo thể hiện trên đồng hồ 8 chữ số, độ chính xác ± 0,5%. Thành phần khí sinh ra đo trực tiếp bằng máy GA5000 (hãng QED - Hoa Kỳ) có thể xác định các loại khí thành phần với độ chính xác ± 0,5% cho CH₄ và CO₂, ± 1% cho O₂ và ± 5% cho H₂S; vận tốc dòng khí bơm 550 mL/phút (Hình 3).



Hình 3. Đo đạc thể tích và thành phần khí

Để tiến hành đo khí, sử dụng máy bơm hút khí từ túi nhôm sang đồng hồ TG3 và thiết bị GA5000. Do yêu cầu tối thiểu cần có trên 1,5 L khí để đảm bảo tính chính xác của thiết bị, lượng khí sinh ra từ các bình ủ không thể đo đạc hàng ngày mà chỉ thu thập và đo đạc ở các ngày thứ 8, thứ 15 và thứ 30 của thí nghiệm.

2.3. Phương pháp xử lý số liệu

Kết quả phân tích mẫu nước thải định kỳ ở các ngày 8, 15 và 30 sẽ được so sánh với kết quả phân tích mẫu nước đầu vào để đánh giá hiệu suất xử lý của mẻ ủ theo thời gian. Đồng thời kết quả phân tích mẫu nước sau quá trình ủ sẽ được so sánh với QCVN 11-MT:2015/BTNMT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải chế biến thủy sản (cột B). Nghiên cứu chọn cột B mà không so sánh với cột A là do xử lý yếm khí chỉ là một công đoạn trong quy trình xử lý nước thải ở một nhà máy CBTS; còn một số công đoạn khác sẽ tiếp tục xử lý đảm bảo nước thải đạt yêu cầu đưa ra môi trường.

Kết quả đo đặc thể tích khí sinh ra và thành phần khí của các nghiệm thức được so sánh thông qua phân tích phương sai một yếu tố Anova để đánh giá sự khác biệt giữa các nghiệm thức ủ yếm khí ở các ngưỡng nhiệt độ khác nhau.

Năng suất sinh khí được tính toán dựa trên thể tích biogas thu được và lượng COD bị loại bỏ. Công thức tính năng suất sinh khí như sau:

$$Y = \frac{V}{COD_{\text{vào}} - COD_{\text{ra}}}$$

Với Y: năng suất sinh khí (L/g COD)

V: tổng thể tích khí thu được (L)

COD_{vào}: nồng độ COD đầu vào (mg/L)

COD_{ra}: nồng độ COD đầu ra (mg/L)

Thể tích khí CH₄ được tính toán dựa trên thể tích biogas thu được và tỷ lệ của khí thành phần CH₄ ghi nhận được. Công thức tính thể tích CH₄ như sau:

$$V_{\text{CH}_4} = V \times \%CH_4$$

Với V_{CH₄}: thể tích khí CH₄ (L)

V: tổng thể tích khí thu được (L)

%CH₄: tỷ lệ thành phần CH₄ trong biogas

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thông số kiểm soát thí nghiệm

3.1.1. Đặc điểm nước thải đầu vào

Trong nghiên cứu này, nước thải CBTS từ hệ thống xử lý nước thải của doanh nghiệp được thu thập và phối trộn với nước thải môi thu từ hầm ủ biogas. Kết quả phân tích hỗn hợp ủ (Bảng 2) cho thấy pH của nước thải nằm trong khoảng trung tính và gần đạt mức tối ưu từ 7,2 đến 8,2 theo ghi nhận của Monnet (2003) cho sự phát triển của VSV yếm khí. Do đó, trong quá trình vận hành, ta không cần phải điều chỉnh pH của nước thải.

Bảng 2. Thông số chất lượng nước thải đầu vào

Thông số	Đơn vị	Nồng độ ô nhiễm	QCVN 11-MT: 2015/BTNMT (cột B)
pH	-	7,1	5,5 - 9,0
Nhiệt độ	°C	30,2	-
TSS	mg/L	468,7	100
BOD ₅	mg/L	545,2	50
COD	mg/L	1.645,4	150
TKN	mg/L	303,1	60
TP	mg/L	34,8	20
Tổng Coliform	MPN/100 mL	9,3×10 ⁴	5×10 ³

Để đảm bảo tỉ lệ dinh dưỡng phù hợp cho mẻ ủ, tỷ lệ COD : N : P cần được xem xét. Tỷ lệ tối ưu cho quá trình lên men yếm khí đối với các nguồn giàu hydratcacbon như nước thải CBTS là COD : N : P = 350 : 5 : 1 (Chernicharo, 2007). Phân tích nước thải trong thí nghiệm này có tỉ lệ COD : N : P = 1645,4 : 303,1 : 34,8 ≈ 350 : 64,5 : 7,4 cho thấy hàm lượng chất dinh dưỡng (N, P) cao hơn so với tỷ lệ tối ưu và đã đảm bảo cho hoạt động của VSV yếm khí. Vì vậy, khi tiến hành thí nghiệm, việc bổ sung thêm dưỡng chất cho nước thải là không cần thiết.

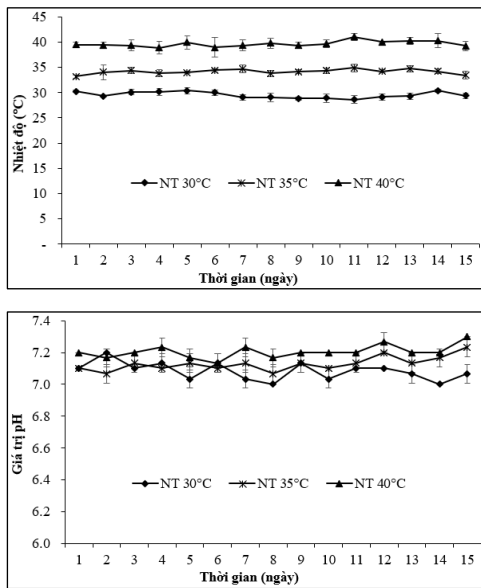
3.1.2. Thông số vận hành mẻ ủ

Giá trị nhiệt độ của mẻ ủ trong nửa đầu thời gian thí nghiệm được thể hiện qua Hình 4. Giá trị nhiệt độ ghi nhận từ các nghiệm thức biên động nhỏ so với ngưỡng nhiệt độ bố trí thí nghiệm, cụ thể NT 30°C là 29,5 ± 0,6°C, NT 35°C là 34,2 ± 0,5°C, và NT 40°C là 39,7 ± 0,6°C. Đây cũng là ngưỡng nhiệt độ phù hợp cho VSV ưa ấm hoạt động.

Giá trị pH ghi nhận trong hai tuần đầu thí nghiệm của nghiệm thức NT 30°C, NT 35°C và NT 40°C đạt 7,08 ± 0,06, 7,13 ± 0,05 và 7,2 ± 0,04 đều nằm trong khoảng pH tối ưu 6,6 - 7,6 của mẻ ủ yếm khí (Gerardi, 2003). Giá trị pH không giảm trong những ngày ủ đầu tiên (giai đoạn thủy phân và tạo a-xít) là do lượng chất môi cung cấp cho các nghiệm thức đủ nhiều giúp ổn định mẻ ủ. Mẻ ủ đã chuyển sang giai đoạn sinh khí mê-tan sớm hơn, giá trị pH ổn định và lượng biogas sinh ra sớm.

Phân tích thống kê cho thấy có sự khác biệt (p < 0,05) của giá trị pH ở ba nghiệm thức nhiệt độ khác nhau. Ở nghiệm thức có nhiệt độ cao hơn, tốc độ thủy phân các chất hữu cơ và phân hủy nguyên liệu nạp của VSV diễn ra nhanh hơn, mẻ ủ chuyển sang giai đoạn sinh khí mê-tan sớm hơn, do đó giá trị pH ghi nhận cũng lớn hơn. Nghiên cứu ủ yếm khí phân heo trước đó của Chae (2008) cũng ghi nhận kết quả

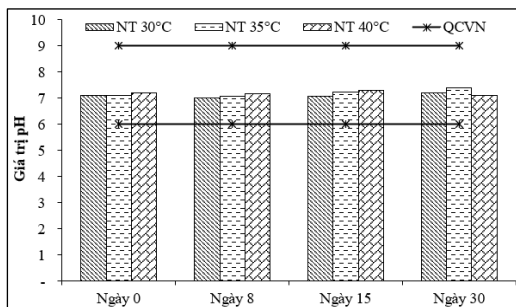
tương tự, giá trị pH của mẻ ủ tăng khi tăng nhiệt độ của mẻ ủ.



Hình 4. Diễn biến các thông số vận hành mẻ ủ

3.2. Hiệu quả xử lý nước thải của các nghiệm thức

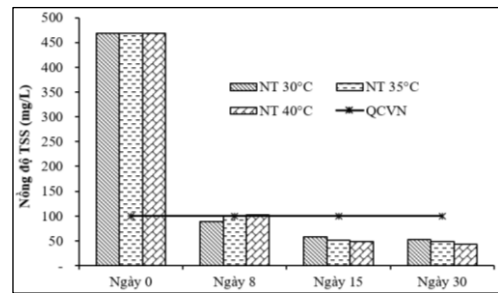
Giá trị pH của các nghiệm thức biến thiên không nhiều trong suốt quá trình ủ (Hình 5). Nước thải đầu ra của các nghiệm thức có pH từ 7,1 đến 7,4 nằm trong khoảng tối ưu 6,6 - 7,6 của mẻ ủ yếm khí (Gerardi, 2003). Ngưỡng pH ghi nhận cho thấy mẻ ủ vận hành ổn định trong suốt thời gian thí nghiệm. Ngoài ra, giá trị pH của cả ba nghiệm thức ở những lần thu mẫu cũng nằm trong ngưỡng cho phép xả thải quy định bởi QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột A).



Hình 5. Giá trị pH qua các đợt thu mẫu

Nồng độ TSS trong nước thải trước khi xử lý khá cao đạt 468,7 mg/L. Sau 8 ngày ủ, nồng độ TSS đã giảm đáng kể và đạt yêu cầu xả thải của QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột B) đối với hai nghiệm thức NT 30°C và NT 35°C (Hình 6). Những đợt thu mẫu

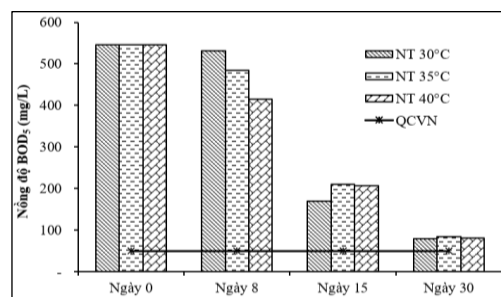
sau đó đều ghi nhận giá trị TSS thấp và đạt yêu cầu xả thải. Thậm chí ở ngày thứ 30, nồng độ TSS của nghiệm thức NT 30°C và NT 35°C đã đạt yêu cầu xả thải theo QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột A). Nồng độ TSS được xử lý cao ghi nhận ở nghiệm thức NT 30°C và NT 35°C phù hợp với nghiên cứu của Youcai and Ran (2020), mẻ ủ yếm khí trong điều kiện nhiệt độ ưa ấm phân hủy nhanh hơn và sản sinh nhiều biogas ở ngưỡng nhiệt độ từ 28 đến 38°C.



Hình 6. Nồng độ TSS qua các đợt thu mẫu

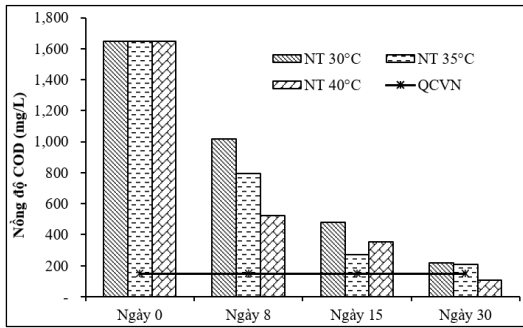
Giá trị BOD₅ của nước thải trước khi xử lý khá cao đạt 545,2 mg/L. Các chất hữu cơ có trong nước thải CBTS chủ yếu là cacbonhydrat, protein, chất béo. Các chất này dễ bị phân hủy trong nước tạo ra các sản phẩm trung gian làm tăng hàm lượng BOD₅ và COD trong nước. Sau khi ủ 8 ngày, nồng độ BOD₅ có giảm nhưng rất ít với hiệu suất loại bỏ chỉ từ 2,4 đến 23,9%, trong đó nghiệm thức NT 40°C đạt cao nhất (Hình 7). Nghiên cứu trước đây của Yang et al. (2021) cũng ghi nhận mẻ ủ yếm khí có nhiệt độ cao hơn giúp hệ VSV hoạt động và thích nghi tốt hơn.

Sau thời gian ủ 15 ngày, các nghiệm thức ủ với nhiệt độ khác nhau ghi nhận nồng độ BOD₅ bị loại bỏ đạt 61,5 - 69,0%. Đến ngày thứ 30, nồng độ BOD₅ của các nghiệm thức tiếp tục giảm nhưng vẫn còn cao và cần phải được tiếp tục xử lý đạt yêu cầu xả thải của QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột B). Phân tích thống kê không ghi nhận sự khác biệt có ý nghĩa giữa hiệu suất xử lý của ba nghiệm thức ở hai mốc thời gian này.



Hình 7. Nồng độ BOD₅ qua các đợt thu mẫu

Tương tự BOD₅, nồng độ COD trong nước thải trước khi xử lý khá cao đạt 1.645,4 mg/L. Ở các lần thu mẫu ngày 8 và 30, giá trị COD ghi nhận là thấp nhất trong số ba nghiệm thức thí nghiệm, riêng ngày 30 đạt yêu cầu xả thải của cột B theo QCVN 11-MT:2015/BTNMT (Hình 8). Ở ngày 15 - ngưỡng thời gian thường áp dụng đối với các mẻ ủ yếm khí, nghiệm thức NT 35°C có hiệu suất loại bỏ COD cao nhất đạt 83,4%.



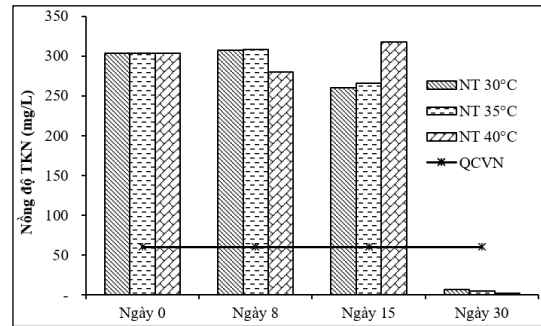
Hình 8. Nồng độ COD qua các đợt thu mẫu

Giá trị TKN trong nước thải đầu vào tương đối cao đạt 303,1 mg/L. Đến ngày thứ 8, nồng độ TKN của các nghiệm thức có giảm nhưng không nhiều, cao nhất là NT 40°C với hiệu suất xử lý 7,6% (Hình 9). Hai nghiệm thức còn lại có TKN tăng nhẹ (hiệu suất xử lý âm) là do trong nước thải thu thập tồn tại một số mảnh vụn cơ thịt kích cỡ lớn, trong mẻ ủ những mảnh vụn này bị phân hủy làm tăng nồng độ TKN.

Ở ngày thứ 15, hệ VSV trong mẻ ủ đã chuyển sang giai đoạn phân hủy chất hữu cơ và dưỡng chất tạo a-xít đã làm giảm TKN trong nước thải. Hai nghiệm thức NT 30°C và NT 35°C có hiệu suất xử lý từ 12,5% đến 14,2%, tuy nhiên nghiệm thức NT 40°C lại có hiệu suất xử lý âm. Nguyên nhân của hiệu suất xử lý âm cũng được giải thích như phần trên. Tuy nhiên, trong tuần đầu tiên, nhờ có nhiệt độ cao ở NT 40°C đã thúc đẩy hoạt động của hệ VSV làm giảm nồng độ TKN, nhưng đến tuần thứ 2 khi gặp vấn đề phân hủy mảnh vụn cơ thịt kích cỡ lớn, hệ VSV đã quen với môi trường ủ và ở trạng thái hoạt động bình thường không phân hủy tốt TKN.

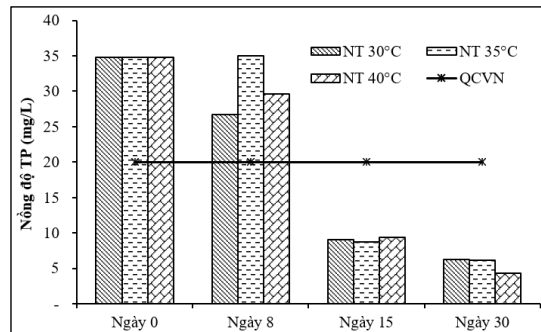
Đến ngày thứ 30, nồng độ TKN của các nghiệm thức giảm rất nhiều do được chuyển hóa thành CH₄ bởi nhóm vi khuẩn Methanogens. Các giá trị TKN đầu ra của cả ba nghiệm thức đều đạt tiêu chuẩn xả thải của QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột A). Hiệu suất xử lý TKN của các nghiệm thức NT 30°C, NT 35°C, NT 40°C rất cao, lần lượt đạt 97,7%, 98,4% và 99,5%. Có thể thấy ở nhiệt độ càng cao thì khả

năng phân hủy các chất ô nhiễm của mẻ ủ yếm khí càng cao (Yang et al., 2021).



Hình 9. Nồng độ TKN qua các đợt thu mẫu

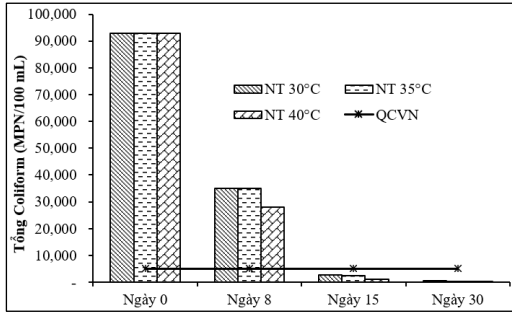
Giá trị TP đầu vào của nước thải tương đối cao khoảng 34,8 mg/L, vượt 1,5 - 3,5 lần tiêu chuẩn xả thải của QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột B và A). Sau 15 ngày ủ, nồng độ TP trong nước thải giảm đáng kể và đạt tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 11-MT:2015/BTNMT (cột A). Hiệu suất xử lý của cả ba nghiệm thức đạt từ 73 đến 75%, trong đó nghiệm thức NT 35°C đạt cao nhất. Hiệu suất xử lý TP của nghiên cứu này cao hơn so với các nghiên cứu ủ yếm khí chất thải chăn nuôi là do đặc tính của nước thải. Nồng độ TP trong nước thải CBTS đến từ cơ thịt và nội tạng thủy sản, ngoài ra còn đến từ việc sử dụng polyphosphate - loại phụ gia thực phẩm giúp bảo quản sản phẩm thủy sản không bị mất nước hoặc cháy lạnh trong quá trình cấp đông. Loại phụ gia thực phẩm này dễ bị phân hủy trong điều kiện yếm khí nên hiệu suất xử lý TP được ghi nhận trong nghiên cứu này cao hơn.



Hình 10. Nồng độ TP qua các đợt thu mẫu

Kết quả phân tích các mẫu nước cho thấy tổng Coliform của các nghiệm thức giảm theo thời gian ủ (Hình 11). Ở ngày thứ 15, tổng Coliform của các nghiệm thức NT 30°C, NT 35°C và NT 40°C lần lượt đạt 2800 MPN/100 mL, 2400 MPN/100 mL, và 1100 MPN/100 mL, đều nhỏ hơn 5000 MPN/100 mL và đạt tiêu chuẩn QCVN 11-MT:2015/BTNMT

(cột B), thậm chí cả ba nghiệm thức đều đạt yêu cầu xả thải quy định bởi cột A (< 3.000 MPN/100 mL). Hiệu suất xử lý vi khuẩn của mẻ ủ có chiều hướng tăng theo nhiệt độ, lần lượt đạt 97,0%, 97,4% và 98,8% tương ứng với các nghiệm thức NT 30°C, NT 35°C, NT 40°C. Kết quả này cũng phù hợp với ghi nhận của Yang et al. (2021).

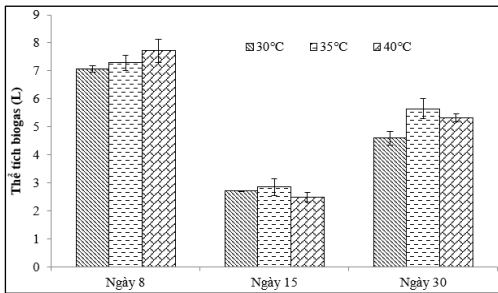


Hình 11. Mật độ Coliform qua các đợt thu mẫu

3.3. Kết quả đo đạc biogas

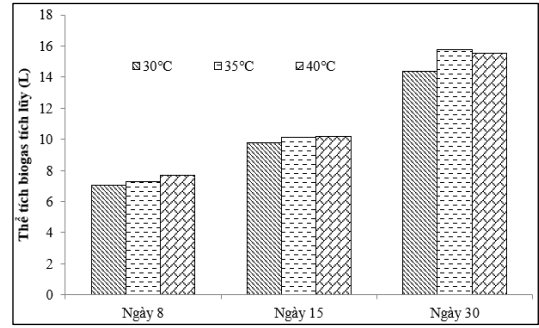
3.3.1. Thể tích khí sinh ra

Sau 8 ngày ủ, lượng biogas sinh ra của nghiệm thức NT 40°C cao hơn hai nghiệm thức còn lại. Tuy nhiên, ở lần đo ngày 15 và ngày 30, lượng biogas phát sinh từ nghiệm thức NT 35°C có xu hướng cao hơn các nghiệm thức NT 30°C và NT 40°C (Hình 12). Kết quả này tương tự với ghi nhận của Chandra et al. (2012), việc sản xuất biogas đạt mức tối đa khi nhiệt độ của mẻ ủ được duy trì ở 35°C. Tuy nhiên, phân tích thống kê không ghi nhận có sự khác biệt về thể tích biogas sinh ra giữa các nghiệm thức.



Hình 12. Lượng biogas sinh ra ở từng thời điểm đo đạc

Lượng biogas ghi nhận ở ngày thứ 8 của cả ba nghiệm thức đạt 46,2 - 49,7% tổng lượng khí đo được ở ngày thứ 30. Đến ngày thứ 15, lượng biogas đo được chiếm 64,2 - 68,0% tổng lượng khí ở thời điểm kết thúc thí nghiệm (Hình 13). Điều này là nhờ việc bổ sung nước mỗi từ hầm ủ biogas đang hoạt động đã cung cấp đủ lượng VSV cần thiết và giúp thúc đẩy sớm quá trình sinh biogas của mẻ ủ.

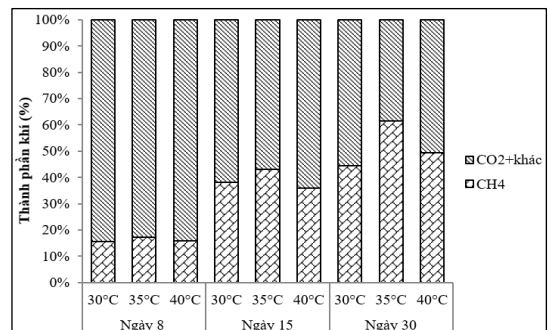


Hình 13. Thể tích biogas tích lũy của các nghiệm thức

Trong nghiên cứu này, năng suất sinh biogas trung bình trong 30 ngày ủ của nghiệm thức NT 35°C đạt 10,99 L/g COD loại bỏ, cao hơn hai nghiệm thức NT 30°C và NT 40°C lần lượt đạt 10,08 L và 10,09 L/g COD loại bỏ.

3.3.2. Khí thành phần

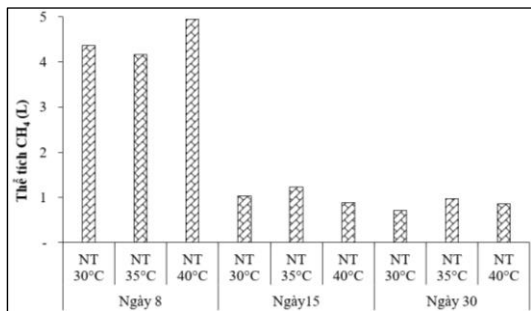
Trong 8 ngày ủ đầu tiên, thành phần biogas ghi nhận có 15,6 - 17,3% CH₄, 82,7 - 84,4% CO₂ và khí khác (Hình 14). Thời gian 8 ngày đầu của mẻ ủ là giai đoạn thủy phân và tạo axit, các nhóm vi khuẩn methane chưa phát triển trong giai đoạn này. Vì thế trong những ngày đầu thành phần khí CO₂ và các khí khác chiếm tỉ lệ cao hơn CH₄. Ở các thời điểm đo đạc sau đó (ngày thứ 15 và ngày thứ 30), thành phần khí CH₄ của các nghiệm thức có xu hướng tăng dần từ 38,1 đến 44,5%, 43,0 đến 61,6%, và 35,9 đến 49,3% tương ứng với các nghiệm thức NT 30°C, NT 35°C và NT 40°C. Trong khoảng thời gian này, pH trong mẻ ủ đã được điều chỉnh và ổn định nên vi khuẩn methane phát triển và chuyển hóa các axit béo bay hơi như axit acetic, propionic, butyric, H₂ và CO₂ thành CH₄ làm tăng tỷ lệ CH₄ trong hỗn hợp biogas. Kết quả này phù hợp với ghi nhận của Chandra et al. (2012), việc sản xuất biogas đạt tới mức tối đa khi nhiệt độ của mẻ ủ được duy trì ở 35°C.



Hình 14. Khí thành phần của biogas từ các nghiệm thức thí nghiệm

Kết quả nghiên cứu của dự án SubProM ghi nhận biogas có thể sử dụng tốt cho đun nấu nếu tỷ lệ khí CH₄ thành phần đạt 45% (Chiêm và ctv., 2017). Trong nghiên cứu này, tỷ lệ CH₄ của nghiệm thức NT 35°C ở ngày thứ 15 cao nhất đạt 43%, xấp xỉ ngưỡng yêu cầu cho đun nấu. Đến ngày 30, tỷ lệ CH₄ của nghiệm thức NT 35°C đạt 61,6% cao nhất trong ba nghiệm thức thí nghiệm. Hai nghiệm thức còn lại có thành phần CH₄ lần lượt là 44,5% và 49,3% đạt yêu cầu sử dụng cho mục đích đun nấu.

Xét ở ba giai đoạn đo đạc, thể tích khí CH₄ tính toán được trình bày ở Hình 15. Có thể thấy thể tích CH₄ ghi nhận ở ngày thứ 8 của các nghiệm thức chiếm tỷ lệ rất cao và đạt từ 65,4 đến 74,0% tổng thể tích CH₄ đo được ở ngày thứ 30. Điều này cho thấy nước thải CBTS chứa các thành phần hữu cơ dễ bị phân hủy, lượng nước mỗi chiếm tỷ lệ cao (4,5%) đã rút ngắn giai đoạn thủy phân và tạo a-xít, mê-đi sớm chuyển sang giai đoạn sinh khí mê-tan nên thể tích CH₄ ghi nhận trong 8 ngày đầu rất cao.



Hình 15. Thể tích khí CH₄ ghi nhận ở từng thời điểm đo

Phân tích thống kê ghi nhận thể tích khí CH₄ ở các nghiệm thức nhiệt độ khác nhau có sự khác biệt có ý nghĩa ($p < 0,05$). Đặc biệt ở ngày thứ 30, thành phần CH₄ của nghiệm thức NT 35°C đạt 61,6% cao

hơn hai nghiệm thức NT 30°C và NT 40°C, dẫn đến thể tích CH₄ tính toán được ở nghiệm thức NT 35°C cũng cao hơn hai nghiệm thức còn lại. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Youcai and Ran (2020), trong điều kiện nhiệt độ ưa ấm, mê-đi yếm khí phân hủy nhanh hơn và sản sinh nhiều biogas ở ngưỡng nhiệt độ từ 28 - 38°C.

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Nghiên cứu xử lý yếm khí theo mẻ nước thải CBTS với các ngưỡng nhiệt độ khác nhau ghi nhận một số kết quả như sau:

Về khả năng xử lý nước thải, sau 15 ngày ủ ghi nhận nghiệm thức NT 35°C có khả năng loại bỏ BOD₅, COD và TP cao nhất, trong khi nghiệm thức 40°C có khả năng loại bỏ TSS, TKN và Coliform cao nhất. So sánh với yêu cầu của QCVN 11:2015/BTNMT (cột B), cả ba nghiệm thức thí nghiệm đều ghi nhận các thông số TSS, TP và Coliform đạt yêu cầu xả thải sau 15 ngày ủ. Đến ngày thứ 30 có thêm thông số TKN đạt yêu cầu xả thải.

Thể tích khí sinh ra hàng ngày của các nghiệm thức có biến động nhưng không khác biệt, tuy nhiên thể tích khí thành phần CH₄ của nghiệm thức NT 35°C cao hơn hai nghiệm thức còn lại. Khí sinh ra sau 30 ngày ủ có hàm lượng CH₄ đạt 44,5 - 61,6%, có thể sử dụng cho nhu cầu sử dụng chất đốt.

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ thực hiện nghiên cứu này từ nguồn kinh phí nghiên cứu khoa học của Trường Đại học Cần Thơ; cảm ơn các sinh viên Phan Cao Kỳ, Huỳnh Ngọc Linh - lớp Kỹ thuật Tài nguyên nước K41 đã hỗ trợ bố trí thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Chae, K. J., Am Jang, Yim, S. K., & Kim In, S. (2008). The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Bioresources Technology*, 99(1), 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.063>

Chandra, R., Takeuchi, H., & Hasegawa, T. (2012). Hydrothermal pretreatment of rice straw biomass: A potential and promising method for enhanced methane production. *Applied Energy*, 94, 129–140. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.027>

Chernicharo, C. A. L. (2007). *Anaerobic reactors - Volume 4. Biological wastewater treatment series*. IWA Publishing, UK.

Chiêm, N. H., Nam, T. S., Ngân, N. V. C., Việt, L. H., & Ingvorsen, K. (2017). *Rom ở đồng bằng sông Cửu long và tiềm năng sử dụng cho sản xuất khí sinh học*. NXB Nông nghiệp.

Chowdhury, P., Viraraghavan, T., & Srinivasan, A. (2010). Biological treatment processes for fish processing wastewater - A review. *Bioresource Technology*, 101(2), 439–449. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.065>

Gerardi, M. H. (2003). *The microbiology of anaerobic digesters*. John Wiley & Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/0471468967>

Triết, L. M., Hùng, N. T., & Dân, N. P. (2008). *Xử lý nước thải đô thị và công nghiệp, tính toán và*

- thiết kế công trình*. NXB Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh.
- Việt, L. H., & Ngân, N. V. C. (2015). *Vi sinh vật kỹ thuật môi trường*. NXB Đại học Cần Thơ.
- Việt, L. H., & Ngân, N. V. C. (2014). *Kỹ thuật xử lý nước thải*. NXB Đại học Cần Thơ.
- Monnet, F. (2003). *An introduction to anaerobic digestion of organic wastes*. Remade Scotland.
- Đồng, N. T., Huệ, T. H., Hà, C. T., Lợi, Đ. V., Phương, N. T. T., Bái, Đ. T., Hà, N. P., Loan, N. T. P., & Oanh, P. T. K. (2011). *Tài liệu kỹ thuật hướng dẫn đánh giá sự phù hợp của công nghệ xử lý nước thải và giới thiệu một số công nghệ xử lý nước thải đối với ngành chế biến thủy sản - dệt may - giấy và bột giấy*. Tổng Cục Môi trường.
- Tổng cục Thủy sản. (2018). *Xuất khẩu thủy sản 5 tháng đầu năm đạt 3,1 tỷ USD, tăng 11%*. <https://tongcucthuysan.gov.vn/vi-vn/xuat-khau-thuy-san-5-thang-dau-nam-dat-31-ty-usd-tang-11>.
- Yang, M., Xie, D., Ma, X., Gao, M., Wu, C., & Wang, Q. (2021). Mesophilic condition is more conducive to methane production yield and tylosin removal on tylosin fermentation dreg anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 341, 125806. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125806>
- Yu, H. Q., & Fang, H. H. P. (2002). Acidogenesis of dairy wastewater at various pH levels. *Water Science and Technology*, 45(10), 201–206. <https://doi.org/10.2166/wst.2002.0331>
- Youcai, Z., & Ran, W. (2020). *Anaerobic fermentation engineering design for a vegetable waste treatment plant public-private partnership project*. Chương sách: Biomethane Production from Vegetable and Water Hyacinth Waste, chủ biên Youcai & Ran, 337–486. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821763-4.00006-5>