

CÔNG NGHỆ MÀNG SINH HỌC KỸ KHÍ XỬ LÝ NƯỚC THẢI SẢN XUẤT THUỘC DA

Application of anaerobic membrane bioreactor for tannery wastewater treatment

Huỳnh Gia Linh⁽¹⁾, Nguyễn Phương Thảo⁽²⁾, Lê Thị Hân⁽³⁾,
Lê Minh Ngọc Hiền⁽⁴⁾, Ngô Thị Diễm Trinh⁽⁵⁾, Nguyễn Hồng Hải⁽⁶⁾,
Nguyễn Quý Hào⁽⁷⁾, Phạm Thị Tốt⁽⁸⁾, PGS.TS. Bùi Xuân Thành⁽⁹⁾

(1),(2),(3),(4),(5),(6),(7),(8) Trường Đại học Bách khoa TP.HCM

(9) Phòng Thí nghiệm trọng điểm Công nghệ xử lý chất thải bậc cao – ĐHQG TP.HCM

TÓM TẮT

Nghiên cứu này đánh giá hiệu quả xử lý các thành phần ô nhiễm có trong nước thải thuộc da có độ mặn cao ứng dụng hệ thống xử lý sinh học kỹ khí vách ngăn kết hợp màng (Anaerobic Baffled Membrane Bioreactor - ABMBR). Hệ thống ABMBR được vận hành trong 60 ngày liên tục với tải trọng hữu cơ (OLR) là 3 kg COD/m³.ngày. Hiệu suất xử lý COD trung bình đạt được ở tải trọng này là 89%, và hiệu quả hơn so với công nghệ kỹ khí vách ngăn thông thường khác trong xử lý nước thuộc da. Ngoài ra, hiệu quả xử lý TKN và NH₄⁺-N lần lượt đạt 21 ± 6% và 28 ± 7% và 37 ± 7% và 7 ± 4% trong hệ thống ABR và ABMBR. Tuy nhiên, sulfate có hiệu quả loại bỏ không cao ở cả hai hệ thống, cụ thể lần lượt là 16% và 57% ở ABR và ABMBR. Kết quả cho thấy màng lọc trong ABMBR không những đóng vai trò giữ lại hầu hết các cặn lơ lửng mà còn loại bỏ được cả thành phần ô nhiễm hữu cơ hoà tan từ đầu ra bể kỹ khí, cải thiện đáng kể chất lượng nước đầu ra.

Từ khóa: nước thải nhiễm mặn, sinh học màng kỹ khí, nước thải thuộc da

ABSTRACT

This study was conducted to investigate to treat the tannery wastewater with high salinity by Anaerobic Baffled Membrane Bioreactor (ABMBR). The ABMBR system was operated continuously for 60 days with an organic loading rate (OLR) of 3 kg COD/m³.day. The average COD removal efficiency achieved at this OLR was 89%, more effective than other Anaerobic Baffled Reactor (ABR) in tannery wastewater treatment. In addition, average removal efficiencies of TKN and NH₄⁺-N in ABR and ABMBR were 21 ± 6% và 28 ± 7% và 37 ± 7% và 7 ± 4%, respectively. were This result showed that the membrane in ABMBR not only retains almost suspended solids but also removes dissolved organic matters from the ABR effluent, which can significantly improve the quality of the treated effluent.

Keywords: anaerobic baffled membrane bioreactor, saline wastewater, tannery wastewater

1. Giới thiệu

Thuộc da là ngành công nghiệp quan trọng ở các nước trên thế giới, đặc biệt các nước đang phát triển như Việt Nam [1], [2]. Thuộc da bao gồm 2 loại: thuộc da

crom và thuộc da thực vật. Hai quy trình này gần như giống nhau nhưng khác biệt trong việc sử dụng tác nhân thuộc da. Thuộc da thực vật làm giảm tính linh hoạt và độ bền của da, đồng thời kéo dài thời

gian sản xuất. Do đó hiện nay, các nước vẫn ưu tiên dùng phương pháp thuộc da crom do giá thành thấp và tự động hóa trong quá trình sản xuất. Tuy nhiên, chỉ có khoảng 50 – 70% crom được hấp thụ [3], còn lại thải ra môi trường gây nhiều ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của người dân, gây ô nhiễm nặng tới môi trường. Đối với mỗi sản phẩm, quy trình thuộc da có thể khác nhau, loại và lượng chất thải được thải ra trong quy trình sản xuất có thể khác nhau [4], [5].

Đến nay, đã có nhiều nghiên cứu về phương pháp xử lý loại nước thải này, cụ thể là phương pháp keo tụ tạo bông được ứng dụng loại bỏ thành phần kim loại trong nước thải, phương pháp sinh học hiếu khí, kỵ khí được nghiên cứu để loại bỏ các thành phần có thể phân hủy sinh học. Tuy nhiên, nồng độ của các kim loại nặng trong nước thải có thể gây ức chế sự tăng trưởng của vi sinh vật trong hệ thống. Bên cạnh đó, các hiện tượng như sốc tải, bùn trôi dễ xảy ra khi vận hành các hệ thống này. Do đó, sự kết hợp hai công nghệ kỵ khí vách ngăn và màng sinh học sẽ giúp giảm lượng lớn chất ô nhiễm đồng thời nâng cao chất lượng nước đầu ra do bề màng giữ lại gần như hoàn toàn các chất bẩn còn lại của nước thải đầu ra bể ABR. Hệ thống ABMBR đã được ứng dụng để xử lý nước thải đô thị và chăn nuôi nhưng chưa có nghiên cứu nào ứng dụng công nghệ này để xử lý nước thải thuộc da. Do đó, đây sẽ là một trong những nghiên cứu đầu tiên khảo sát, đánh giá hiệu suất xử lý nước thải thuộc da bằng hệ thống ABMBR.

Bảng 1. Đặc tính nước thải thuộc da

Thông số	pH	TDS	TSS	VSS	COD	TKN	NH ₄ ⁺ -N	TP	SO ₄ ²⁻
Đơn vị	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Giá trị	8,1	14.600	9.600	1.600	4.900	410	260	0,1	6

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Mô hình thí nghiệm

Hệ thống ABMBR bao gồm bể kỵ khí vách ngăn (ABR) nối tiếp với bể màng (MBR) (**Hình 1**). Bể ABR có thể tích hữu ích là 13L và chiều cao mực nước là 0,2m. Bể MBR có thể tích hữu ích và chiều cao mực nước lần lượt là 15,75L và 0,35m. Thời gian lưu nước cho thiết kế là 4,6 giờ. Bom hút màng được cài đặt ở chế độ 8 phút chạy và 2 phút nghỉ nhằm đảm bảo hiệu suất lọc và tuổi thọ của màng. Nước thải sau đó lần lượt đi qua các vách ngăn của bể ứng với các giai đoạn của quá trình kỵ khí và tự chảy sang bể chứa màng. Màng đóng vai trò là bể lọc thứ cấp, giúp giữ lại các chất ô nhiễm còn sót lại từ đầu ra bể kỵ khí và cải thiện chất lượng nước sau xử lý.

Màng lọc sử dụng trong nghiên cứu là màng sợi rỗng, được làm từ vật liệu PVDF với kích thước lỗ màng là 0,1 μm, diện tích của màng là 0,2 m² được đặt ngập nhúng chìm trong bể MBR. Thông lượng màng duy trì ở 0,75 L/m².giờ. Nước thải được chứa trong bể chứa nước thải và được bơm vào hệ thống kỵ khí vách ngăn bởi bơm đầu vào.

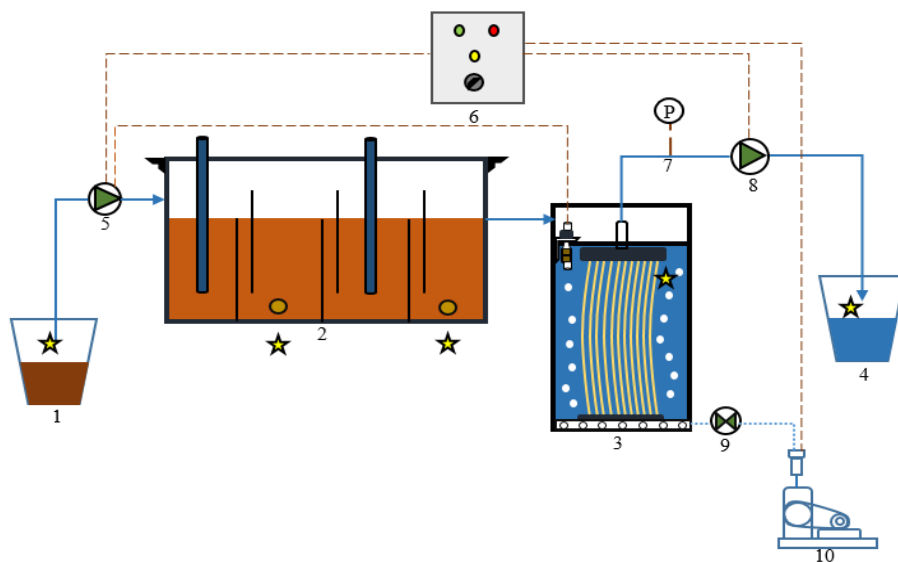
2.2. Đặc tính nước thải

Nước thải thuộc da được lấy trực tiếp từ bể điều hòa đang hoạt động bình thường tại Công ty TNHH Thuộc da Đăng Tư Ký, khu công nghiệp Lê Minh Xuân, huyện Bình Chánh, Thành phố Hồ Chí Minh. Nước thải thuộc da đặc trưng bởi hàm lượng COD, sulfate, rất giàu nito, đặc biệt là nito hữu cơ và rất nghèo photpho, cụ thể được thể hiện trong **Bảng 1** dưới đây:

2.3. Phương pháp phân tích

Các phương pháp phân tích được tham khảo trong Standard Methods for Examination of Wastewater. Nước thải phân tích được lấy vào lúc 8 giờ sáng mỗi

ngày tại các vị trí khác nhau trong hệ thống, bao gồm: đầu vào, các ngăn bể ABR, bể MBR và đầu ra của hệ thống để đảm bảo tính đồng nhất của tính chất nước thải.

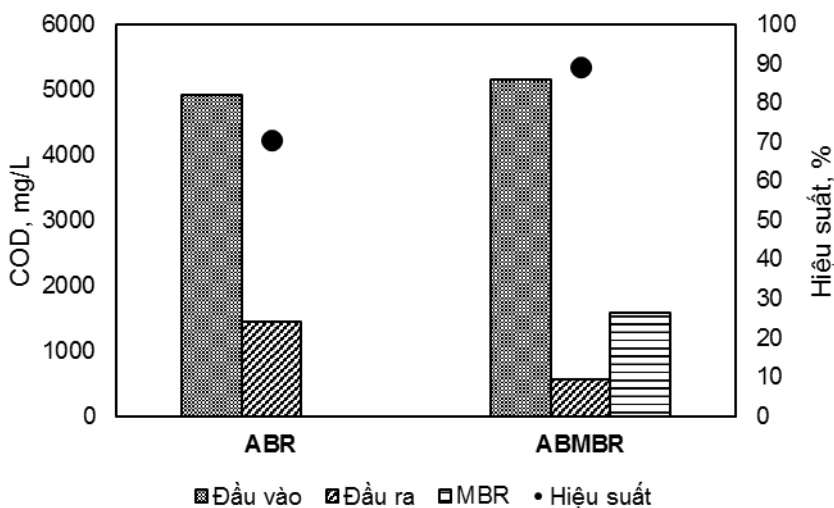


1. Bể chứa nước thải đầu vào; 2. Bể kỵ khí vách ngăn (ABR); 3. Bể phản ứng chứa màng MBR; 4. Bể chứa nước đầu ra; 5. Bơm đầu vào; 6. Tủ điện hệ thống; 7. Đồng hồ đo áp suất; 8. Bơm hút màng; 9. Van đo lưu lượng khí; 10. Máy thổi khí; ☆ Vị trí lấy mẫu

Hình 1. Mô hình hệ thống Anaerobic Baffled Membrane Bioreactor (ABMBR)

3. Kết quả và thảo luận

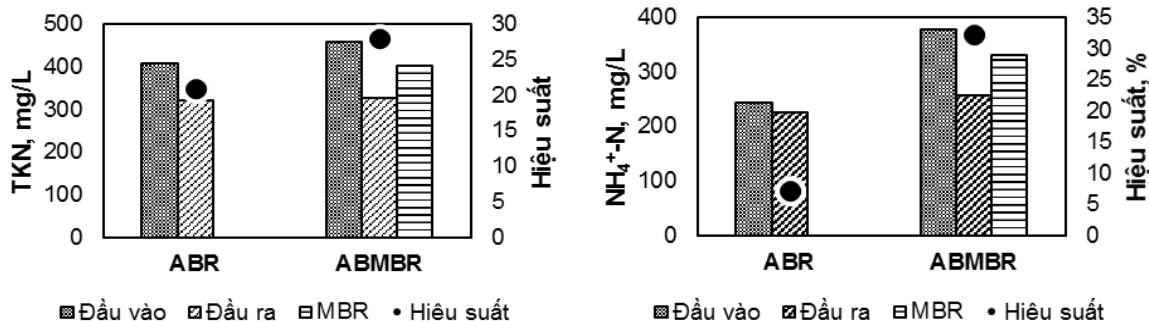
3.1. Hiệu quả loại bỏ chất hữu cơ của hệ thống ABMBR



Hình 2. Hiệu quả xử lý COD của hệ thống ABMBR

Giá trị COD đầu vào của cả hai hệ thống ABR và ABMBR ổn định với giá trị trung bình lần lượt là $4,925 \pm 267$ mg/L và $5,150 \pm 231$ mg/L. Đối với hệ thống ABR, nồng độ COD đầu ra đạt mức 1,450 mg/L với hiệu suất là 71%. Giá trị COD bể MBR (đầu ra bể kỵ khí) ở hệ thống ABMBR cũng đạt giá trị tương đương với hệ thống ABR là $1,590 \pm 137$ mg/L. Hiệu suất này chưa cao nhưng có thể xem là chấp nhận được đối với quá trình kỵ khí xử lý chất hữu cơ. Nồng độ TDS cao cùng với các thành phần kim loại nặng có trong nước thải thuộc da đã phần nào ảnh hưởng đến

quá trình kỵ khí. Có thể thấy ở Hình 1, sự có mặt của quá trình màng đã làm nồng độ COD giảm đi đáng kể so với khi không dùng màng (ABR), cụ thể, giá trị COD đầu ra đạt 555 ± 55 mg/L. Hiệu suất xử lý COD trung bình của toàn bộ hệ thống ABMBR khá cao và đạt $89 \pm 1\%$. Khi so sánh với nghiên cứu ứng dụng bể MBR để xử lý nước thải thuộc da của Chung và cộng sự và Artiga và cộng sự với hiệu suất xử lý COD lần lượt đạt 87,6% và 86% [6], [7], có thể thấy sự kết hợp của công nghệ sinh học kỵ khí và công nghệ sinh học màng đã mang lại kết quả khả quan.

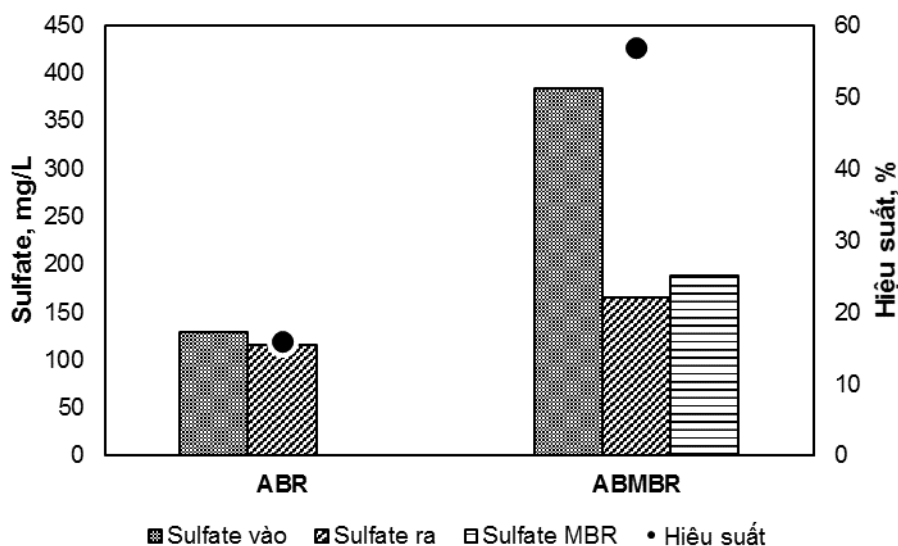


Hình 3. Hiệu quả xử lý nitơ của hệ thống ABMBR

Hiệu quả xử lý nitơ đối với quá trình kỵ khí khá thấp và quá trình kỵ khí hầu như không thể xử lý được nitơ. Cụ thể, đối với TKN, hiệu suất đạt được ở hệ thống ABR và ABMBR lần lượt đạt $21 \pm 6\%$ và $28 \pm 7\%$ và lần lượt $37 \pm 7\%$ và $7 \pm 4\%$ đối với NH₄⁺-N trong hệ thống ABR và ABMBR. Giá trị nitơ đầu vào nhìn chung khá cao (459 ± 101 mg/L) trở thành một tác nhân gây ức chế cho quá trình xử lý. Tuy nhiên,

các giá trị TKN và NH₄⁺-N của đầu vào, trong bể MBR và đầu ra tương đối ổn định trong suốt quá trình vận hành. Mặt khác, Gisi và cộng sự đã sử dụng bể hiếu khí kết hợp màng RO để xử lý nước thải thuộc da và đạt được hiệu suất xử lý NH₄⁺-N khá cao, gần 96,1% [8]. Trong khi đó, Munz và cộng sự thu được hiệu suất xử lý NH₄⁺-N cao hơn, lên đến 97% khi ứng dụng bể MBR để xử lý nước thải thuộc da [9].

3.2. Hiệu quả loại bỏ sulfate



Hình 4. Hiệu quả xử lý sulfate

Nồng độ sulfate khi đi vào hệ thống dao động có tính chu kỳ trong khoảng 8 – 770 mg/L cho cả hai hệ thống ABR và ABMBR. Nguyên nhân được cho là quá trình phản ứng của sulfate với các thành phần trong nước thải, tạo thành lớp kết tủa trắng trên bề mặt nước thải đầu vào và một phần kết tủa bám dính trên thành bể, đường ống dẫn nước. Trong khi đó, ở hệ thống ABMBR, giá trị trung bình sulfate trong bể MBR và đầu ra gần như bằng nhau với giá trị trung bình lần lượt là 165 ± 166 mg/L và 188 ± 185 mg/L. Các ion sulfate có kích thước nhỏ hơn lỗ màng nên hầu như không bị giữ lại trên bề mặt màng mà đi ra ngoài hệ thống. Ngoài ra, sự hình thành kết tủa sulfate kim loại là thành phần trong lớp chất ô nhiễm bám trên bề mặt màng và gây

ra bẩn màng [10].

4. Kết luận

Hệ thống ABMBR được vận hành ở tải trọng $3 \text{ kg COD/m}^3 \cdot \text{ngày}$ có thể xử lý hiệu quả ô nhiễm hữu cơ, cặn lơ lửng, một phần nitơ và photpho. Việc kết hợp màng vi lọc với bể kỵ khí vách ngăn giúp tăng cường hiệu quả so với quá trình xử lý kỵ khí thông thường đối với nước thải có nồng độ mặn cao như nước thải thuộc da. Tuy nhiên vấn đề bẩn màng của hệ thống còn gây trở ngại việc ứng dụng công nghệ do đó cần được tiếp tục nghiên cứu tìm kiếm giải pháp kiểm soát bẩn màng của hệ thống ABMBR.

Lời cảm ơn

“Nghiên cứu được tài trợ bởi Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh trong khuôn khổ Đề tài mã số B2020-20-03”.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Insel, H. G., Görgün, E., Artan, N., & Orhon, D., "Model based optimization of nitrogen removal in a full scale activated sludge plant," *Environmental Engineering Science*, vol. 26, no. 3, pp. 471 - 480, 2009.

- [2] Mannucci, A., Munz, G., Mori, G., & Lubello, C., "Anaerobic treatment of vegetable tannery wastewaters: A review," *Desalination*, vol. 264, no. 1-2, pp. 1 - 8, 2010.
- [3] Saravanbahavan S, Thaikalvelan P, Raghava Rao J, Nair BU, Ramasami T., "Natural leathers from natural materials: progressing toward a new arena in leather processing," *Environment Science & Technology*, vol. 38, p. 871 – 879, 2004.
- [4] Tunay, O., Kabdasli, I., Orhon, D., & Ates, E., "Characterization and pollution profile of leather tanning industry in Turkey," *Water Science Technology*, vol. 32, no. 12, pp. 1-9, 1995.
- [5] Ates E., Orhon D., Tunay O., "Characterization of tannery wastewaters for pretreatment - selected case studies," *Water Science Technology*, vol. 36, no. 2-3, pp. 217-273, 1997.
- [6] Chung, Y. J., Choi, H. N., Lee, S. E., & Cho, J. B., "Treatment of tannery wastewater with high nitrogen content using anoxic/oxic membrane bio-reactor (MBR)," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 39, no. 7, pp. 1881-1890, 2004.
- [7] Artiga, P., Ficara, E., Malpei, F., Garrido, J. M., & Mendez, R., "Treatment of two industrial wastewaters in a submerged membrane bioreactor," *Desalination*, vol. 179, no. 1-3, pp. 161-169, 2005.
- [8] De Gisi, S., Galasso, M., & De Feo, G., "Treatment of tannery wastewater through the combination of a conventional activated sludge process and reverse osmosis with a plane membrane," *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 337-342, 2009.
- [9] Munz, G., De Angelis, D., Gori, R., Mori, G., Casarci, M., & Lubello, C., "The role of tannins in conventional and membrane treatment of tannery wastewater," *Journal of hazardous materials*, vol. 164, no. 2-3, pp. 733-739, 2009.
- [10] Sahinkaya, E., Yurtsever, A., Isler, E., Coban, I., & Aktaş, Ö., "Sulfate reduction and filtration performances of an anaerobic membrane bioreactor (AnMBR)," *Chemical Engineering Journal*, vol. 329, pp. 47 - 55, 2018.

Ngày nhận bài: 16/5/2020

Biên tập xong: 15/6/2021

Duyệt đăng: 20/6/2021