

**SỞ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ TP.HCM
TRUNG TÂM THÔNG TIN VÀ THỐNG KÊ KH&CN**



BÁO CÁO PHÂN TÍCH XU HƯỚNG CÔNG NGHỆ

Chuyên đề:

**NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ VI SINH
ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM MẶN**



Biên soạn: Trung tâm Thông tin Khoa học và Công nghệ TP. HCM

Với sự cộng tác của:

- **TS. Trần Minh Chí**

Nguyên Viện trưởng_ Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Bảo vệ Môi trường TP.HCM

- **Ông Mà Song Nguyễn**

Trưởng phòng kinh doanh Vi sinh, Công ty CP xử lý môi trường Việt Nam

TP.Hồ Chí Minh, 04/2016

MỤC LỤC

I. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC	4
II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM MẶN TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ	10
1. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về xử lý nước thải nhiễm mặn theo thời gian	10
2. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về xử lý nước thải nhiễm mặn ở các quốc gia	10
3. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về xử lý nước thải nhiễm mặn theo bảng phân loại sáng chế quốc tế IPC	11
4. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế ở hướng nghiên cứu ứng dụng công nghệ sinh học trong xử lý nước thải nhiễm mặn.....	12
III. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ VI SINH ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI HỮU CƠ NHIỄM MẶN_ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU CỦA VIỆN NHIỆT ĐỐI MÔI TRƯỜNG_ VIỆN KH&CN QUÂN SỰ	16
1. Mục tiêu của đề tài	16
2. Nội dung nghiên cứu khoa học của đề tài	17
3. Phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng.....	19
4. Phân lập, định danh 4 chủng vi sinh vật chịu mặn và ưa mặn	20
4.1. Phân lập, nuôi cấy và định danh vi sinh vật hiếu khí chịu mặn.....	20
4.2. Phân lập, nuôi cấy và định danh vi sinh vật kỵ khí chịu mặn.....	21
4.3. Phân lập, nuôi cấy và định danh nấm men chịu mặn.....	22
4.4. Phân lập nuôi cấy và định danh vi khuẩn Anammox chịu mặn.....	23
5. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của các vi sinh vật chịu mặn, ưa mặn	24
5.1. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của vi sinh vật trong thí nghiệm mẻ.....	24
5.2. Thử nghiệm sinh khối vi sinh vật với các thí nghiệm liên tục:.....	29
6. Thử nghiệm quy mô pilot.....	31
6.1. Lựa chọn đối tượng thử nghiệm:.....	31
6.2. Địa điểm lựa chọn nghiên cứu quy mô pilot:.....	31

6.3. Xác định mục tiêu nghiên cứu pilot và tiêu chuẩn xử lý:	31
6.4. Thiết kế, chế tạo, lắp đặt hệ thống thử nghiệm pilot:	32
6.5. Kết quả vận hành hệ thống thử nghiệm pilot:	33
7. Kết luận:	37

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ VI SINH ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM MẶN

I. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC:

Nước thải nhiễm mặn hay nước thải có độ mặn cao (saline wastewater hay high salinity wastewater) gồm nhiều loại hình: nước thải sinh hoạt, chăn nuôi hay sản xuất, dịch vụ.

✓ Nước thải sinh hoạt và chăn nuôi: Trên nhiều đảo hay vùng ven biển, do thiếu nước ngọt, nước biển thường xuyên được sử dụng cho các nhu cầu vệ sinh, bao gồm rửa thực phẩm, vệ sinh giết mổ, chuồng trại chăn nuôi, rửa nhà vệ sinh... Kết quả là dòng chất thải hữu cơ bị hòa với nước biển, trở thành một dòng chất thải sinh hoạt hoặc chăn nuôi nhiễm mặn cao độ, ngoài các chỉ số đặc trưng COD, tổng N, tổng P cao, còn có hàm lượng NaCl có thể lên tới 20 – 30g/l, khác hẳn với các dòng chất thải trên bờ hay trên các đảo có nguồn nước ngọt phong phú.

✓ Nước thải công nghiệp nhiễm mặn thường sinh ra từ các nhà máy chế biến hải sản, muối hay sản xuất đồ hộp rau quả, thuốc da và sản xuất hóa chất. Đặc biệt là các nhà máy chế biến hải sản nằm gần biển ở vùng thiếu nước ngọt thường sử dụng nước biển cho nhiều công đoạn như rửa đông hay rửa nguyên liệu thô...Nước thải sinh ra từ các công đoạn này bên cạnh các chỉ số ô nhiễm đặc thù, còn có độ mặn cao gần như nước biển: từ 10 – 30 g/l NaCl (Lefebvre, 2006).

Nước thải sinh hoạt có thành phần khá phức tạp, dao động phụ thuộc vào nhiều yếu tố: mức sống, khối lượng nước cấp sử dụng hàng ngày, hệ thống thu gom...có các đặc trưng cơ bản như sau:

Bảng: Đặc trưng của nước thải sinh hoạt

Chất ô nhiễm	Đơn vị	Cường độ		
		Yếu	Trung bình	Mạnh
1. Chất rắn tổng cộng (TS).	mg/l	350	720	1200
▪ Hòa tan (TDS).	mg/l	250	500	850
▪ Lơ lửng (SS).	mg/l	100	220	350
2. Chất rắn lắng được.	mg/l	100	220	350

3. BOD ₅ ²⁰ .	mg/l	5	10	20
4. Tổng các-bon hữu cơ	mg/l	110	220	400
5. COD.	mg/l	80	160	290
6. Ni tơ - tổng (tính theo N).	mg/l	250	500	1000
▪ Hữu cơ.	mg/l	20	40	85
▪ Amoni tự do.	mg/l	8	15	35
▪ Nitrit.	mg/l	12	25	50
▪ Nitrát.	mg/l	0	0	0
7. Phốt pho tổng (tính theo P).	mg/l	0	0	0
▪ Hữu cơ.	mg/l	4	8	15
▪ Vô cơ.	mg/l	1	3	5
	mg/l	3	5	10
8. Tổng Coliform.	No/100 ml	10 ⁶ - 10 ⁷	10 ⁷ -10 ⁸	10 ⁷ -10 ⁹
9. Các bon hữu cơ bay hơi.	µg/l	<100	100-400	>400

Nguồn: *Wastewater Engineering. Treatment, Disposal, Reuse. Mc GRAW-HILL International Edition. Third Edition. 1991*

Nước thải sinh hoạt nhiễm mặn là nước thải có các đặc trưng điển hình của nước thải sinh hoạt: BOD₅ dao động từ 100 - 200 mg/l; COD 200 - 400mg/l; TKN: 60 -120 mg/l ; NH₄-N: 15 – 30 mg/l... và độ mặn tính theo NaCl dao động từ 3000 – 30000 mg/l, tùy thuộc vào lượng nước sử dụng và tỷ lệ nước mặn dùng để vệ sinh. Tương tự, nước thải chăn nuôi (trường hợp nuôi heo) nhiễm mặn có COD dao động từ 5000 -10000 mg/l, TKN 400 – 600 mg/l và NH₄-N 150 - 300 mg/l, với độ mặn tính theo NaCl dao động từ 3000 – 30000 mg/l, tùy thuộc vào lượng nước vệ sinh và tỷ lệ nước mặn được sử dụng.

Trong môi trường nước mặn, các vi sinh vật (VSV) mất hoạt tính vì quá trình plasmolysis xảy ra với sự có mặt của muối ăn, nghĩa là hiện tượng co hẹp của chất nguyên sinh cách xa vách tế bào của vi khuẩn do mất nước dưới tác dụng của áp suất thẩm thấu, dẫn đến những khoảng trống giữa các tế bào và màng tế bào. Điều này tác động xấu đến khả năng sinh trưởng của các VSV. Vì thế, các hệ thống xử lý sinh học truyền thống thường không hiệu quả trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước mặn (Lefebvre, 2006)

❖ Tình hình nghiên cứu trên thế giới:

Có những loài vi sinh vật cần muối ăn để tăng trưởng được gọi là các VSV halophilic. Nồng độ muối nội bào của các VSV halophilic (ưa muối) và chịu muối (halotolerant) thường thấp và chúng duy trì một cân bằng thẩm thấu giữa dịch bào (cytoplasm) của chúng với môi trường bên ngoài bằng cách tích lũy ở hàm lượng cao các chất tan thẩm thấu hữu cơ khác nhau. Do đó, việc sử dụng các VSV chịu muối trong các hệ thống xử lý sinh học có thể là giải pháp loại bỏ COD trong nước thải nhiễm mặn (Kapdan, 2007).

Phần lớn các nghiên cứu xử lý nước thải nhiễm mặn bằng phương pháp sinh học đã áp dụng các VSV ưa mặn và các kỹ thuật hiếu khí. Dincer và Kargi (2001) đã nghiên cứu loại bỏ COD trong nước thải nhiễm mặn bằng hệ thống đĩa sinh học quay (rotating biological discs) với sinh khối bùn hoạt tính có bổ sung dòng vi khuẩn chịu mặn halobacterium halobium. Các tác giả cũng nghiên cứu quá trình nitro hóa và phi nitro hóa cũng như loại bỏ dinh dưỡng trong nước thải nhiễm mặn với các kỹ thuật khác nhau.

Xử lý nước thải nhiễm mặn bằng phương pháp kỵ khí là một tiếp cận mới cần được nghiên cứu chi tiết. Các nghiên cứu đã được tiến hành với các điều kiện môi trường và các cấu hình quá trình sinh học khác nhau với sinh khối kỵ khí được thích nghi. Tuy nhiên hiện nay có nhiều chủng VSV kỵ khí ưa mặn đã được phân lập như *Haloanaerobacter chitinovorans*, *Haloanaerobium congolense*, *Haloanaerobium lacusrosei*, *Haloanaerobium praevalens*, *Haloanaerobium alkaliphilum*, trong đó *Haloanaerobium praevalens* được ghi nhận có khả năng loại carbon cao (Dincer và Kargi, 2001))

Kapdan và cộng tác viên đã sử dụng thiết bị dạng UAPB (Upflow Anaerobic Packed Bed) để xử lý nước thải nhiễm mặn nhân tạo với COD dao động từ 1900 – 6300 mg/l, hàm lượng muối dao động từ 0 – 5% , và thời gian lưu thủy lực (HRT) từ 11 – 30h, với chủng chủ đạo là *Haloanaerobium lacusrosei*. Với COD ban đầu 1900 mg/l và HRT 19h và hàm lượng muối 3%, hiệu quả loại COD đạt tới 94%. Với COD đầu vào 3400 mg/l và độ mặn 3%, tăng HRT từ 11h lên 30 h dẫn đến tăng hiệu quả loại COD từ 60 – 84%. Không ghi nhận được hiệu ứng ức chế cơ chất. Ức chế phân hủy hữu cơ quan sát được bắt đầu từ độ mặn 3% trở đi. Mô hình Stover – Kincannon được sử dụng để xác định các hệ số động học. Hằng số giá trị bão hòa $K_b = 5.3 \text{ g/L.ngày}$, Hằng số tốc độ phân hủy cực đại $u_{max} = 7.05 \text{ g/L.ngày}$ (I.K.Kapdan, B.Erten, 2007)

Nước thải nhiễm dầu của tàu biển, chủ yếu từ các buồng động cơ (bilge waters) và từ công đoạn rửa các tầng chứa dầu là loại nước thải rất ô nhiễm và khó xử lý vì chúng chứa các chất khó phân hủy và độc hại đối với môi trường

đồng thời nhiễm mặn tới mức 25000 mg/l. Do đó công nghệ sinh học được quan tâm áp dụng nhằm xử lý trước hết là nước thải vệ sinh tàu dầu. Đặc biệt, công nghệ tái sinh sinh học đối với than hoạt tính hạt (GAC) đã bão hòa các hợp chất chứa trong nước thải cần dầu được thải bỏ và Thiết bị lọc màng sinh học (Biofilm Membrane Bioreactor – BF MBR đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy việc sử dụng các VSV thích nghi với nước mặn có khả năng phân hủy các chất ô nhiễm là rất khả thi (Mancini G etal, 2012)

Một loài vi khuẩn chịu mặn - *Staphylococcus xylosus* cũng đã được sử dụng làm vi khuẩn môi (inoculum) cho thiết bị hữu cơ dạng mẻ phân hủy nước thải nhiễm mặn nhân tạo trong điều kiện hiếu khí với ba dạng sinh khối: bùn sinh học, hỗn hợp *Staphylococcus* với bùn sinh học; và *S. xylosus* thuần chủng với các mức nhiễm mặn lần lượt là 5, 10 và 15 g NaCl/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy:

- Hỗn hợp *Staphylococcus* thuần chủng với bùn sinh học cho phép loại bỏ 92.59% COD với nồng độ muối 5g/L NaCl và thời gian lưu thủy lực HRT là 24h.
- Với *S. Xylosus* thuần chủng, hiệu quả loại bỏ COD đạt 86.36% với nồng độ muối 10g/l NaCl và đạt 72.57% với nồng độ muối 15g/l NaCl khi thời gian lưu thủy lực HRT đạt 24h.
- Thời gian lưu thủy lực HRT tăng lên 48h không có hiệu ứng gì đáng kể đến hiệu quả phân hủy hữu cơ, vì vậy HRT = 24h thích hợp kể cả với nồng độ muối cao nhất (15g/l)

Bên cạnh các vi khuẩn chịu mặn, các chủng nấm men đã thích nghi với nồng độ mặn tương đối cao cũng là một nguồn vi sinh vật có khả năng xử lý nước thải nhiễm mặn một cách hiệu quả.

Một số nghiên cứu mới cho thấy sử dụng các chủng nấm men chịu mặn là một hướng nghiên cứu rất có triển vọng. Tuy các chủng nấm men nói chung có hằng số tăng trưởng đặc thù cực đại – u_{max} (maximum specific grow rate) tại nồng độ muối 20g/l thấp hơn so với vi khuẩn, nhưng khi nồng độ muối tăng lên đến >30g/l, hằng số tăng trưởng đặc thù của nấm men không bị suy giảm, trong khi đại lượng này ở các vi khuẩn suy giảm rất mạnh. Ngoài ra các chủng nấm men chịu mặn có thể hoạt động trong một khoảng giá trị pH rộng hơn so với các vi khuẩn và có khả năng loại COD hiệu quả nhất trong khoảng pH: 5,0-5,5. Kết quả vận hành so sánh 2 thiết bị sinh học sử dụng màng lọc với nấm men (YMBR-Yeast Membrane Bioreactor) và vi khuẩn (BMBR-Bacterial Membrane Bioreactor) trong điều kiện COD thấp: 1000mg/l và nồng độ muối cao 32g/l NaCl cho thấy hiệu quả loại COD đạt tới 90% với HRT 5h. Trong cũng điều

kiện, YMBR có thể hoạt động với áp lực xuyên màng 10 lần thấp hơn và ít gây tắt nghẽn màng hơn so với BMBR (Dan N.P.,2003).

Một số nghiên cứu với một vài loại hình nước thải đặc thù khác, chẳng hạn nước thải thuộc da (Lefebre, 2005), nước thải súc rửa tàu dầu (Mancini, 2012), nước thải chế biến hải sản (Vidal, 1997, Mosquera-Corral, 2001) nước thải chế biến dầu oliu (Vitolo, 1999) cũng đã được bước đầu nghiên cứu.

❖ **Tình hình nghiên cứu trong nước:**

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học trong và ngoài quân đội đã thực hiện một số nghiên cứu về chủ đề này và đã phân lập, tuyển chọn các chủng vi sinh vật có khả năng phân hủy chất hữu cơ trong điều kiện nước mặn, thử hoạt tính proteinaza, đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện ngoại cảnh như nhiệt độ, pH ban đầu, nồng độ muối, nồng độ cơ chất... đến hoạt tính của các VSV này. Một số chủng, chẳng hạn các chủng VSV kỵ khí chịu mặn P21, chủng P3 chủng T9 đã được phân loại, bằng cách xác định và so sánh trình tự gen mã hóa với các chủng đã được công bố trên ngân hàng gen quốc tế (NTT Thu, 2010 a,b, 2011; BTT Hà, 2010)

Các nhà khoa học trong và ngoài quân đội cũng đã có nhiều nỗ lực để thu gom và xử lý chất thải và nước thải nhiễm mặn trên một số đảo nói riêng, cũng như xử lý nước thải nhiễm mặn của một số nhà máy chế biến hải sản, với công nghệ xử lý nước thải chủ đạo là sử dụng chế phẩm sinh học, hoặc các công nghệ cổ điển như bể tự hoại, bùn hoạt tính....

Tuy nhiên các công trình này có hiệu quả khá thấp, chủ yếu do áp dụng công nghệ chưa phù hợp, chẳng hạn việc sử dụng chế phẩm sinh học có hạn chế lớn là đòi hỏi thời gian thích nghi và thường xuyên phải bổ sung, thay thế. Hơn nữa, các chế phẩm vi sinh hình thành từ môi trường nước ngọt trên bờ rất khó phát triển trong môi trường nước mặn ngoài đảo

Các hệ thống xử lý nước thải áp dụng công nghệ cổ điển cũng gặp khó khăn vì trong môi trường nước thải có độ mặn cao các VSV thường phát triển rất chậm, không đạt được mật độ sinh khối trong hệ thống đủ cao để phân hủy hiệu quả. Các mô hình sử dụng bùn hoạt tính cũng gặp khó khăn tương tự. Theo các nghiên cứu quốc tế được công bố, với độ mặn từ 3000 mg/l trở lên, sinh khối hiếu khí bị tác động rõ rệt, dẫn đến hiệu quả phân hủy hữu cơ giảm mạnh. Nguyên nhân là độ mặn cao có thể gây ra áp lực thẩm thấu hoặc ức chế các con đường phản ứng trong quá trình phân hủy hữu cơ

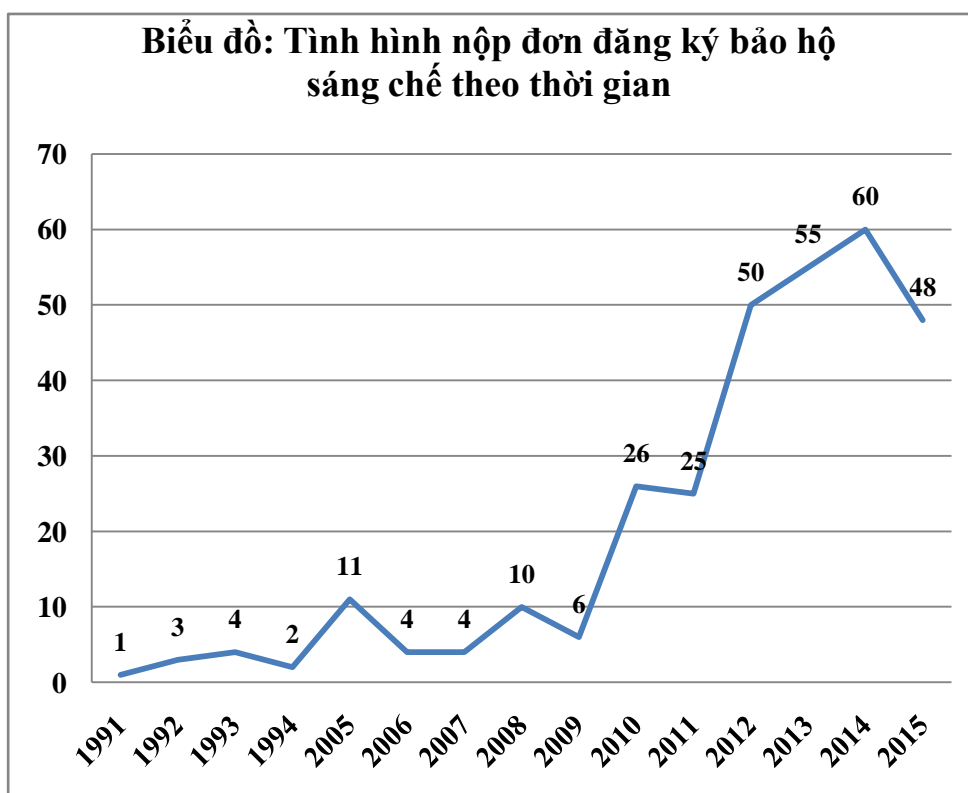
Ngoài ra các kỹ thuật truyền thống còn đòi hỏi điện năng để cấp khí, là một yêu cầu rất khó đáp ứng trên phần lớn các đảo

Trong khi chưa có công nghệ phù hợp, hiện nay trên các đảo chất thải/nước thải sinh hoạt và chăn nuôi được đưa thẳng ra môi trường không qua xử lý, dần dần tích tụ, trên mặt đất cũng như vùng nước ven đảo, có thể thấm xuống tầng nước nông, hoặc gây ô nhiễm cho nước mưa chảy tràn, dẫn đến suy thoái chất lượng nguồn tài nguyên nước vốn rất khan hiếm trên đảo.

II. PHÂN TÍCH XU HƯỚNG NGHIÊN CỨU XỬ LÝ NƯỚC THẢI NHIỄM MẶN TRÊN CƠ SỞ SỐ LIỆU SÁNG CHẾ QUỐC TẾ

1. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về xử lý nước thải nhiễm mặn theo thời gian:

Theo khảo sát tình hình đăng ký sáng chế về công nghệ xử lý nước thải nhiễm mặn trên CSDL Thomson Innovation, hiện nay có khoảng 300 sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ về vấn đề này.



Từ đầu thập niên 90, bắt đầu có sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ về vấn đề này. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế có xu hướng tăng dần theo thời gian và tăng mạnh từ năm 2009 đến nay:

- ✓ Giai đoạn 1991-2009: trung bình mỗi năm có 5 sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ.
- ✓ Giai đoạn 2010-2015: trung bình mỗi năm có 44 sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ.

2. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về xử lý nước thải nhiễm mặn ở các quốc gia:

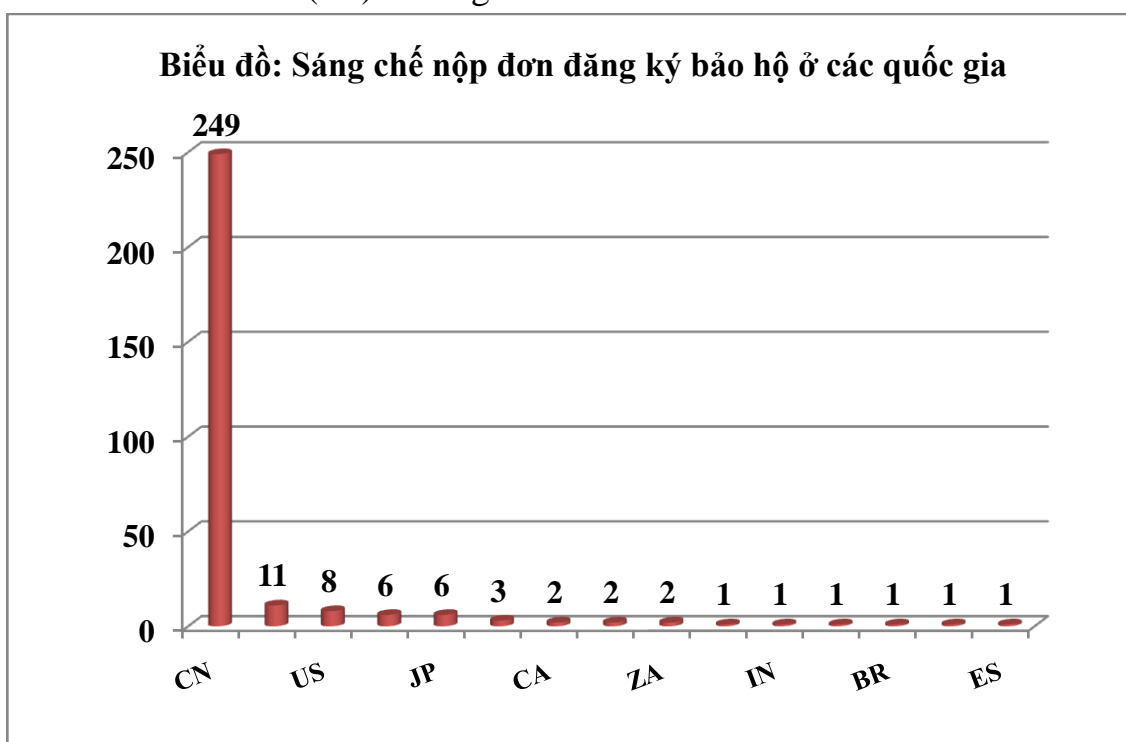
Hiện nay, sáng chế về công nghệ xử lý nước thải nhiễm mặn đang được nộp đơn đăng ký bảo hộ ở 15 quốc gia: Trung Quốc (CN): 249 SC, Hàn Quốc (KR): 11SC, Mỹ (US): 8 SC, Úc (AU): 6 SC, Nhật (JP): 6SC, Mexico (MX): 3SC,

Canada (CA): 2 SC, Đài Loan (TW): 2SC, Nam Phi (ZA): 2 SC, Anh (GB): 1 SC, Ấn Độ (IN): 1 SC, Singapore (SG): 1 CS, Brazil (BR): 1 CS, Hồng Kông (HK): 1SC, Tây Ban Nha (ES): 1 SC.

Ngoài ra, sáng chế về công nghệ xử lý nước thải nhiễm mặn còn được nộp đơn đăng ký bảo hộ ở 2 tổ chức:

Tổ chức sở hữu trí tuệ thế giới (WO): 10 sáng chế

Tổ chức châu Âu (EP): 4 sáng chế



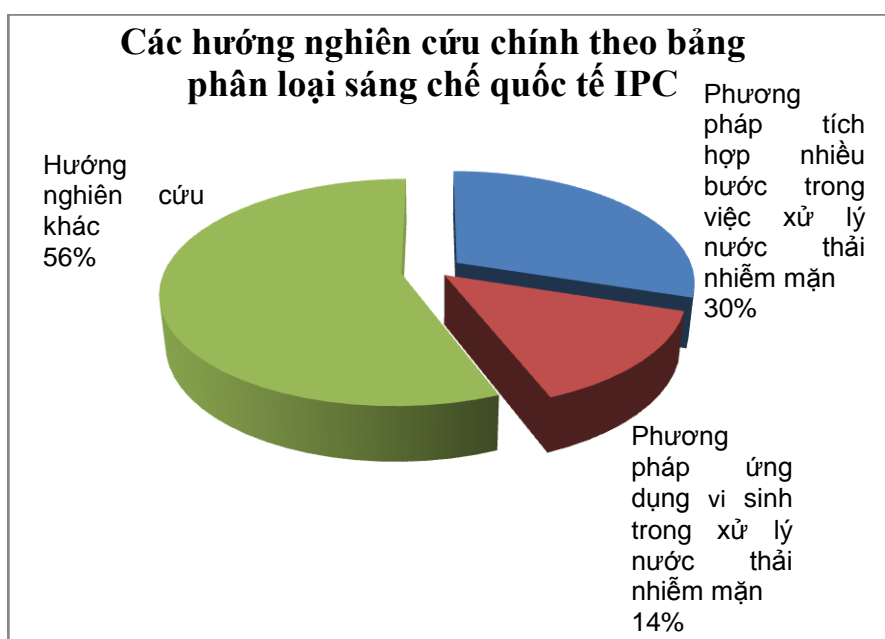
Sáng chế về công nghệ xử lý nước thải nhiễm mặn đăng ký bảo hộ ở các quốc gia thuộc các châu lục, cụ thể như sau:

- ✓ Châu Á: có 7 quốc gia (Trung Quốc, Hàn Quốc, Nhật, Đài Loan, Singapore, Hồng Kông, Ấn Độ)
- ✓ Châu Mỹ: có 4 quốc gia (Mỹ, Mexico, Brazil, Canada)
- ✓ Châu Âu: có 2 quốc gia (Tây Ban Nha, Anh)
- ✓ Châu Phi: có 1 quốc gia (Nam Phi)
- ✓ Châu Úc: có 1 quốc gia (Úc)

3. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về xử lý nước thải nhiễm mặn theo bảng phân loại sáng chế quốc tế IPC:

Theo bảng phân loại sáng chế quốc tế IPC, sáng chế về công nghệ xử lý nước thải nhiễm mặn tập trung nhiều vào các hướng nghiên cứu sau:

- ✓ Hướng nghiên cứu tích hợp nhiều phương pháp trong việc xử lý nước thải nhiễm mặn, lượng sáng chế chiếm 30%. Trong các phương pháp tích hợp để xử lý nước thải nhiễm mặn, lượng sáng chế tập trung nhiều về: phương pháp xử lý nhiệt, phương pháp hóa học, phương pháp điện hóa, phương pháp sinh học, ...
- ✓ Hướng nghiên cứu ứng dụng vi sinh trong xử lý nước thải nhiễm mặn, lượng sáng chế chiếm 14%.
- ✓ Hướng nghiên cứu khác, lượng sáng chế chiếm 56%. Ở đây, gồm nhiều hướng nghiên cứu nhỏ như: nghiên cứu về bản chất của nước thải nhiễm mặn; bản chất của chất gây ô nhiễm; phân lập các chủng vi sinh chịu mặn, ...



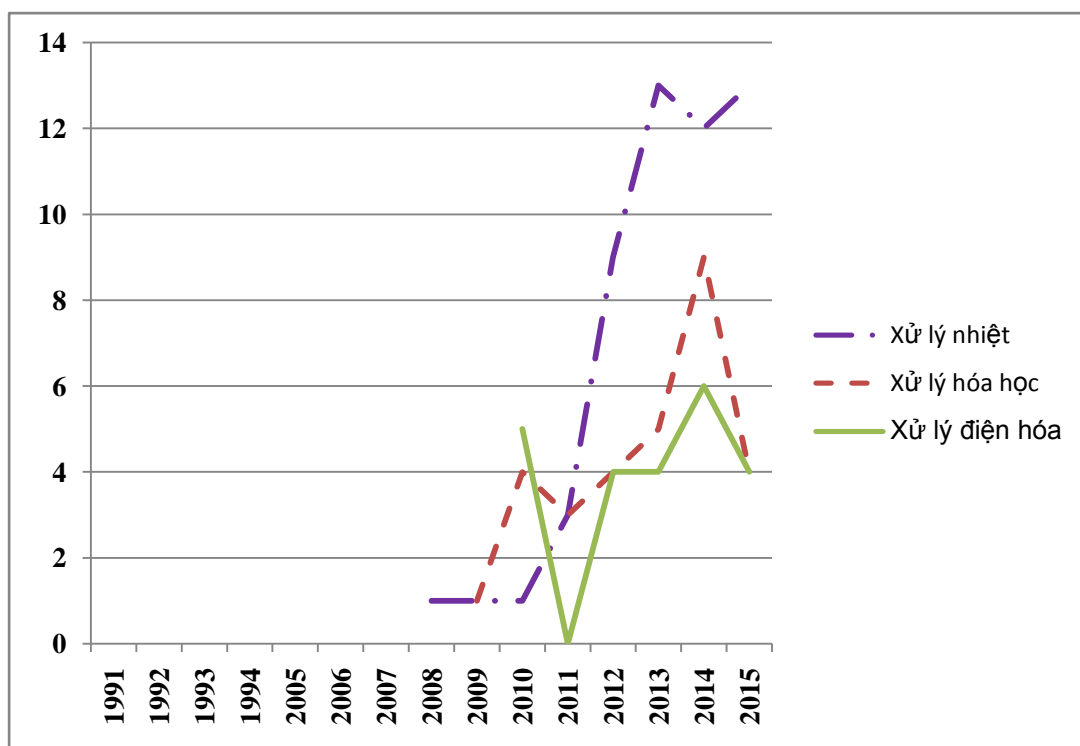
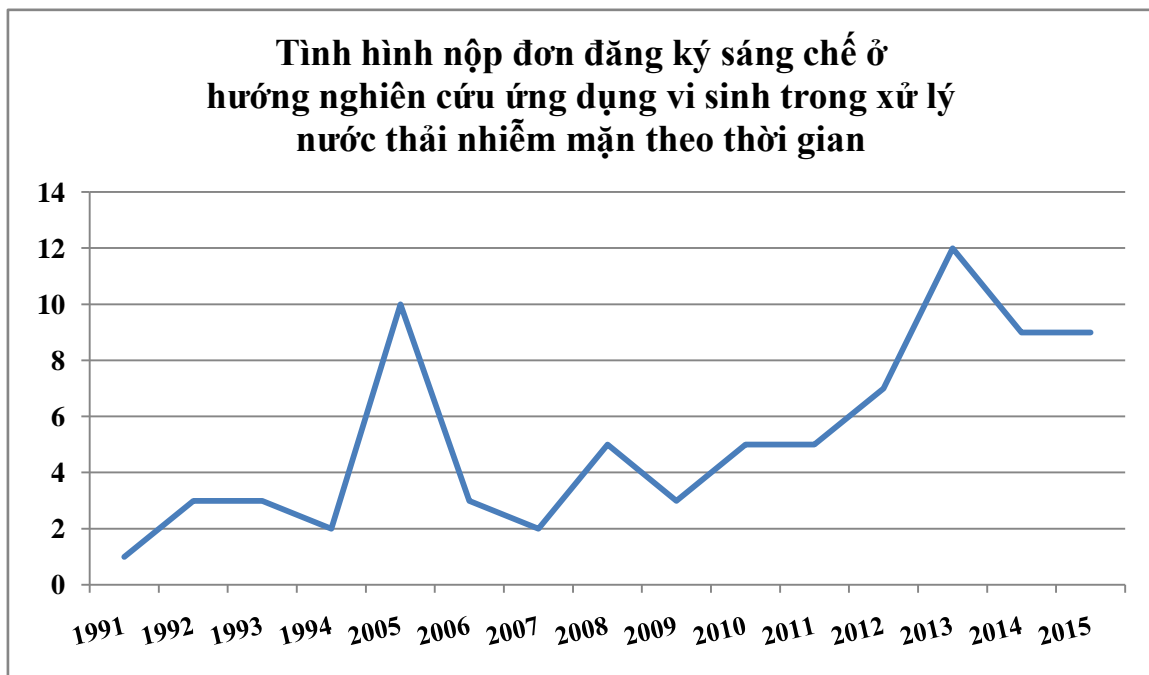
4. Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế ở hướng nghiên cứu ứng dụng công nghệ sinh học trong xử lý nước thải nhiễm mặn:

Trong các hướng nghiên cứu tập trung nhiều sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ, hướng nghiên cứu ứng dụng vi sinh trong xử lý nước thải nhiễm mặn có sáng chế sớm nhất vào đầu thập niên 90, nhìn chung lượng sáng chế thuộc hướng nghiên cứu này có xu hướng tăng dần theo thời gian.

Các hướng nghiên cứu xử lý nước thải nhiễm mặn còn lại (phương pháp nhiệt, phương pháp hóa học, phương pháp điện hóa): có sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ trong khoảng thời gian 10 năm gần đây

➔ Như vậy, hướng nghiên cứu ứng dụng công nghệ vi sinh trong xử lý nước thải nhiễm mặn có sáng chế sớm hơn các hướng nghiên cứu khác khoảng 10 năm

và hướng nghiên cứu này vẫn tiếp tục được quan tâm trong khoảng thời gian gần đây.



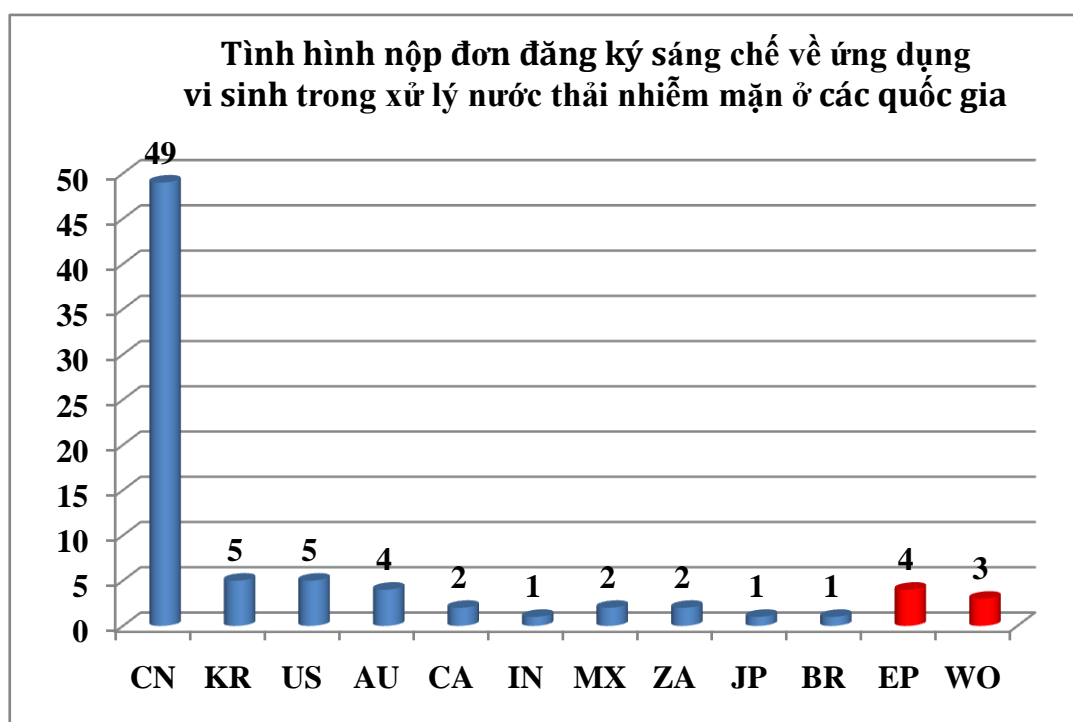
Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế ở hướng nghiên cứu ứng dụng phương pháp xử lý nhiệt, xử lý hóa học, xử lý điện hóa trong việc xử lý nước thải nhiễm mặn theo thời gian

Sáng chế về ứng dụng vi sinh trong xử lý nước thải nhiễm mặn đang được nộp đơn đăng ký bảo hộ ở 10 quốc gia: Trung Quốc, Hàn Quốc, Mỹ, Úc, Canada, Ấn Độ, Mexico, Nam Phi, Nhật Bản và Brazil

Ngoài ra, sáng chế về ứng dụng vi sinh xử lý nước thải nhiễm mặn còn được nộp đơn đăng ký bảo hộ ở 2 tổ chức:

Tổ chức thế giới (WO): 3 sáng chế

Tổ chức châu Âu (EP): 4 sáng chế



Nhìn trên đồ thị, có thể thấy sáng chế về ứng dụng vi sinh trong xử lý nước thải nhiễm mặn được nộp đơn đăng ký bảo hộ chủ yếu ở Trung Quốc, lượng sáng chế nộp đơn bảo hộ ở quốc gia này chiếm tới 68% trên tổng lượng sáng chế về ứng dụng vi sinh để xử lý nước thải nhiễm mặn.

Tuy sáng chế về ứng dụng vi sinh xử lý nước thải nhiễm mặn nộp đơn bảo hộ chủ yếu ở Trung Quốc nhưng đây không phải là quốc gia đầu tiên có sáng chế về vấn đề này, sáng chế đầu tiên được nộp đơn đăng ký bảo hộ ở Mỹ; còn ở Trung Quốc, sáng chế nộp đơn đăng ký bảo hộ trong khoảng 10 năm gần đây.

Trong những năm thập niên 90, sáng chế về ứng dụng vi sinh xử lý nước thải nhiễm mặn nộp đơn đăng ký bảo hộ ở: Mỹ, Úc, Nam Phi, Canada và 2 tổ chức: Tổ chức thế giới (WO), Tổ chức châu Âu (EP).

**Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về ứng dụng vi sinh
xử lý nước thải nhiễm mặn trong thập niên 90**

1991	1992	1993	1994
Mỹ	Úc	Mỹ	Úc
	EP	Nam Phi	EP
	WO	Canada	

Từ năm 2005 đến nay, khu vực châu Á bắt đầu có sáng chế về ứng dụng công nghệ sinh học xử lý nước thải nhiễm mặn, sáng chế đăng ký bảo hộ ở 3 quốc gia: Trung Quốc, Nhật, Hàn Quốc. Trong đó, Trung Quốc là quốc gia liên tục có sáng chế nộp đơn từ 2005-2015.

**Tình hình nộp đơn đăng ký sáng chế về ứng dụng vi sinh
xử lý nước thải nhiễm mặn trong giai đoạn 2005-2015**

2005	2006	2007	2008	2009
Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc
Nhật	Mexico		Mỹ	
Braxin	Ấn Độ			
Nam Phi				
Canada				
Úc				
EP				

2010	2011	2012	2013	2014	2015
Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc	Trung Quốc
	Mexico	Hàn Quốc	Hàn Quốc	Hàn Quốc	Hàn Quốc
	Úc			Mỹ	Mỹ
				WO	WO

III. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ VI SINH ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI HỮU CƠ NHIỄM MẶN_ ĐỀ TÀI NGHIÊN CỨU CỦA VIỆN NHIỆT ĐỐI MÔI TRƯỜNG_ VIỆN KH&CN QUÂN SỰ

1. Mục tiêu của đề tài:

Nước thải nhiễm mặn là một đối tượng khá đa dạng và phức tạp, nhưng có đặc điểm chung là có nồng độ muối cao, đòi hỏi những công nghệ xử lý đặc biệt, phù hợp với đối tượng này. Trên thế giới trong khoảng 15 năm gần đây cũng đã có một số công trình nghiên cứu về chủ đề này, tập trung chủ yếu vào các nội dung như sử dụng các vi khuẩn chịu mặn (halotolerant) và ưa mặn (halophilic), cũng như một số chủng nấm men với các kỹ thuật hiếu khí kết hợp với màng lọc, ở quy mô phòng thí nghiệm. Tuy nhiên kỹ thuật kỵ khí và nghiên cứu quy mô pilot là những vấn đề còn ít được đề cập. Riêng ở Việt Nam, trong khi các đối tượng nghiên cứu khá rõ, và yêu cầu rất cấp bách, lại chưa có các công trình nghiên cứu cấp bộ và cấp nhà nước nào về công nghệ xử lý nước thải nhiễm mặn được thực hiện trong những năm gần đây.

Vì thế đề tài này được đề xuất, với các mục tiêu sau đây:

❖ Mục tiêu trước mắt:

Phân lập một số chủng vi sinh vật có sẵn tại Việt Nam có khả năng loại bỏ các chất hữu cơ (COD) và dinh dưỡng (N) có trong nước thải bị nhiễm mặn, trên cơ sở đó xây dựng và thử nghiệm một số quy trình công nghệ vi sinh có khả năng xử lý nước thải sinh hoạt/chăn nuôi/sản xuất nhiễm mặn một cách hiệu quả.

❖ Mục tiêu dài hạn:

Xây dựng các quy trình công nghệ xử lý nước thải bị nhiễm mặn bao gồm nước thải sinh hoạt/chăn nuôi và các loại hình nước thải công nghiệp nhiễm mặn đặc thù (chế biến thủy hải sản vv...) hiệu quả để sử dụng trên các hải đảo và các vùng nhiễm mặn, thiếu nước ngọt khác.

Để đạt được các mục tiêu này cần thực hiện một số nội dung nghiên cứu chủ yếu bao gồm:

- Phân lập và định danh một số chủng vi sinh vật, bao gồm cả nấm men và vi khuẩn có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn.
- Phát triển sinh khối mật độ cao trong môi trường nước mặn bằng các phương pháp khác nhau như thích nghi từng bước; cố định hóa tế bào (cell immobilization) bằng vật liệu hỗ trợ hay cố định hóa tế bào bằng vật mang.

- So sánh đặc tính kỹ thuật của các loại sinh khối mật độ cao về khả năng phân hủy hữu cơ; loại bỏ N,P, tính ổn định và các thông số động học trong điều kiện hiếu khí và kỵ khí.
- Thử nghiệm tính năng phân hủy nước thải nhiễm mặn quy mô phòng thí nghiệm và quy mô pilot.

2. Nội dung nghiên cứu khoa học của đề tài:

Nội dung 1: Tổng quan các nghiên cứu trong và ngoài nước về xử lý nước thải nhiễm mặn bằng công nghệ sinh học. Điều tra, khảo sát một số chủng vi sinh vật (VSV) có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn và nước thải nhiễm mặn ở Việt Nam.

1.1. Tổng quan các nghiên cứu trong và ngoài nước về xử lý nước thải nhiễm mặn bằng công nghệ sinh học.

1.2. Điều tra, khảo sát, lấy mẫu và lựa chọn sơ bộ một số chủng vi sinh vật có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn và nước thải nhiễm mặn ở Việt Nam.

Nội dung 2: Phân lập và nuôi cấy một số chủng VSV (nấm men và vi khuẩn) có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn, nước thải nhiễm mặn và khảo sát các đặc tính hình thái, động học cơ bản của chúng.

2.1. Nuôi cấy một số chủng nấm men có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn và nước thải nhiễm mặn.

2.2. Nuôi cấy một số chủng vi khuẩn có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn và nước thải nhiễm mặn.

2.3. Phân lập một số chủng nấm men có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn và nước thải nhiễm mặn và khảo sát các đặc tính cơ bản của chúng (hình thái, động học).

2.4. Phân lập một số chủng vi khuẩn có khả năng phát triển trong môi trường nước mặn và nước thải nhiễm mặn và khảo sát các đặc tính cơ bản của chúng (hình thái, động học).

Nội dung 3: Định danh một số chủng VSV chịu mặn và ưa mặn.

3.1. Thiết kế primer

3.2. Ly trích DNA

3.3. Nhân đoạn gen đặc hiệu

3.4. Đánh dấu huỳnh quang trình tự đích

3.5. Giải trình tự gen đích

3.6. Phân tích trình tự gen và định danh chủng

Nội dung 4: Phát triển và khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của VSV hiếu khí trong các thí nghiệm mẻ.

4.1. Phát triển sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao trong môi trường nước mặn trong điều kiện hiếu khí bằng phương pháp thích nghi từng bước.

4.2. Phát triển sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao trong môi trường nước mặn trong điều kiện hiếu khí bằng phương pháp cố định hóa tế bào (cell immobilization) với vật liệu hỗ trợ.

4.3. Phát triển sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao trong môi trường nước mặn trong điều kiện hiếu khí bằng phương pháp cố định hóa tế bào (cell immobilization) bằng vật mang.

4.4. Khảo sát tính năng xử lý nước thải hữu cơ nhiễm mặn của sinh khối nấm men và vi khuẩn hiếu khí trong các thí nghiệm mẻ.

Nội dung 5: Phát triển và khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của VSV kỵ khí trong các thí nghiệm mẻ.

5.1. Phát triển sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao trong môi trường nước mặn trong điều kiện kỵ khí bằng phương pháp thích nghi từng bước.

5.2. Phát triển sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao trong môi trường nước mặn trong điều kiện kỵ khí bằng phương pháp cố định hóa tế bào với vật liệu hỗ trợ.

5.3. Phát triển sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao trong môi trường nước mặn trong điều kiện kỵ khí bằng phương pháp cố định hóa tế bào bằng vật mang.

5.4. Khảo sát tính năng xử lý nước thải hữu cơ nhiễm mặn của sinh khối nấm men và vi khuẩn kỵ khí trong các thí nghiệm mẻ.

Nội dung 6: Lựa chọn và thử nghiệm sinh khối với các thiết bị liên tục.

6.1. Lựa chọn sinh khối trên cơ sở so sánh đặc tính kỹ thuật của các loại hình sinh khối nấm men và vi khuẩn mật độ cao hiếu khí và kỵ khí về:

- Khả năng phân hủy hữu cơ (COD)
- Khả năng loại TN và $\text{NH}_4\text{-N}$
- Các thông số động học
- Tính ổn định

6.2. Thử nghiệm tính năng phân hủy nước thải nhiễm mặn trong các thiết bị liên tục áp dụng kỹ thuật kỵ khí quy mô phòng thí nghiệm.

6.3. Thử nghiệm tính năng phân hủy nước thải nhiễm mặn trong các thiết bị liên tục áp dụng kỹ thuật hiếu khí quy mô phòng thí nghiệm.

6.4. Thử nghiệm tính năng phân hủy nước thải nhiễm mặn trong các thiết bị liên tục áp dụng kỹ thuật kết hợp hiếu khí và kỵ khí quy mô phòng thí nghiệm.

Nội dung 7: Thiết kế, chế tạo, lắp đặt và vận hành pilot xử lý nước thải nhiễm mặn sử dụng sinh khối được lựa chọn.

7.1. Lựa chọn sơ đồ công nghệ phù hợp.

7.2. Thiết kế pilot xử lý nước thải nhiễm mặn sử dụng sinh khối được lựa chọn.

7.3. Chế tạo và lắp đặt pilot xử lý nước thải nhiễm mặn.

7.4. Nuôi cấy sinh khối nạp pilot.

7.5. Vận hành pilot xử lý nước thải nhiễm mặn.

Nội dung 8: Tổng hợp đánh giá quy trình công nghệ; định hướng triển khai, hoàn thiện và mở rộng kết quả nghiên cứu.

3. Phương pháp nghiên cứu, kỹ thuật sử dụng:

Sử dụng các phương pháp thu thập thông tin, điều tra thực tế nhu cầu và hiện trạng trong nước, tham khảo tình hình công nghệ và phương pháp triển khai của quốc tế, từ đó đưa ra giải pháp phù hợp cho hoàn cảnh Việt Nam.

Khảo sát một số nhà máy chế biến thủy hải sản ven biển để tìm nguồn VSV chịu mặn, thu các mẫu bùn/nước thải chứa VSV chịu mặn.

Sử dụng các phương pháp kỹ thuật phân lập nấm men chịu mặn và ưa mặn với các mẫu bùn/nước thải chứa VSV chịu mặn thu được.

Sử dụng các phương pháp kỹ thuật phân lập vi khuẩn chịu mặn và ưa mặn các mẫu bùn/nước thải chứa VSV chịu mặn thu được.

Áp dụng phương pháp định danh vi khuẩn và nấm men đã phân lập bao gồm các công đoạn: thiết kế primer; ly trích DNA; nhân đoạn gen đặc hiệu; đánh dấu huỳnh quang trình tự đích; giải trình tự gen đích; phân tích trình tự gen và định danh chủng.

Sử dụng các phương pháp kỹ thuật cố định hóa VSV như dùng các polymer đặc dụng hay các vật liệu hỗ trợ bám dính.

Sử dụng các phương pháp phân tích hóa lý công cụ như kính hiển vi điện tử quét SEM, để đánh giá hình thái VSV hoặc sinh khối.

Sử dụng các phương pháp tiêu chuẩn để xác lập các thông số động học của VSV.

Sử dụng các phương pháp phân tích hóa học và hóa lý tiêu chuẩn để đo đạc, đánh giá hiệu quả xử lý nước thải.

Phương pháp thí nghiệm dạng mẻ.

Phương pháp thí nghiệm sử dụng các thiết bị đơn lẻ hay kết hợp dạng liên tục (UASB, UFAF, FBR, SBR...).

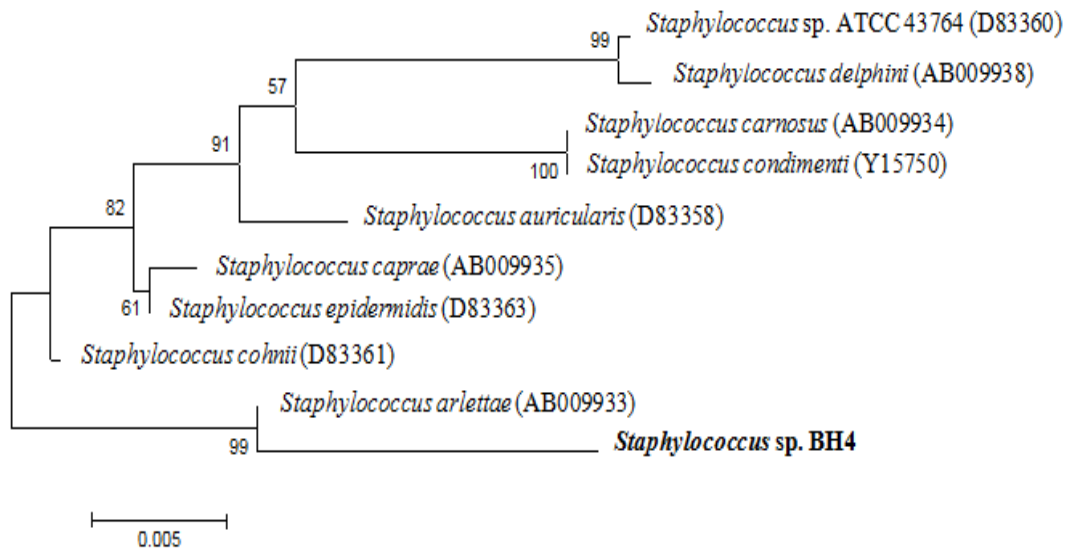
4. Phân lập, định danh 4 chủng vi sinh vật chịu mặn và ưa mặn:

Để có thể phân lập được các vi sinh vật ưa mặn/chịu mặn trong thời gian ngắn và thu được lượng sinh khối đủ lớn, phù hợp với mục tiêu nghiên cứu phát triển công nghệ, nhóm thực hiện đề tài đã phân lập các vi sinh vật ưa mặn/chịu mặn trong các nguồn bùn thải/nước thải nhiễm mặn từ một nhà máy chế biến hải sản gần biển có nước thải sản xuất với cường độ ô nhiễm tương đối cao và nhiễm mặn.

Nhóm đề tài cũng đã sử dụng kỹ thuật thích nghi từng bước, với độ mặn cao dần từ 5, 10, 15, 20, 25 và 30 g/l NaCl, để thu được sinh khối vi sinh vật.

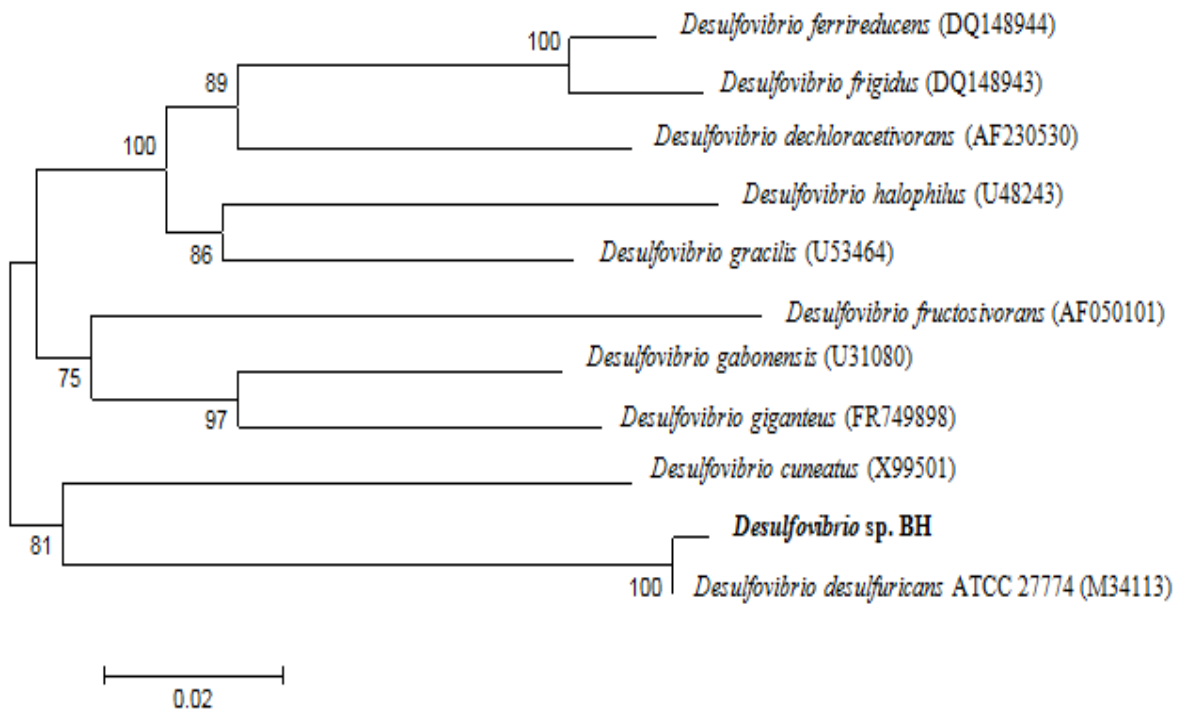
4.1. Phân lập, nuôi cấy và định danh vi sinh vật hiếu khí chịu mặn:

Vi khuẩn hiếu khí do nhóm đề tài phân lập được có độ tương đồng cao lên đến 99% với chủng *Staphylococcus arlettae* (AB009933), qua khảo sát hình thái khuẩn lạc và hình thái tế bào dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM), chủng vi khuẩn được định tên là *Staphylococcus sp. BH4*. Tốc độ tăng trưởng tối đa μ_{max} tại các nồng độ NaCl 5 g/L, 10 g/L và 15 g/L lần lượt là 4,625; 1,064 và 2,203 ngày⁻¹. Hệ số năng suất tăng trưởng (Y) của các vi khuẩn hiếu khí tăng dần tương ứng với sự tăng dần nồng độ muối NaCl: 3,293; 4,66 và 11,723mgVSS/mgCOD.



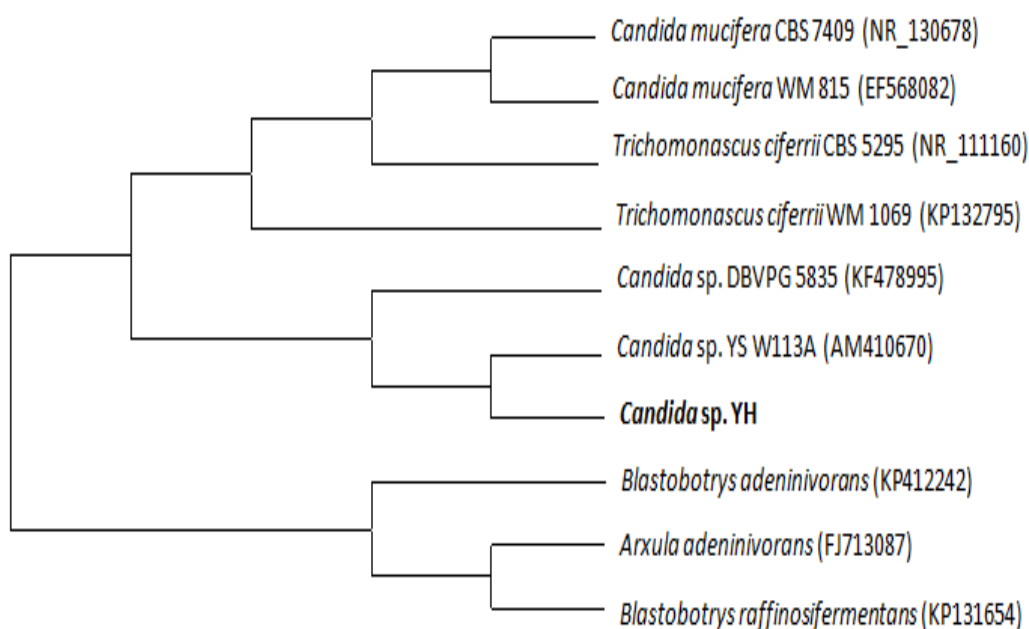
4.2. Phân lập, nuôi cấy và định danh vi sinh vật kỵ khí chịu mặn:

Kết quả giải trình tự gen cho thấy chủng vi khuẩn kỵ khí phân lập được có mức tương đồng cao với các vi khuẩn kỵ khí thuộc chi *Desulfovibrio* và tương đồng 100% với chủng *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC27774 (M34113), chủng vi khuẩn kỵ khí này có thể thuộc chi *Desulfovibrio* và được đặt tên là *Desulfovibrio* sp. BH.



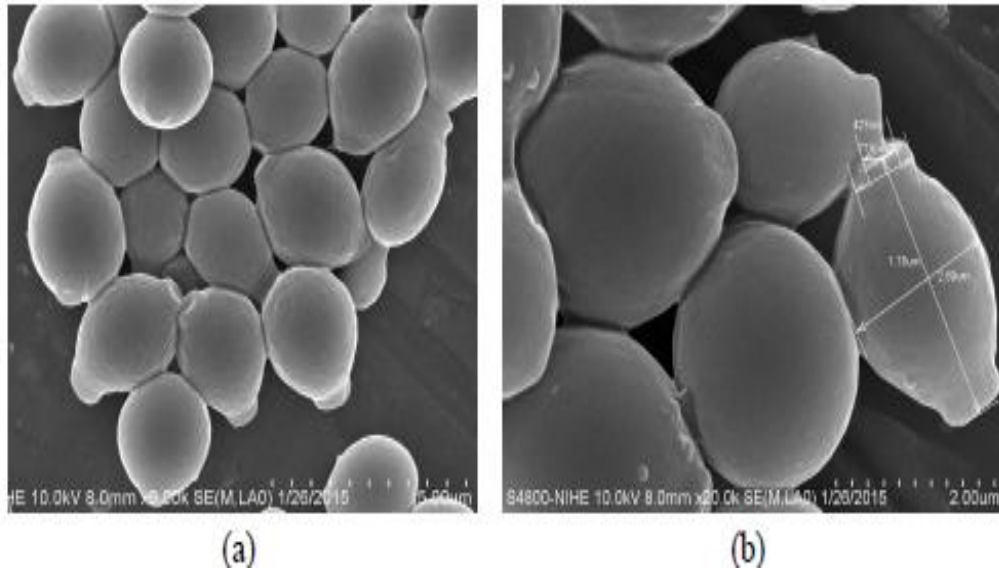
4.3. Phân lập, nuôi cấy và định danh nấm men chịu mặn:

Nhóm nghiên cứu đã phân lập chủng nấm men YH có quan hệ gần gũi và mức độ tương đồng cao với các chủng nấm men thuộc chi *Candida*. Đặc biệt, chủng YH tương đồng 92% chủng *Candida* sp. YS W113A (AM410670). Kết hợp với việc quan sát hình thái khuẩn lạc và hình thái tế bào dưới kính hiển vi điện tử quét, chủng YH được định tên là *Candida* sp. YH. Tốc độ tăng trưởng tối đa μ^{\max} tại các nồng độ NaCl 20 g/L, 25 g/L và 30 g/L lần lượt là 2,79; 2,77 và 2,93 ngày⁻¹. Hệ số năng suất tăng trưởng (Y) của nấm men giảm dần tương ứng với sự tăng dần nồng độ muối NaCl: 0,4271; 0,281 và 0,2564 mgVSS/mgCOD, khá tương đồng với các số liệu quốc tế.



Chủng YH tương đồng 92% chủng *Candida* sp. YS W113A (AM410670) được định tên là *Candida* sp. YH.

Kết quả SEM được trình bày trên hình sau, cho thấy hình thái tế bào được quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét có độ phóng đại 9.000 lần (Hình a) và độ phóng đại 20.000 lần (Hình b). Tế bào có dạng hình ovan, là hình thái cơ bản của nấm men. Mật độ tế bào nấm men dày đặc và chiếm ưu thế trong mẫu bùn quan sát. Kết quả này cũng phù hợp với một số nghiên cứu trên thế giới sử dụng nấm men để xử lý nước thải trong điều kiện nhiễm mặn. Kết quả hình SEM cho thấy nấm men có khả năng chịu mặn tốt, sinh trưởng và phát triển trong điều kiện độ mặn lên đến 30.000 mg/l.



Hình: Hình thái tế bào nấm men tại nồng độ muối 30.000mg/L

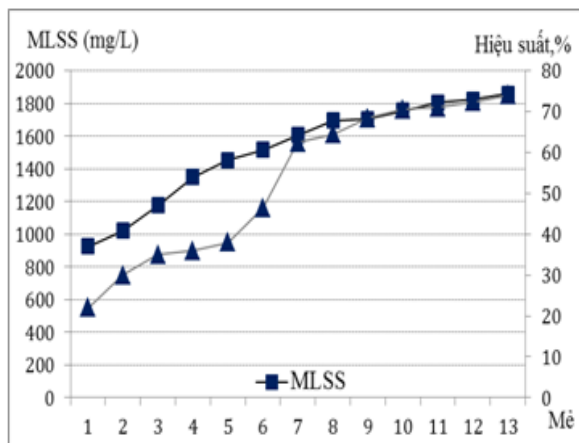
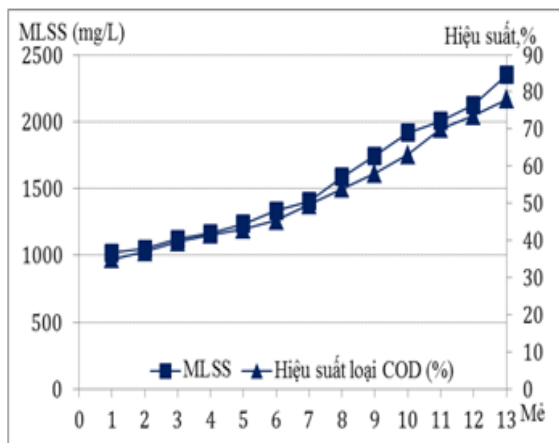
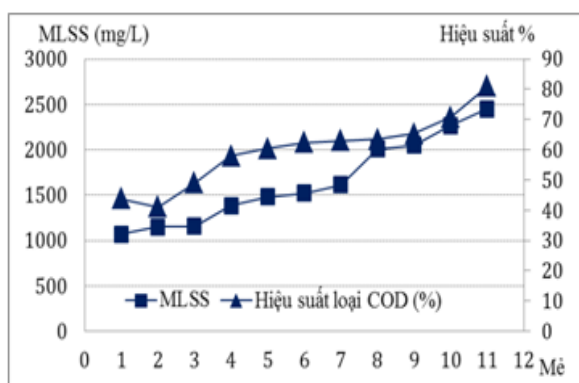
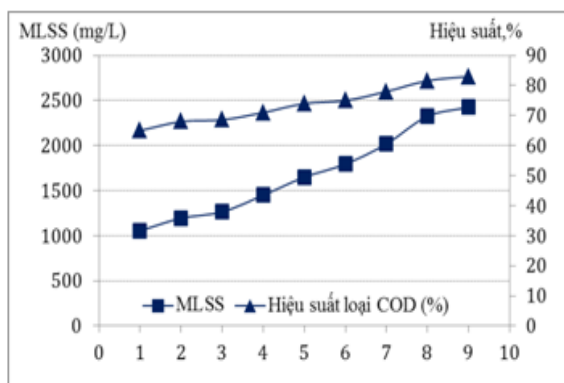
4.4. Phân lập nuôi cấy và định danh vi khuẩn Anammox chịu mặn:

Nhóm nghiên cứu đã phân lập các chủng Anammox hoạt động tốt với độ mặn 25g/L và kết quả giải trình tự gen, cho thấy trình tự mẫu tương đồng 100% với các chủng: Uncultured bacterium clone Ana17-2-17 (gb|KP693147.1); Uncultured anaerobic ammonium-oxidizing bacterium clone ZG4737 (gb|KJ917252.1); Uncultured bacterium clone UASB_37 (gb|KC736554.1); Uncultured planctomycetes clone KT3 (gb|GU294781.1).

5. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của các vi sinh vật chịu mặn, ưa mặn

5.1. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của vi sinh vật trong thí nghiệm mẻ

5.1.1. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của vi sinh vật hiếu khí trong các thí nghiệm mẻ:



❖ Sinh khối hiếu khí:

- ✓ 5 g/L: đạt max 3.250 mg/l sau 9 mẻ.
- ✓ 10 g/L: max 3.025 mg/l sau 11 mẻ
- ✓ 15 g/L: max 3.015 mg/l sau 13 mẻ.
- ✓ 20 g/L: max 3.015 mg/l sau 13 mẻ.

❖ Hiệu quả xử lý:

Sinh khối hiếu khí tại nồng độ 5- 10g/L có hiệu quả loại COD trung bình khoảng 80%. Khi tăng đến 20g/L vi khuẩn cần thời gian thích nghi lâu hơn và hiệu quả loại COD giảm đáng kể.

5.1.2. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của nấm men trong các thí nghiệm mẻ:

Sau khi phân lập nấm men, thí nghiệm được tiến hành với nồng độ muối NaCl thay đổi lần lượt 20.000mg/l, 25.000mg/l, 30.000mg/l và đo đạc các giá trị đầu ra COD và MLSS. Trong suốt quá trình làm giàu, sinh khối nấm men và hiệu quả loại COD tăng dần theo thời gian.

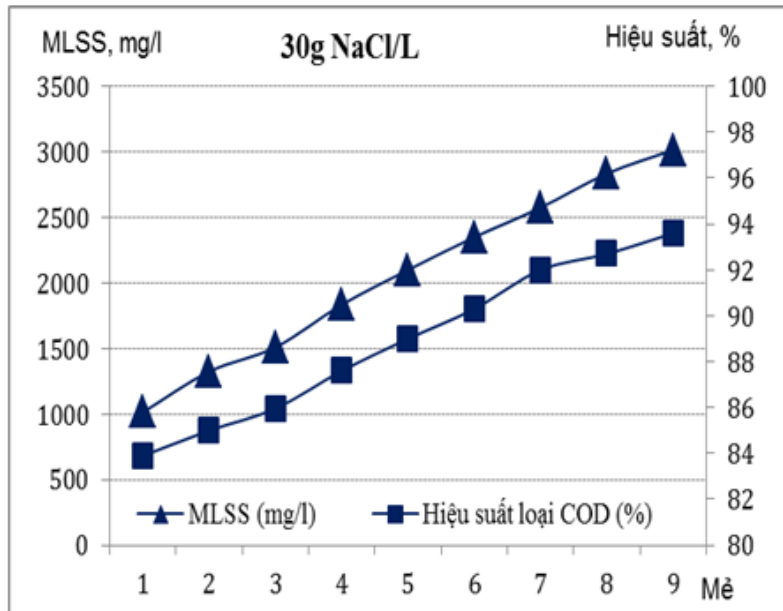
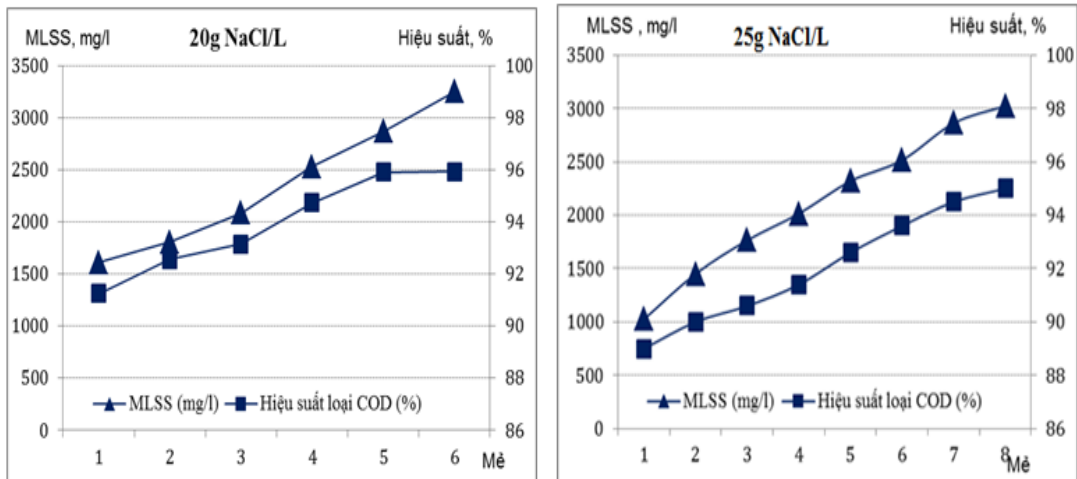
Tại nồng độ muối 20g/l, thí nghiệm hoàn thành khi MLSS tăng dần 3.000mg/l trong 6 mẻ với hiệu quả xử lý COD cao, trên 90% từ những mẻ đầu tiên. MLSS tăng dần, tăng chậm ở những mẻ đầu tiên của thí nghiệm. Sau đó, có sự tăng rõ rệt từ mẻ 4 cho đến khi đạt 3.000mg/l ở mẻ thứ 7. Hiệu quả loại COD cao nhất lên đến 96% với giá trị COD đầu ra tương ứng 203mg/l.

Tại nồng độ muối 25g/l, thời gian hoàn thành thí nghiệm là 8 mẻ. Hiệu quả loại COD tăng dần theo thời gian, tuy nhiên, không có sự thay đổi rõ rệt giữa các mẻ, dần dần ổn định trong khoảng 89% đến 90% ở 4 mẻ đầu tiên. MLSS cũng theo xu hướng tăng dần theo thời gian và đạt 3000mg/l tại mẻ thứ 8. Hiệu quả loại COD cao nhất 95% với giá trị COD đầu ra tương ứng là 250mg/l.

Tại nồng độ muối 30g/l, thí nghiệm kết thúc sau 9 mẻ. Hiệu quả loại COD bắt đầu giảm so với nồng độ muối 20g/l và 25g/l. Những mẻ đầu tiên tại nồng độ muối này, hiệu quả xử lý đạt 83% với giá trị COD đầu ra là 805mg/l. Sau đó, hiệu quả loại COD tăng dần và kết thúc thí nghiệm với hiệu quả loại cao nhất là 93.6% tương ứng với giá trị COD đầu ra là 320 mg/l.

Sự khác biệt giữa hiệu quả xử lý cũng như thời gian hoàn thành quá trình làm giàu nấm men có thể được giải thích bằng ảnh hưởng của nồng độ muối, là nhân tố gây nên sự thay đổi cân bằng ion trong tế bào nấm men, vì thế yêu cầu thời gian để thích nghi. Ngoài ra, độ mặn có khả năng gây ức chế những phản ứng trong quá trình phân hủy sinh học, gây ly giải tế bào làm tăng lượng chất thải rải. Điều này có thể lý giải giá trị COD đầu ra tăng dần ở nồng độ muối cao hơn mặc dù MLSS tại mỗi nồng độ muối đều đạt khoảng 3000mg/l khi kết thúc thí nghiệm.

Hình: Hiệu quả loại COD của nấm men tại nồng độ muối 20g/l, 25g/l và 30g/l



Thí nghiệm:

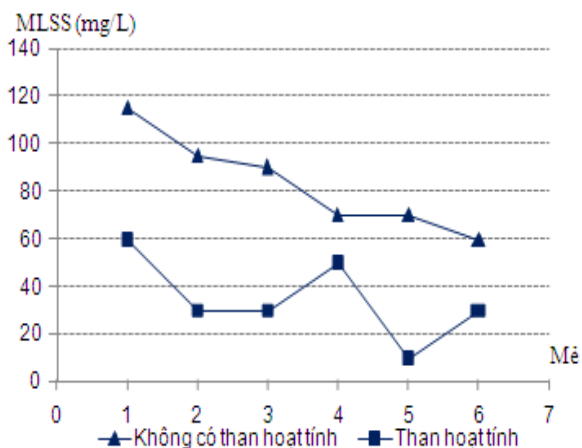
NaCl 20 g/L: SKNM đạt 3.250 mg/l sau 6 mê

NaCl 25 g/L: SKNM đạt 3.025 mg/l sau 8 mê

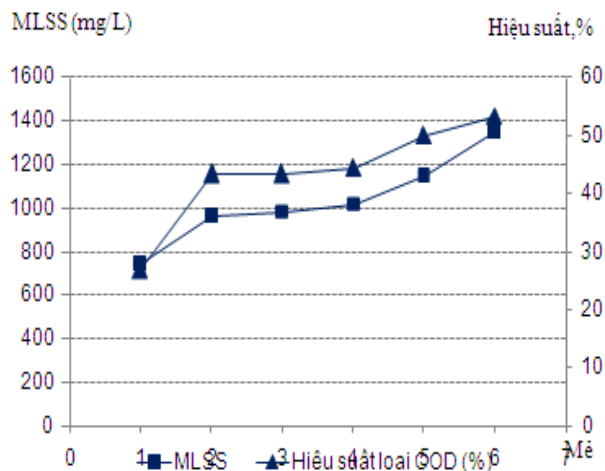
NaCl 30 g/L: SKNM đạt 3.015 mg/l sau 9 mê.

Hiệu quả loại COD tại NaCl 30 g/L: > 93%.

5.1.3. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của vi sinh vật kỵ khí trong các thí nghiệm mề



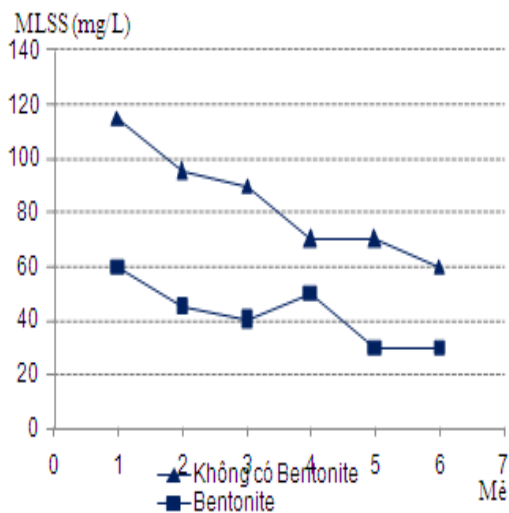
Thất thoát MLSS



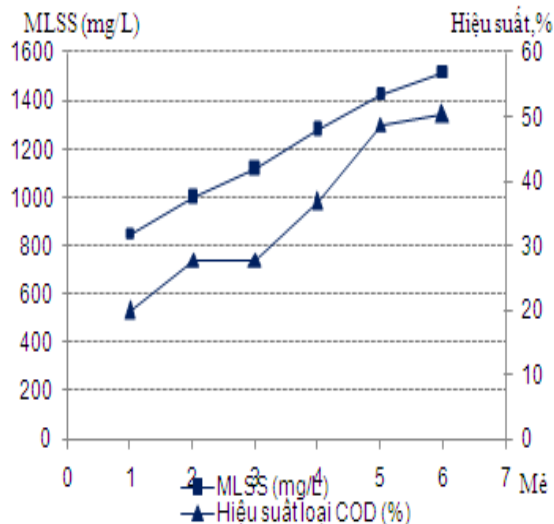
Hiệu suất loại COD

NaCl 20g/L; 7 mề

Than hoạt tính giúp giữ lại MLSS trong thiết bị, giảm thất thoát sinh khối, qua đó tăng đáng kể hiệu quả loại COD



Thất thoát MLSS

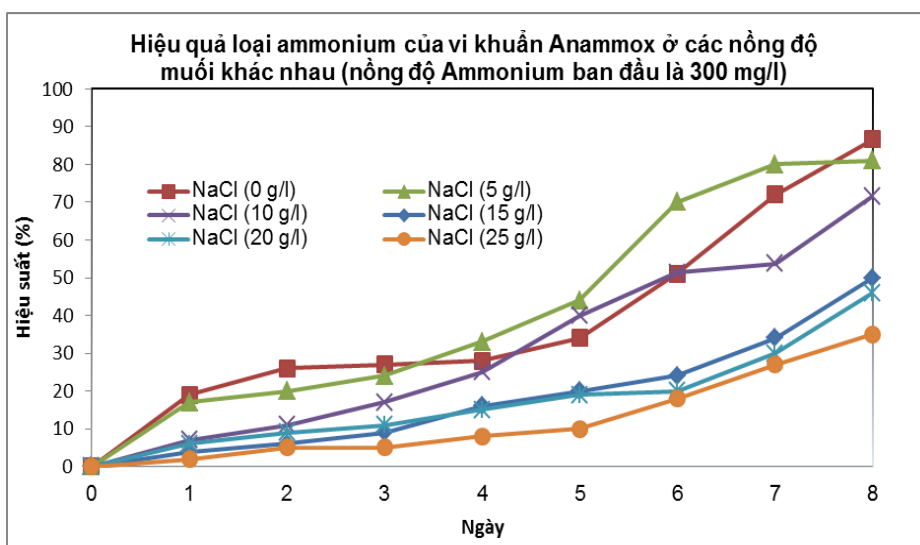
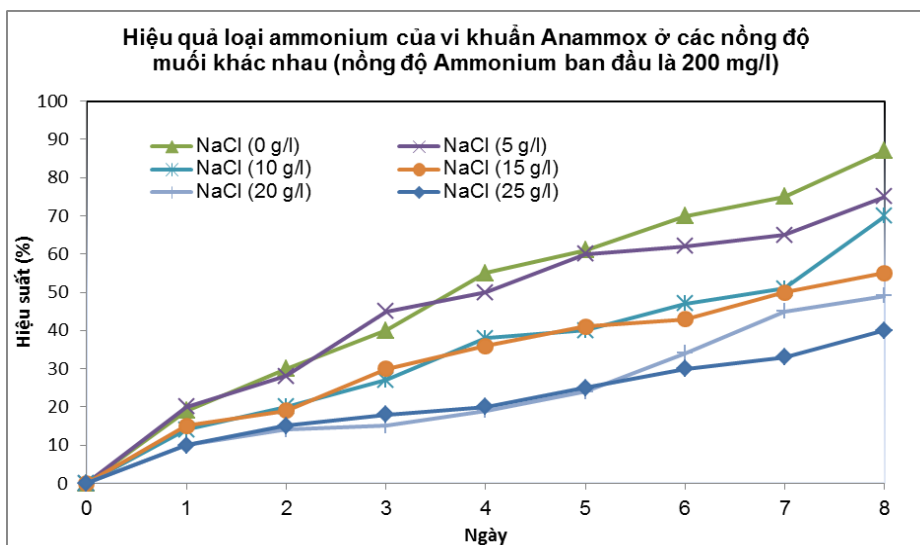


Hiệu suất loại COD

NaCl 20g/L; 7 mề

Bentonite giúp giữ lại MLSS trong thiết bị, giảm thất thoát sinh khối, qua đó tăng đáng kể hiệu quả loại COD, cao hơn so với GAC.

5.1.4. Khảo sát tính năng xử lý nước thải nhiễm mặn của vi khuẩn Anammox trong các thí nghiệm mẻ:



Vi khuẩn anammox, phân lập từ nước thải chăn nuôi heo, đã thích nghi và phát triển với các nồng độ muối cao dần từ 5, 10, 15... đến 25g/l NaCl, trong các thí nghiệm mẻ cho phép loại bỏ $\text{NH}_4\text{-N}$, với hiệu suất giảm dần từ 75 đến 40%.

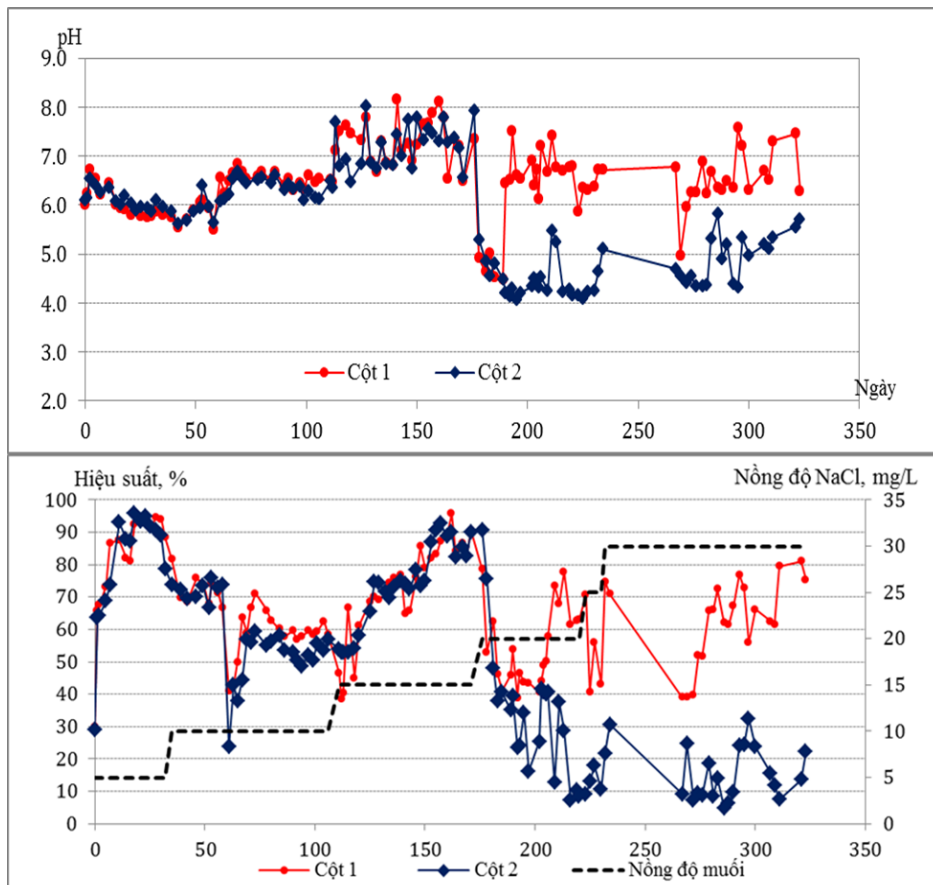
5.1.5. Kết quả nghiên cứu:

Kết quả nghiên cứu với các thí nghiệm mẻ cho thấy để phân hủy hữu cơ, loại bỏ COD trong nước thải nhiễm mặn có thể sử dụng:

- Sinh khối vi khuẩn hiếu khí, vi khuẩn kỵ khí và nấm men hiếu khí đã làm giàu qua các thí nghiệm tĩnh (mẻ), với khoảng độ mặn từ 5 – 30 g/l với hiệu quả giảm dần theo độ mặn tăng.
- Tuy nhiên việc phân lập, làm giàu nấm men kỵ khí không cho kết quả khả quan.
- Để loại bỏ $\text{NH}_4\text{-N}$ cần sử dụng vi khuẩn anammox, tuy nhiên khó khăn là cần thích nghi sinh khối anammox từ những độ mặn tương đối thấp (2-4 g/L) đến các độ mặn cao và rất cao: 5,10... 30g/l NaCl.
- Về mặt thiết bị liên tục, có thể sử dụng các dạng thiết bị kỵ khí cao tải (UASB, hybrid UASB...) và thiết bị nấm men độc lập hoặc nối tiếp, với 2 trường hợp khác nhau: có điều chỉnh pH và không điều chỉnh pH.

5.2. Thử nghiệm sinh khối vi sinh vật với các thí nghiệm liên tục:

5.2.1. Thử nghiệm sinh khối vi sinh vật kỵ khí với các thiết bị liên tục:



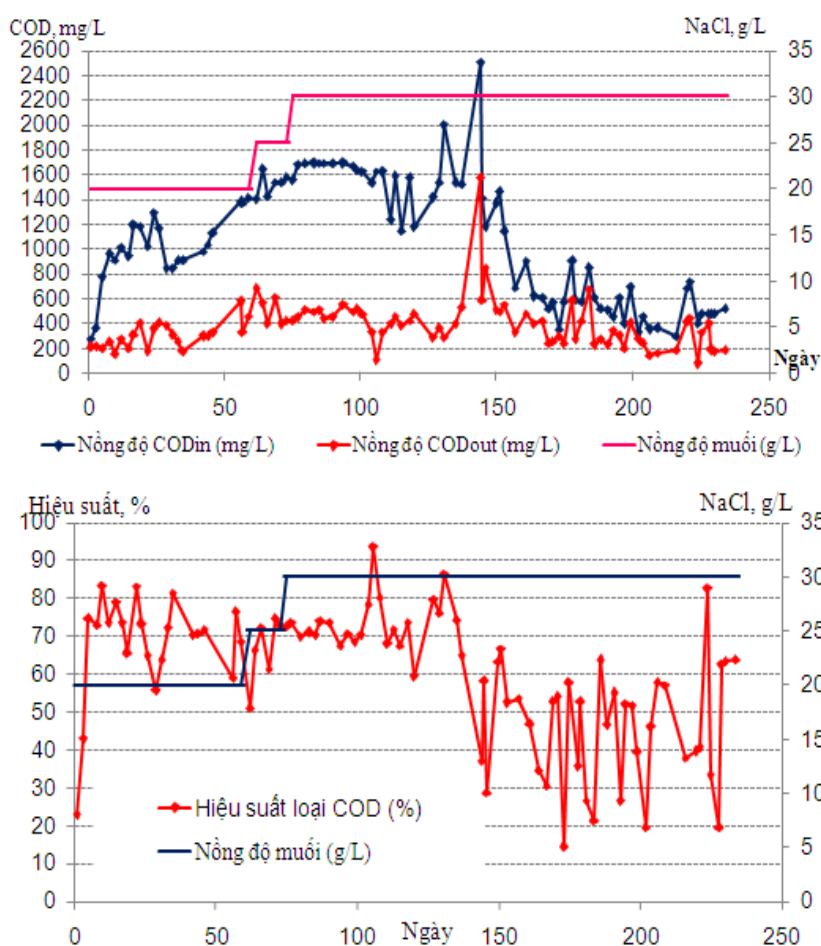
Kết quả thử nghiệm và đánh giá khả năng phân hủy hữu cơ trong các thí nghiệm liên tục trong vòng 350 ngày, cho thấy:

- Sinh khối vi sinh vật kỵ khí được phân lập, làm giàu từ hệ thống xử lý nước thải chế biến thủy hải sản và thích nghi với các nồng độ muối cao dần từ 5, 10, 15... đến 30 g/l NaCl.

- Được sử dụng trong các thiết bị dạng UASB với HRT 24h, loại bỏ 80 – 90% COD trong trường hợp có pH ổn định 7,5 – 8,0 nhờ dung dịch đệm NaHCO_3 .

- Khoảng 50 – 60% trong trường hợp không có dung dịch đệm NaHCO_3 , khi đó pH của nước thải sau xử lý có xu hướng giảm xuống 5 – 6, do quá trình axit hóa chiếm ưu thế.

5.2.2. Thử nghiệm sinh khối nấm men với các thiết bị liên tục:



Kết quả thử nghiệm và đánh giá khả năng phân hủy hữu cơ trong các thí nghiệm liên tục trong vòng 350 ngày, cho thấy:

- Nấm men chịu độ mặn cao tốt hơn.
- Hiệu quả phân hủy hữu cơ của nấm men cao hơn.

6. Thử nghiệm quy mô pilot

6.1. Lựa chọn đối tượng thử nghiệm:

Lựa chọn đối tượng thử nghiệm công nghệ quy mô pilot là nước thải chế biến thủy hải sản vì :

- Bản chất nước thải chế biến thủy hải sản cũng khá tương đồng với nước thải sinh hoạt. Chúng đều có hàm lượng các chất hữu cơ và các chất dinh dưỡng cao. Tuy nhiên nước thải chế biến thủy hải sản có cường độ cao hơn nước thải sinh hoạt nhiều và nếu thử nghiệm thành công với nước thải chế biến thủy hải sản, nó chắc chắn sẽ giúp kinh nghiệm để xử lý nước thải sinh hoạt dễ dàng.

- Ngoài ra, điều kiện cần của nước thải thử nghiệm là có độ mặn cao, ít nhất bắt đầu từ 5 – 10 g/l NaCl. Do tại địa điểm dự kiến ban đầu là Khu Cấn cũ Cam Ranh không có nguồn nước thải có độ mặn cao ổn định, nên việc lựa chọn nguồn nước thải chế biến thủy hải sản gần khu vực TP Hồ Chí Minh là hợp lý hơn nhiều.

6.2. Địa điểm lựa chọn nghiên cứu quy mô pilot:

Công Ty TNHH Thanh An: Số 12, Đường số 2, KCN Sóng Thần 1, KP Nhị Đồng 2, Phường Dĩ An, TX Dĩ An, tỉnh Bình Dương.

Đặc trưng nước thải sản xuất của Nhà máy Thanh An sau bể điều hòa:

STT	Thông số	Đơn vị	Sau khi xử lý tại bể điều hòa kỵ khí	Trung bình
1	pH	-	6,7 – 6,9	
2	Độ mặn	mg/l	5.000 – 10.000	6.000
3	SS	mg/l	200	200
5	COD	mg/l	500 – 1450	644
6	Amoni	mg/l	200 – 290	266

Nguồn: Viện Nhiệt đới Môi trường- Nhà máy Thanh An 2014 - 2015

6.3. Xác định mục tiêu nghiên cứu pilot và tiêu chuẩn xử lý:

Mục tiêu:

- ✓ Loại bớt các chất hữu cơ (COD)
- ✓ Loại amoni và tổng Ni tơ

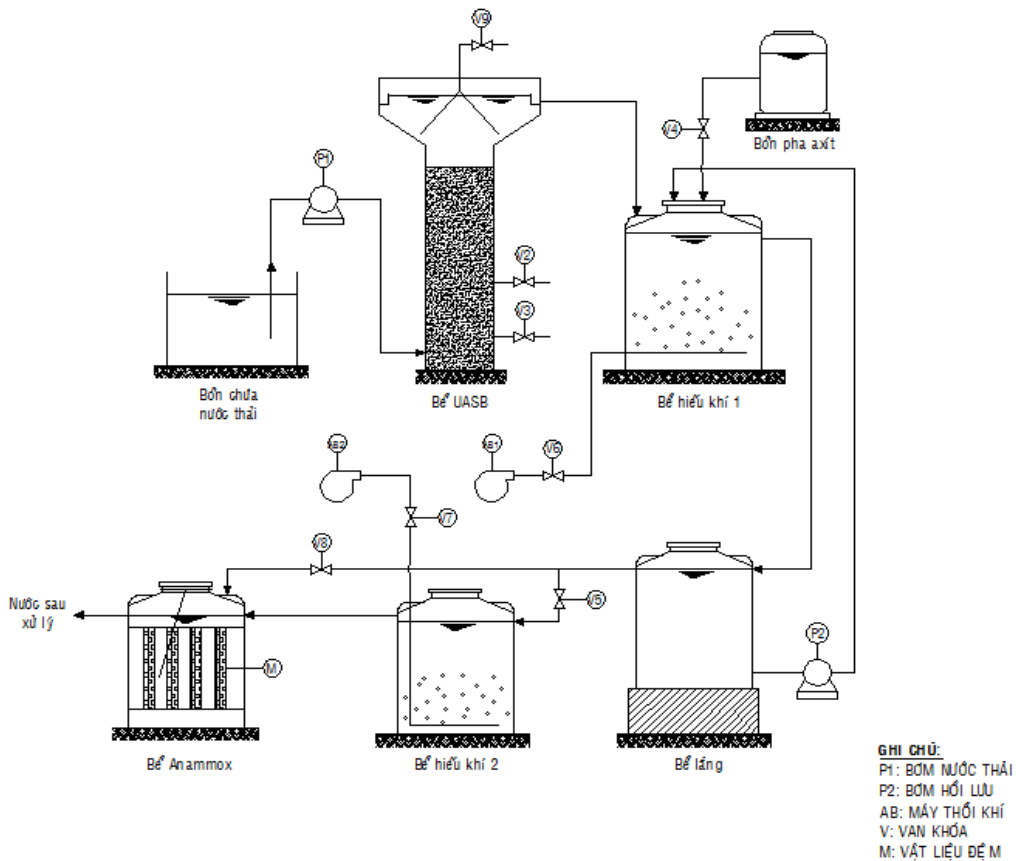
Tiêu chuẩn cần đạt:

- ✓ COD: không quá 100 mg/l
- ✓ Amoni (tính theo N): không quá 10 mg/l
- ✓ Tổng Nitơ: không quá 40 mg/l

Lựa chọn phương hướng công nghệ thử nghiệm quy mô pilot:

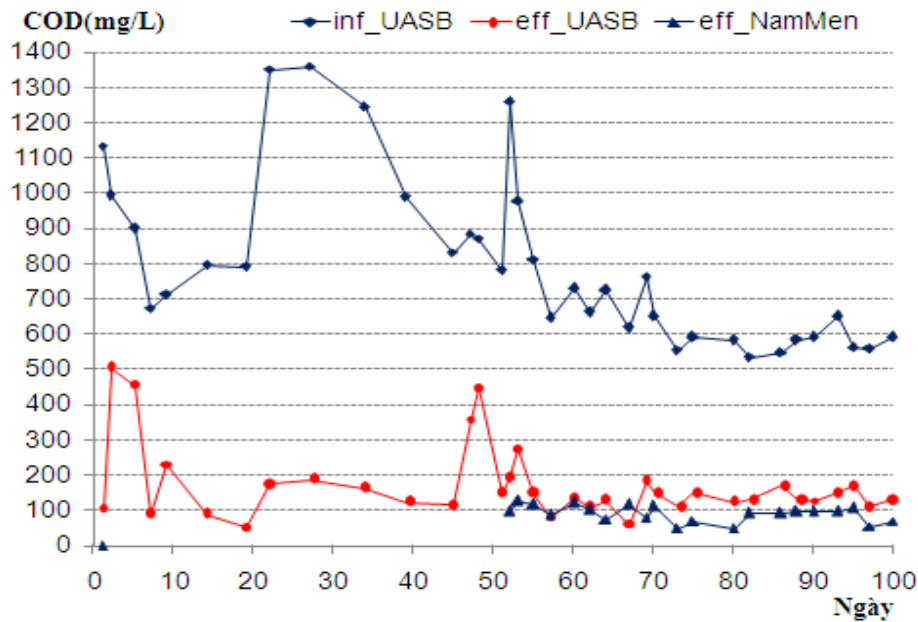
- ✓ Giai đoạn xử lý kỵ khí: Sử dụng quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ trong điều kiện kỵ khí. Ưu điểm của quá trình kỵ khí là tạo thành bùn thấp, các vi khuẩn kỵ khí có khả năng thích nghi tốt với nước thải có nồng độ muối cao, ngoài ra hiệu suất xử lý trong các thí nghiệm cho thấy hiệu quả loại bỏ COD trong quá trình có thể đạt trên 80%.
- ✓ Giai đoạn hiếu khí nấm men: Sử dụng chủng nấm men ưa mặn đã được phân lập trong điều kiện hiếu khí để tiếp tục oxy hóa các chất hữu cơ trong nước thải.
- ✓ Giai đoạn nitrit hóa: Sử dụng chủng vi khuẩn hiếu khí ưa mặn để chuyển hóa amoni thành nitrit, điều kiện cần để diễn ra quá trình anammox.
- ✓ Giai đoạn xử lý kỵ khí amoni: Sử dụng chủng vi khuẩn anammox ưa mặn để chuyển hóa amoni và nitrit thành khí nitơ phân tử.

6.4. Thiết kế, chế tạo, lắp đặt hệ thống thử nghiệm pilot:



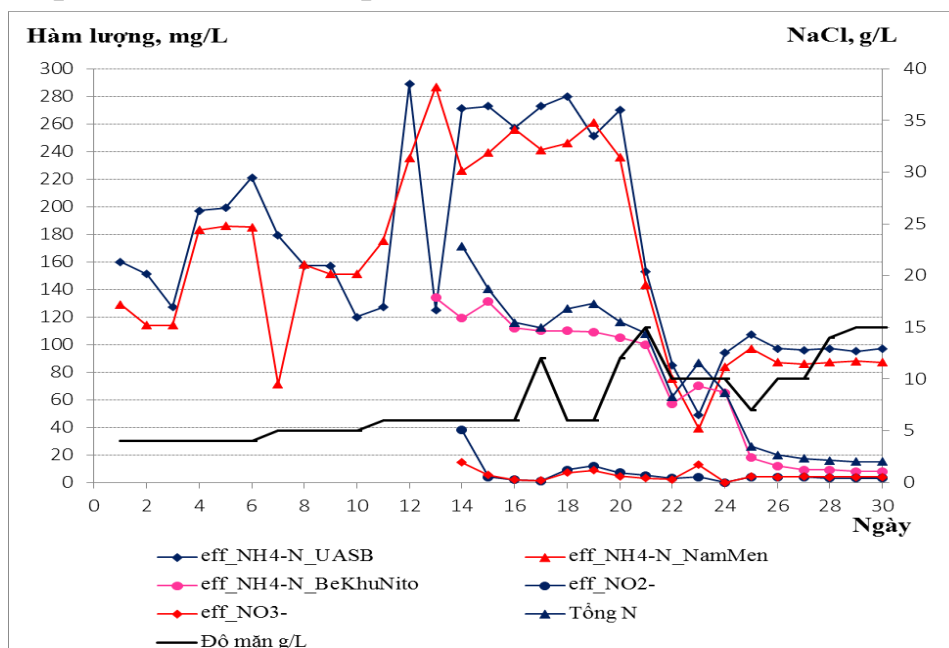
6.5. Kết quả vận hành hệ thống thử nghiệm pilot:

❖ Hiệu quả loại COD của thiết bị pilot:



Với $COD_{inf, tb}$ 791 mg/l, đầu ra của thiết bị UASB có COD trung bình đạt 171 mg/l, tương đương với hiệu suất loại bỏ COD khoảng 78%. Đầu ra của thiết bị nấm men (từ ngày 10 đến ngày 70 chưa chỉnh pH, sau ngày 70 có chỉnh pH) có COD trung bình đạt 89,7 mg/l, tương đương với hiệu suất loại bỏ COD khoảng 47%, hiệu suất loại COD của 2 thiết bị kết hợp là 88,6%. Khoảng từ ngày 70, kết quả COD của nước thải sau thiết bị nấm men luôn thấp hơn 100mg/l, đạt loại B QCVN 40, 2011/BTNMT

❖ Hiệu quả khử amoni của pilot:



Khoảng 50 ngày đầu là thời gian thích nghi (độ mặn tăng dần từ 10 đến 15g/L), từ ngày 50 SK anammox chịu mặn được nạp 1000 mg/l MLSS trong thiết bị kết hợp nitrit hóa và khử nitơ.

Trong 7 ngày tiếp theo, với nồng độ $\text{NH}_4\text{-N}$ đầu vào trung bình 249 mg/l, đầu ra của thiết bị anammox với nitrit hóa bán phần có $\text{NH}_4\text{-N}$ trung bình đạt 116mg/l, tương đương với hiệu suất khử $\text{NH}_4\text{-N}$ khoảng 53%.

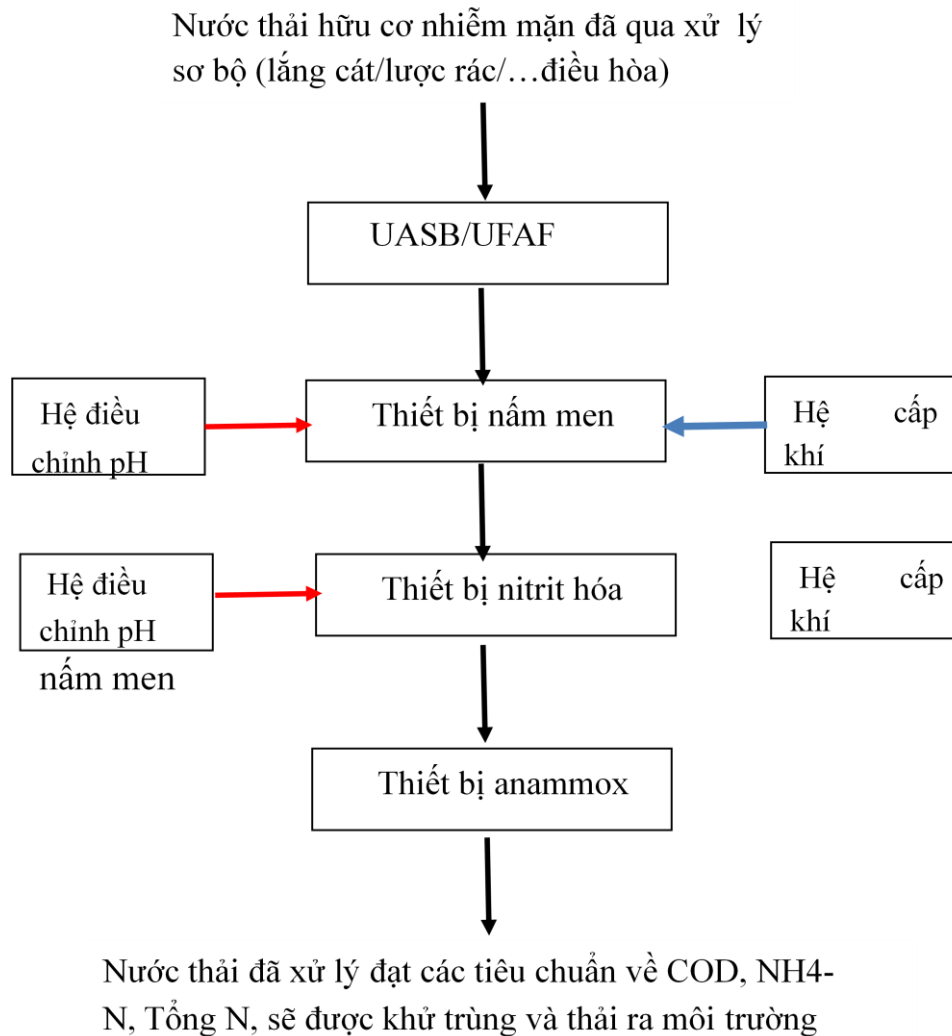
Trong 10 ngày tiếp theo, với nồng độ $\text{NH}_4\text{-N}$ inf tb 87 mg/l, $\text{NH}_4\text{-N}$ eff, tb đạt 35.6 mg/l, tương đương với hiệu suất loại bỏ $\text{NH}_4\text{-N}$ khoảng 59%. Trong giai đoạn 7 ngày cuối, với nồng độ $\text{NH}_4\text{-N}$ inf, tb 88 mg/l, $\text{NH}_4\text{-N}$ eff, tb đạt 18.4mg/l, tương đương với hiệu suất loại bỏ $\text{NH}_4\text{-N}$ khoảng 79%.

Khoảng từ ngày 22, kết quả $\text{NH}_4\text{-N}$ và TN của nước thải sau xử lý luôn thấp hơn tương ứng là 10mg/l và 40 mg/l, đạt loại B QCVN 40, 2011/BTNMT.

❖ Tổng kết các thông số công nghệ của hệ thống pilot xử lý nước thải:

No	Hạng mục	Vận tốc đọc v	Thời gian lưu thủy lực HRT	Tải trọng hữu cơ OLR	Tải trọng Ammonia N-LR
	Đơn vị	$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{h}$	h	$\text{kgCOD}/\text{m}^3.\text{ngày}$	$\text{kgNH}_4\text{-N}/\text{m}^3.\text{ngày}$
1	Bể điều hòa		8 - 24		
2	Bể UASB	0.06	24	0.6 – 3.0	
3	Bể nắm men	0.04	24	0.25 – 1.0	
4	Bể lắng	0.04	2 - 3		
5	Bể chỉnh pH	0.04	0.2		
6	Bể nitrit hóa	0.04	24		0.1 - 0.29
7	Bể anammox	0.04	24		0.1 - 0.30

❖ Đề xuất sơ đồ công nghệ:



Có thể chia ra các trường hợp chính:

- COD (mg/l) a) <1000 b) >1000
- NH₄-N(mg/l) a) <100 b) >100
- Độ mặn (g/l) a) 5 – 15 b) >15

Chẳng hạn trong trường hợp COD của nước thải đầu vào nhỏ hơn 500 mg/l, có thể chọn một trong hai giải pháp đơn giản hóa:

- ✓ Bắt đầu ngay với công đoạn sử dụng nấm men kỵ khí.
- ✓ Sử dụng sơ đồ trên, nhưng không cần dung dịch đệm cho UASB/UFAF và không cần chỉnh hóa chất cho thiết bị nấm men.
- ✓ Trong trường hợp Tổng N và NH₄-N thấp hơn 100 mg/l, có thể kết hợp hai công đoạn nitrit hóa và anammox trong cùng thiết bị có sử dụng đệm cố định và cấp khí cục bộ.

❖ **Khái toán phương án xử lý nước thải nhiễm mặn: Lưu lượng trung bình, tải lượng COD và NH₄-N thấp:**

Thông số/Hạng mục	Đơn vị	Giá trị	Tải lượng
Lưu lượng	m ³ /ngày	240	
COD _{inf}	mg/l	500	
NH ₄ -N _{inf}	mg/l	100	
Độ mặn	g/l	10 - 15	
Bể điều hòa	m ³	80	
Bể nấm men	m ³	240	0.5
Bể lắng	m ³	30	
Bể nitrit +anammox	m ³	240	0.1

So sánh với trường hợp nước thải không nhiễm mặn, nghĩa là khi nồng độ NaCl < 5g/L, có thể thấy khác biệt quan trọng là bể nấm men có dung tích cao hơn 3 lần so với bể aerotank truyền thống và cần hệ chỉnh pH trước và sau bể nấm men. Tất cả các hạng mục khác như bơm, máy thổi khí, các thiết bị phụ trợ không có khác biệt đáng kể. Chi phí đầu tư ban đầu và chi phí vận hành hệ thống xử lý nước thải sẽ tăng 10 – 15% so với các hệ thống xử lý nước thải thông thường.

❖ **Khái toán phương án xử lý nước thải nhiễm mặn: Lưu lượng trung bình, tải lượng COD và NH₄-N cao:**

Thông số/Hạng mục	Đơn vị	Giá trị	Tải lượng
Lưu lượng	m ³ /ngày	240	
COD _{inf}	mg/l	2000	
NH ₄ -N _{inf}	mg/l	200	
Độ mặn	g/l	10 - 15	
Bể điều hòa	m ³	80	
BỂ UASB	m ³	240	2

Bể nấm men	m ³	240	0.4
Bể lắng	m ³	30	
Bể nitrit hóa	m ³	240	0.2
Bể anammox	m ³	240	0.2

Khi tải lượng COD và NH₄-N cao, so sánh với trường hợp nước thải không nhiễm mặn, nghĩa là khi nồng độ NaCl < 5g/L, có thể thấy khác biệt quan trọng là bể UASB có dung tích cao hơn 2 lần, còn bể nấm men có dung tích cao hơn 3 lần so với bể UASB và bể aerotank truyền thống. Ngoài ra cần hệ chỉnh pH trước và sau bể nấm men. Tất cả các hạng mục khác như bơm, máy thổi khí, các thiết bị phụ trợ không có khác biệt đáng kể. Chi phí đầu tư ban đầu sẽ tăng 20 – 30%, còn chi phí vận hành hệ thống xử lý nước thải sẽ tăng khoảng 10 – 15%.

7. Kết luận:

Nhóm thực hiện đề tài đã khảo sát một số đơn vị/ cơ sở sản xuất có thể có nước thải nhiễm mặn, đã lựa chọn được một nhà máy chế biến thủy hải sản tại Bà Rịa Vũng Tàu và lấy mẫu bùn của nước thải có độ mặn từ 2 – 3 g/l NaCl, từ đó làm giàu và phân lập các vi sinh vật chịu mặn.

Từ các mẫu bùn lấy tại một cơ sở chế biến thủy hải sản, nhóm thực hiện đề tài đã làm giàu nhóm vi sinh vật hiếu khí, kỵ khí và nấm men và thích nghi chúng với độ mặn cao dần từ 5, 10, 15, 20, 25 và 30 g/l NaCl.

Đã phân lập chủng vi khuẩn hiếu khí và khảo sát hình thái thông qua chụp ảnh SEM của chủng này. Kết quả giải trình tự gen cho thấy chủng phân lập được có mức tương đồng cao với các vi khuẩn hiếu khí thuộc chủng *Staphylococcus* sp. BH4.

Đã phân lập chủng vi khuẩn kỵ khí và khảo sát hình thái thông qua chụp ảnh SEM của chủng này. Kết quả giải trình tự gen cho thấy chủng phân lập được có mức tương đồng cao với các vi khuẩn kỵ khí thuộc chi *Desulfovibrio* và tương đồng 100% với chủng *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC27774 (M34113), chủng vi khuẩn kỵ khí này có thể thuộc chi *Desulfovibrio* và được đặt tên là *Desulfovibrio* sp. BH.

Các thông số động học của vi khuẩn hiếu khí đã được xác lập cho thấy tốc độ tăng trưởng tối đa μ_{max} tại các nồng độ NaCl 5 g/L, 10 g/L và 15 g/L lần lượt là 4,625; 1,064 và 2,203 ngày⁻¹. Hệ số năng suất tăng trưởng (Y) của nấm men tăng dần tương ứng với sự tăng dần nồng độ muối NaCl: 3,293; 4,66 và 11,723 mgVSS/mgCOD.

Kết quả thử nghiệm và đánh giá khả năng phân hủy hữu cơ trong các thí nghiệm liên tục và pilot, thực hiện liên tục trong vòng 16 tháng, cho thấy sinh khối vi sinh vật kỵ khí được phân lập, làm giàu từ hệ thống xử lý nước thải của nhà máy chế biến thủy hải sản và thích nghi với các nồng độ muối cao dần từ 5, 10, 15... đến 30 g/l NaCl, có thể sử dụng trong các thiết bị kỵ khí dạng UASB với HRT 24h, cho phép loại bỏ 80 – 90% COD trong trường hợp có pH ổn định 7,5 – 8,0 nhờ dung dịch đệm NaHCO_3 , hay khoảng 50 – 60% trong trường hợp không có dung dịch đệm NaHCO_3 , khi đó pH của nước thải sau xử lý có xu hướng giảm xuống 5 – 6, do quá trình axit hóa chiếm ưu thế.

Sinh khối nấm men ưa mặn/chịu mặn được phân lập, làm giàu từ hệ thống xử lý nước thải của nhà máy chế biến thủy hải sản và thích nghi với các nồng độ muối cao dần từ 5, 10, 15... đến 30 g/l NaCl, có thể sử dụng trong các thiết bị hiếu khí có đệm dạng FBR với HRT 24h, tải trọng hữu cơ ở mức 0.1 – 1 kg COD/m³.ngày, cho phép loại bỏ 80 – 90% COD trong trường hợp có pH ổn định ở mức 3,5. Ở pH 5 – 6, khả năng loại bỏ COD của thiết bị nấm men có xu hướng giảm xuống 40 – 50 %.

Vi khuẩn anammox, phân lập từ nước thải chăn nuôi heo, đã thích nghi với độ mặn 6g/L NaCl của nước thải thuộc da (muối da), đã thích nghi và phát triển với các nồng độ muối cao dần từ 10, 15... đến 25g/l NaCl, có thể sử dụng trong các thiết bị kỵ khí dòng chảy ngược có đệm (UFAF) với HRT 24h, pH ổn định 7,5 – 8,0, tải trọng ammonia ở mức 0.1 – 0.2 kg $\text{NH}_4\text{-N}$ /m³.ngày cho phép loại bỏ 70 – 80% $\text{NH}_4\text{-N}$, trong trường hợp quá trình nitrit hóa thuận lợi, chủ yếu khi độ mặn của nước thải dưới 15 g/l NaCl.

Trên cơ sở phân tích và tổng kết các kết quả nghiên cứu của đề tài ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô pilot đã đề xuất áp dụng một sơ đồ công nghệ sinh học kết hợp tổng quát dùng vi sinh vật ưa mặn/chịu mặn để xử lý nước thải hữu cơ nhiễm mặn bao gồm UASB/UFAF, thiết bị nấm men, nitrit hóa và anammox đồng thời chỉ ra các phương án đơn giản hóa trong những điều kiện cụ thể.

Nhóm nghiên cứu đã đề xuất các phương hướng nghiên cứu hoàn thiện công nghệ theo hướng tăng cường khả năng cố định hóa sinh khối ưa mặn/chịu mặn và nghiên cứu quá trình nitrit hóa ở độ mặn rất cao 25 – 30g/l NaCl.

Đầu tư tiếp tục để hoàn thiện công nghệ theo các hướng cụ thể như sau:

- ✓ Nghiên cứu các loại giá thể thích hợp cho vi sinh vật kỵ khí và hiếu khí ưa mặn/chịu mặn nhằm tăng cường khả năng cố định hóa các vi sinh vật này trong thiết bị xử lý, giúp nâng cao tải trọng và hiệu quả xử lý.
- ✓ Nghiên cứu ứng dụng công nghệ SMBR để giữ lại hoàn toàn các vi sinh vật ưa mặn/chịu mặn trong thiết bị, giúp nâng cao tải trọng và hiệu quả xử lý.

- ✓ Nghiên cứu hoàn thiện quá trình khử tổng N và NH₄-N, với trọng tâm là quá trình nitrit hóa, ở các độ mặn 25 – 30mg/l.
- ✓ Áp dụng thử công nghệ đề xuất để xử lý nước thải sinh hoạt và sản xuất trên một đảo với công suất 50 – 100 m³/ngày đêm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lương Thị Kim Giang, Ngô Văn Thanh Huy, Trần Minh Chí; *Xử lý nước thải hữu cơ nhiễm mặn bằng nấm men trong các thí nghiệm mô*; Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, Số Kỷ niệm 55 năm Viện KHCNQS; 2015.
2. Chủ nhiệm đề tài: TS.Trần Minh Chí; *Nghiên cứu ứng dụng công nghệ vi sinh để xử lý nước thải hữu cơ nhiễm mặn*; Đề tài khoa học công nghệ cấp Viện Khoa học Công nghệ Quân sự; 2015.
3. *Công nghệ vi sinh trong xử lý chất hữu cơ nhiễm mặn*; Công ty xử lý môi trường Việt Nam.
4. CSDL về sáng chế Thomson Innovation.
5. *Tài liệu từ chương trình báo cáo Phân tích xu hướng công nghệ “Nghiên cứu ứng dụng công nghệ sinh học để xử lý nước thải nhiễm mặn”*; 04/2016.