

Tăng cường khả năng hòa tan bùn và thay đổi cấu trúc bông bùn bằng phương pháp thủy phân nhiệt ở nhiệt độ thấp

Lê Ngọc Thuấn¹, Vũ Thị Mai¹, Nguyễn Xuân Lan¹, Nguyễn Thị Thu Hà^{2*}

¹Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, 41A Phú Diễn, phường Phú Diễn, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội, 129 Trần Phú, phường Hà Đông, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 28/11/2025; ngày chuyển phản biện 1/12/2025; ngày nhận phản biện 12/12/2025; ngày chấp nhận đăng 31/12/2025

Tóm tắt:

Nghiên cứu đánh giá ảnh hưởng của xử lý nhiệt 50-90°C trong 0,5-24 giờ đến đặc tính lý hóa, cấu trúc vi mô và khả năng hòa tan của bùn hoạt tính thải từ trạm xử lý nước thải sinh hoạt đô thị. Xử lý nhiệt gây biến đổi đáng kể về sinh khối và khả năng lắng: chất rắn lơ lửng trong nước thải hỗn hợp (MLSS) giảm khoảng 11%, chỉ số thể tích bùn tăng từ 112 đến 189 ml/g, phản ánh sự suy yếu cấu trúc bông bùn và mạng polyme ngoại bào (EPS). Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy thay đổi từ bông bùn đặc, kết dính sang cấu trúc phân mảnh, xốp sau xử lý ở 80°C, chứng tỏ EPS dễ bị phá vỡ do nhiệt. Khả năng hòa tan chất hữu cơ tăng rõ rệt theo nhiệt độ và thời gian. Khả năng hòa tan còn hạn chế ở 50-60°C, nhưng ở 80-90°C làm nhu cầu oxy hóa học dạng hoà tan tăng 2,5-3,3 lần (1450-1504 mg/l), tỷ lệ nhu cầu oxy hóa học dạng hoà tan/nhu cầu oxy hóa học tổng số là 4,6-15,7%, chủ yếu trong 5-10 giờ đầu nhờ phân hủy EPS để phân hủy và thành phần nội bào. Kết quả khẳng định thủy phân nhiệt ở nhiệt độ thấp (LT-THP) là giải pháp tiềm năng, tiết kiệm chi phí để cải thiện phân hủy kỵ khí và thu hồi năng lượng từ bùn thải đô thị.

Từ khóa: nhu cầu oxy hóa học dạng hòa tan, phá vỡ mạng polyme ngoại bào, phân hủy kỵ khí, thủy phân nhiệt ở nhiệt độ thấp, xử lý sơ bộ bùn hoạt tính thải.

Chỉ số phân loại: 2.4, 2.7, 2.8

Enhancing sludge solubilisation and altering the structure of sludge flocs using a low-temperature thermal hydrolysis process

Ngoc Thuan Le¹, Thi Mai Vu¹, Xuan Lan Nguyen¹, Thi Thu Ha Nguyen^{2*}

¹Hanoi University of Natural Resources and Environment, 41A Phu Dien Street, Phu Dien Ward, Hanoi, Vietnam

²Hanoi Architectural University, 129 Tran Phu Street, Ha Dong Ward, Hanoi, Vietnam

Received 28 November 2025; revised 12 December 2025; accepted 31 December 2025

Abstract:

This study evaluated the effects of thermal treatment at 50-90°C for 0.5-24 hours on the physicochemical properties, microstructure, and solubilisation of waste activated sludge (WAS) from a municipal wastewater treatment plant. Thermal treatment significantly altered biomass and settleability: mixed liquor suspended solids (MLSS) decreased by approximately 11%, whereas the sludge volume index (SVI₃₀) rose from 112 to 189 ml/g, indicating weakening of the sludge floc structure and disruption of the extracellular polymeric substances (EPS) network. Scanning electron microscopy (SEM) images showed a shift from dense, cohesive sludge flocs to fragmented, porous structures following treatment at 80°C, confirming the thermal vulnerability of EPS. Organic matter solubilisation increases markedly with temperature and treatment time. Solubilisation remained limited at 50-60°C but surged at 80-90°C where soluble chemical oxygen demand (sCOD) increased by 2.5-3.3 fold (1450-1504 mg/l), with the sCOD/total chemical oxygen demand (tCOD) ratio rising from 4.6 to 15.7%, mainly within the first 5-10 hours due to the hydrolysis of readily degradable EPS and intracellular components. These results confirm low-temperature thermal hydrolysis process (LT-THP) as a promising and cost-effective solution for enhancing anaerobic digestion and energy recovery from municipal sewage sludge.

Keywords: anaerobic digestion, extracellular polymeric substances network disruption, low-temperature thermal hydrolysis process, soluble chemical oxygen demand, waste activated sludge pretreatment.

Classification numbers: 2.4, 2.7, 2.8

*Tác giả liên hệ: Email: hanttha@hau.edu.vn

1. Mở đầu

Việc phát sinh bùn hoạt tính thải (WAS) là hoạt động thường xuyên của các quy trình xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học, và việc quản lý lượng bùn thải khổng lồ này đặt ra những thách thức lớn về kinh tế, vận hành và môi trường cho các nhà máy xử lý nước thải (Waste Water Treatment Plant - WWTP).

Theo nhiều nghiên cứu, việc xử lý bùn thải - bao gồm làm đặc, ổn định, tách nước, vận chuyển và xử lý cuối cùng - chiếm khoảng 50-60% tổng chi phí vận hành của các nhà máy xử lý nước thải [1, 2]. Ngoài áp lực tài chính, việc quản lý bùn thải không tốt có thể gây ô nhiễm môi trường, làm thoái hóa đất, ô nhiễm nước, ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người và thất thoát tài nguyên [3, 4].

WAS có cấu trúc không đồng nhất và phức tạp, bao gồm các tế bào vi sinh vật, các đại phân tử hữu cơ, thành phần rắn vô cơ và một mạng lưới polyme sinh học dày đặc được gọi là các polyme ngoại bào (EPS). Cấu trúc EPS, bao gồm protein, polysaccharides, axit nucleic và lipid, liên kết chặt chẽ với nước, tạo thành một hàng rào bảo vệ, chi phối tính ổn định của bông bùn, có khả năng tách nước và chống lại sự phân hủy của vi sinh vật [5, 6]. Cấu trúc vi mô chặt chẽ này hạn chế đáng kể quá trình thủy phân, bước đầu tiên và cũng là bước quyết định tốc độ của quá trình phân hủy kỵ khí (Anaerobic Digestion - AD), dẫn đến thời gian lưu giữ lâu, phân hủy thành phần hữu cơ không tối ưu và giảm sản lượng khí CH_4 [7].

Phân hủy kỵ khí vẫn là phương pháp thường được dùng để ổn định bùn do những lợi ích về môi trường và khả năng chuyển đổi thành phần rắn hữu cơ thành khí sinh học, chủ yếu là khí CH_4 , có thể được khai thác làm nguồn năng lượng tái tạo [1, 8]. Tuy nhiên, hiệu suất của AD bị hạn chế đáng kể bởi quá trình thủy phân chậm của các bông bùn khó phân hủy. Để giải quyết tình trạng này, một loạt các công nghệ tiền xử lý đã được phát triển, nhằm mục đích đẩy nhanh quá trình thủy phân, tăng khả năng hòa tan bùn, cải thiện khả năng phân hủy sinh học và giảm tổng thể tích bùn [7, 9]. Các quá trình tiền xử lý này bao gồm các phương pháp cơ học như siêu âm và đồng nhất hóa áp suất cao, các phương pháp hóa học như xử lý kiềm và quá trình oxy hóa, xử lý sinh học sử dụng các enzyme hoặc vi sinh vật nuôi cấy đặc hiệu, và xử lý nhiệt. Tiền xử lý siêu âm giúp phá vỡ cấu trúc tế

bào và tăng oxy hóa học dạng hoà tan (sCOD) hiệu quả, được coi là phương pháp tiết kiệm điện năng nhất. Tuy nhiên, phương pháp hóa học (kiềm, oxy hóa) dù hòa tan mạnh chất hữu cơ nhưng lại tốn chi phí hóa chất, dễ gây ức chế vi sinh và có nguy cơ giải phóng kim loại nặng. Xử lý sinh học ít tiêu tốn năng lượng nhưng vận hành rất phức tạp và hiệu quả thường thấp hơn nhiệt. Trong số các công nghệ tiền xử lý, thủy phân nhiệt (THP) đã nhận được sự chú ý đáng kể và được áp dụng thương mại nhờ khả năng phá vỡ hiệu quả các tế bào vi khuẩn, hòa tan chất hữu cơ, bất hoạt mầm bệnh và cải thiện khả năng tách nước của bùn [10]. THP nhiệt độ cao (HT-THP), thường được vận hành ở nhiệt độ 160-180°C trong điều kiện áp suất cao, đã được chứng minh là làm tăng đáng kể sản xuất CH_4 và giảm chất rắn dễ bay hơi bằng cách phá vỡ thành tế bào và làm biến tính cấu trúc protein [10, 11]. Tuy nhiên, HT-THP đi kèm với mức tiêu thụ năng lượng cao và có thể tạo ra các sản phẩm phụ như melanoidin thông qua phản ứng Maillard, đặc biệt là ở nhiệt độ trên 140°C, điều này có thể ảnh hưởng xấu đến hiệu suất AD [7]. Trong khi đó, công nghệ nhiệt thấp chiếm ưu thế nhờ khả năng nâng cao hiệu suất sinh khí ổn định, diệt khuẩn triệt để và vận hành đơn giản. Khác với nhiệt độ cao (>140°C), nhiệt độ thấp tránh được phản ứng Maillard tạo chất ức chế, đồng thời tận dụng hiệu quả nguồn nhiệt dư sẵn có tại các nhà máy, giúp tối ưu hóa chi phí đầu tư và vận hành [9]. Do đó, LT-THP đang ngày càng được ưa chuộng, thường được áp dụng ở nhiệt độ dưới 100°C. LT-THP cung cấp một giải pháp thay thế tiết kiệm năng lượng hơn và vận hành đơn giản hơn, đồng thời vẫn đạt được những cải thiện đáng kể về khả năng hòa tan chất hữu cơ và phân hủy một phần bông cặn [12-15]. Một số nghiên cứu đã chứng minh rằng nhiệt độ là yếu tố chính ảnh hưởng đến khả năng hòa tan, với khoảng 80°C thường được xác định là chế độ nhiệt tối ưu để giải phóng các hợp chất hữu cơ hòa tan và tăng cường quá trình axit hóa. Điều quan trọng là LT-THP tránh được nhiều phản ứng phân hủy nhiệt thường gặp ở nhiệt độ cao, giảm nguy cơ hình thành các sản phẩm phụ khó phân hủy hoặc ức chế [13, 16].

Các phương pháp tiếp cận kết hợp LT-THP với các tác nhân hóa học, đặc biệt là các chất kiềm, đã cho thấy hiệu quả hòa tan được cải thiện, với các nghiên cứu về sự gia tăng đáng kể sCOD và cải thiện tiềm năng sinh khí CH_4 [14, 17]. Tuy nhiên, các phương pháp này đòi hỏi phải

định lượng hóa chất và có thể tạo ra thêm chất rắn hòa tan, khiến các phương pháp LT-THP thuần túy trở nên ưu thế đối với các cơ sở muốn sử dụng ít hóa chất đầu vào.

Mặc dù lợi ích của LT-THP đã được chứng minh, vẫn còn nhiều khoảng trống về mối quan hệ giữa điều kiện nhiệt độ thấp với các đặc tính lý hóa và hình thái của bùn. Các nghiên cứu hiện tại chưa làm sáng tỏ đầy đủ các biến đổi cấu trúc của bông bùn, các con đường phá vỡ EPS, hoặc mối quan hệ giữa sự phân hủy bông bùn do nhiệt và sự cải thiện về tuổi bùn, khả năng hòa tan và hiệu suất AD [6, 18]. Các bài đánh giá gần đây nhấn mạnh rằng, mặc dù các phương pháp tiên xử lý tiên tiến đã được nghiên cứu rộng rãi, nhưng rất ít nghiên cứu tích hợp các phân tích đa quy mô để so sánh sự giải phóng chất hữu cơ với các thay đổi cấu trúc vi mô trong WAS dưới tác động của nhiệt độ thấp [9, 13]. Việc hiểu rõ các cơ chế này là điều cần thiết để tối ưu hóa các thông số LT-THP và tạo điều kiện cho việc ứng dụng hiệu quả năng lượng, quy mô lớn trong các nhà máy xử lý nước thải đô thị.

Nghiên cứu này nhằm mục đích xem xét tác động của tiên xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp đối với WAS đô thị. Cụ thể, nghiên cứu này tập trung vào: (1) sự tăng cường khả năng hòa tan chất hữu cơ và giảm chất rắn dễ bay hơi dưới tác động của LT-THP, (2) những thay đổi về tuổi bùn, cấu trúc vi mô của bông bùn và đặc điểm hình thái do nhiệt gây ra. Bằng cách thiết lập mối liên hệ cơ học giữa quá trình phá vỡ bông bùn và khả năng hòa tan, nghiên cứu này cung cấp những căn cứ cần thiết cho việc tối ưu hóa và mở rộng quy mô LT-THP trong các cơ sở xử lý nước thải.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguồn bùn thải

Bùn hoạt tính thải sử dụng trong nghiên cứu này được thu thập từ bể lắng thứ cấp của nhà máy xử lý nước thải đô thị Kim Liên, Hà Nội, Việt Nam (hình 1). Cơ sở này có công suất 3700 m³/ngày đêm, vận hành quy trình



Hình 1. Một số hình ảnh lấy mẫu tại Nhà máy xử lý nước thải Kim Liên, Hà Nội. Nguồn: Nhóm tác giả.

bùn hoạt tính thông thường, bao gồm xử lý sơ cấp, sục khí sinh học và các cụm lắng thứ cấp. Nhà máy phục vụ cho một khu vực dân cư đô thị và xử lý chủ yếu nước thải sinh hoạt bằng hệ thống bùn hoạt tính hiếu khí thông thường.

Bùn WAS thu thập được thể hiện các đặc điểm điển hình của bùn thứ cấp từ WWTP đô thị, bao gồm độ ẩm cao (khoảng 98-99%) và tỷ lệ chất rắn dễ bay hơi ở mức trung bình. Để tăng nồng độ tổng chất rắn (TS) và giảm thiểu tác động pha loãng trong các phân tích tiếp theo, bùn được để lắng tự nhiên 0,5-1 giờ, sau đó gạn bỏ bớt nước, sao cho hàm lượng MLSS trong khoảng 18.000-19.000 mg/l. Tất cả các phân tích được thực hiện ngay sau khi lấy mẫu. Khi không thể phân tích ngay, các mẫu bùn được bảo quản ở nhiệt độ 4±1°C trong các thùng kín bằng nhựa polyethylene mật độ cao trong tối đa 72 giờ để ức chế hoạt động của vi sinh vật và ngăn ngừa các biến đổi sinh hóa không mong muốn (theo APHA 2017) và đã được chứng minh là không ảnh hưởng đáng kể đến các thông số lý hóa học chính của WAS như TS, chất rắn dễ bay hơi (VS), pH và thành phần hữu cơ khi thời gian lưu trữ không quá một tuần).

2.2. Thủy phân nhiệt ở nhiệt độ thấp đối với bùn hoạt tính thải

Thủy phân nhiệt ở nhiệt độ thấp được tiến hành trong điều kiện phòng thí nghiệm được kiểm soát bằng một loạt các thí nghiệm theo mẻ (hình 2).



Hình 2. Một số hình ảnh xử lý mẫu tại phòng thí nghiệm. Nguồn: Nhóm tác giả.

Tất cả các thử nghiệm được thực hiện trong bình đun thủy tinh chứa 250 ml bùn hoạt tính thải đã được để lắng để cô đặc. Xử lý nhiệt được áp dụng ở dải nhiệt độ 50; 60; 70; 80 và 90°C, để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình phân hủy bùn và hòa tan thành phần hữu cơ. Thí nghiệm sử dụng thiết bị gia nhiệt GFL (Model 1023, Đức). Nhiệt độ được kiểm soát bằng cách sử dụng bể điều nhiệt với độ chính xác $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Đối với mỗi điều kiện nhiệt độ, các bình được bịt kín bằng giấy bạc để giảm thiểu sự bay hơi và được trộn nhẹ nhàng trên máy khuấy ở tốc độ 40-50 vòng/phút, đảm bảo phân phối nhiệt đồng đều trong mẫu, ngăn ngừa hiện tượng sôi bọt có thể làm thay đổi cấu trúc bông bùn. Thời gian tiền xử lý được lựa chọn dựa trên các nghiên cứu động học nhiệt thông thường và bao gồm 0,5; 1; 3; 5; 10 và 24 giờ. Các thí nghiệm đều được thực hiện tối thiểu 3 lần để giảm sự sai khác thực nghiệm, lấy giá trị trung bình và độ lệch chuẩn SD.

2.3. Phương pháp phân tích

Các đặc tính lý hóa đều được thực hiện ba lần theo phương pháp tiêu chuẩn (APHA, AWWA, WEF, 2017). Các thông số phân tích gồm pH, TS, VS, MLSS, SVI_{30} , tCOD, sCOD, tổng nitơ (TN), tổng photpho (TP) và một số kim loại nặng (Cd, Zn, Pb, Cu, Mn).

Độ pH được đo ngay sau khi lấy mẫu bằng máy đo pH để bàn đã hiệu chuẩn (Hanna HI-2211). TS và VS được xác định bằng phương pháp trọng lượng 2540B và 2540E,

MLSS được định lượng theo phương pháp 2540D. SVI_{30} được tính toán từ thể tích bùn lắng trong xi lanh chia độ 1 l sau 30 phút lắng tĩnh (Phương pháp 2710D). Giá trị tCOD được phân tích bằng phương pháp chuẩn độ hồi lưu kín (Phương pháp 5220C). Để xác định sCOD, các mẫu được lọc qua màng lọc 0,45 μm ; dịch lọc thu được sau đó được phân tích sCOD. TN và TP được xác định khi phân hủy persulfate, sau đó phát hiện bằng phương pháp quang phổ (Phương pháp 4500-N C và 4500-P B.5). Nitơ amoniac được xác định bằng phương pháp salicylat-hypoclorit (Phương pháp 4500-NH₃ F). Nồng độ kim loại

nặng được định lượng bằng phương pháp quang phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP-OES, PerkinElmer Optima 8300) sau khi phân hủy bằng axit HNO₃/HCl (Phương pháp EPA 3015A). Các quy trình đảm bảo và kiểm soát chất lượng bao gồm mẫu trắng, mẫu lặp và mẫu đối chứng được chứng nhận trong các lần phân tích. Tất cả kết quả được biểu thị dưới dạng giá trị trung bình, với độ lệch chuẩn tương đối luôn dưới 5% đối với sCOD, TS, VS và kim loại nặng, và dưới 2% đối với pH và SVI_{30} . Cấu trúc vi mô bề mặt của bùn trước và sau khi xử lý nhiệt được chụp bằng SEM.

2.4. Thiết bị thí nghiệm và xử lý số liệu

Các thiết bị thí nghiệm được dùng trong nghiên cứu là: Thiết bị gia nhiệt GFL (Model 1023, CHLB Đức), máy chụp SEM (thiết bị điện tử quét SEM model JSM 6500, hãng Jeol, Nhật Bản), lò nung Nabertherm - Đức.

Số liệu thể hiện giá trị trung bình của n mẫu lặp, kèm theo độ lệch chuẩn (Standard Deviation - SD) được tính theo công thức:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

trong đó: x_i là giá trị đo ở lần lặp thứ i; $\bar{x}$ là giá trị trung bình; n là số lần lặp của thí nghiệm (trong nghiên cứu này n=3).

Số liệu được xử lý và vẽ biểu đồ với các phần mềm Microsoft Excel 2019 và SigmaPlot 13.0.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc điểm của bùn hoạt tính

Các thông số được trình bày trong bảng 1 cho thấy, WAS thu được từ nhà máy xử lý nước thải đô thị Kim Liên. Độ pH 6,9 nằm trong khoảng trung tính thường thấy ở các hệ thống xử lý hiếu khí được vận hành ổn định, phù hợp với các giá trị được báo cáo cho WAS [1, 5]. Hàm lượng ẩm cao (97,45%) phản ánh khả năng giữ nước của các bông bùn, chủ yếu là do EPS cao, liên kết với nước thông qua tương tác vật lý và hóa học. Đặc tính này được công nhận rộng rãi là một yếu tố chính góp phần làm giảm khả năng tách nước và tốc độ thủy phân chậm của WAS [6, 7, 18].

Bảng 1. Đặc tính bùn thải từ trạm xử lý nước thải đô thị dùng trong nghiên cứu (giá trị thể hiện $\bar{x} \pm SD$ với $n=3$).

Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị
pH		6,9±0,14
Nước	%	97,45±1,17
Tổng chất rắn (TS)	g/l	21,5±0,97
Chất rắn lơ lửng trong dung dịch (MLSS)	g/l	18,42±0,66
Chất rắn dễ bay hơi (VS)	g/l	16,54±0,69
Nhu cầu oxy hoá học dạng hoà tan	mg/l	450±21,15
Nhu cầu oxy hoá học dạng tổng số	mg/l	9556±487,36
Tổng photpho (TP)	%TS	1,82±0,06
Tổng nitơ (TN)	%TS	2,76±0,13
Cd	mg/l	0,02
Zn	mg/l	1,45±0,1
Pb	mg/l	0,04
Cu	mg/l	-
Mn	mg/l	0,42±0,03

:- Không phát hiện.

Giá trị TS và VS cho thấy hàm lượng hữu cơ cao (VS/TS là 77%), phù hợp với báo cáo trước đây cho thấy bùn hoạt tính thường chứa 60-80% chất hữu cơ dễ phân hủy sinh học [1, 7]. Hàm lượng VS cao thường có lợi cho quá trình AD về mặt tiềm năng sinh khí CH_4 , tuy nhiên, tốc độ phân hủy sinh học vẫn bị hạn chế nếu không được xử lý sơ bộ để phá vỡ sự bảo vệ vật lý của EPS và thành tế bào vi khuẩn [7]. Nồng độ MLSS 18,42 g/l và giá trị SVI_{30} 112 ml/g cho thấy sinh khối đặc với khả năng lắng tốt.

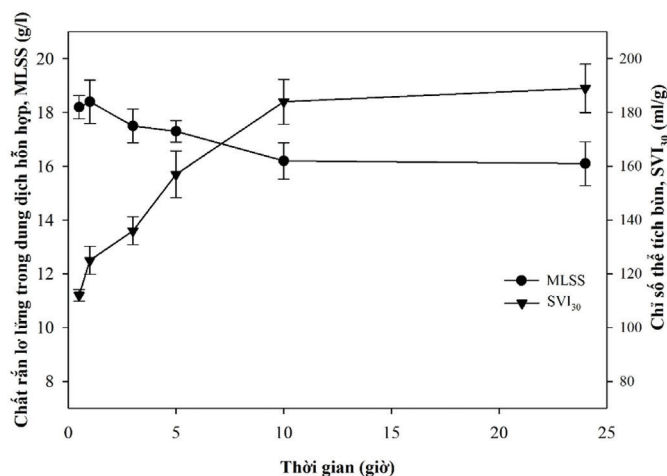
Chỉ số SVI_{30} dưới 150 ml/g được coi là dấu hiệu của các bông bùn hoạt tính có cấu trúc chặt chẽ và ổn định, không có xu hướng vón cục. Tuy nhiên, các bông bùn hoạt tính như vậy - được duy trì bởi EPS kết dính và sự kết tụ của vi sinh vật - có thể cản trở khả năng tiếp cận của enzyme, do đó làm chậm quá trình thủy phân trong AD [6, 7]. Giá trị tCOD là 9556 mg/l kết hợp với giá trị sCOD tương đối thấp là 450 mg/l cho thấy phần lớn thành phần hữu cơ tồn tại ở dạng hạt hoặc dạng liên kết với EPS, chỉ có khoảng 4,7% ở dạng hòa tan. Điều này phù hợp với các phát hiện trước đây cho thấy sCOD thường chiếm dưới 5-10% tCOD trong WAS chưa qua xử lý [1, 15]. Tỷ lệ nhu cầu oxy hóa học dạng hoà tan/nhu cầu oxy hóa học tổng số (sCOD/tCOD) thấp cho thấy chất nền bị hạn chế thủy phân, cần phải xử lý sơ bộ - chẳng hạn như xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp - để phá vỡ EPS và tăng cường khả năng hòa tan trước khi xử lý bề mặt [7].

Hàm lượng dinh dưỡng bao gồm TP có giá trị là 1,82% TS và TN là 2,76% TS nằm trong phạm vi điển hình được báo cáo cho WAS [5]. Các kim loại nặng Cd, Pb, Zn và Mn được phát hiện ở mức thấp, trong khi Cu không được phát hiện, cho thấy bùn chủ yếu có nguồn gốc từ nguồn nước thải sinh hoạt chứ không phải nước thải công nghiệp [3, 4]. Nhìn chung, các đặc điểm ban đầu cho thấy bùn giàu chất hữu cơ, có cấu trúc bông bùn chặt chẽ và chỉ chứa một tỷ lệ nhỏ chất hữu cơ hòa tan. Những đặc điểm này khiến bùn trở thành chất nền lý tưởng để nghiên cứu các công nghệ tiền xử lý. Đặc biệt, khoảng cách lớn giữa tCOD và sCOD là cơ sở vững chắc cho việc áp dụng tiền xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp, điều này đã được chứng minh là phá vỡ EPS, tăng cường giải phóng COD hòa tan và cải thiện khả năng phân hủy sinh học sau đó của WAS [1, 13].

3.2. Ảnh hưởng của LT-THP lên sinh khối và khả năng lắng của bùn

Sự biến thiên của chất rắn lơ lửng trong dung dịch hỗn hợp (MLSS) và chỉ số thể tích bùn 30 phút (SVI_{30}) trong quá trình tiền xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp được trình bày trong hình 3. Mối tương quan nghịch giữa hai thông số này được quan sát thấy khi thời gian tiếp xúc nhiệt liên tục tăng lên. MLSS giảm từ giá trị ban đầu là 18,2 g/l sau 0,5 giờ xuống còn 18,1; 17,5; 17,3; 16,2 và

16,1 g/l sau 1; 3; 5; 10 và 24 giờ. Điều này tương ứng với mức giảm tổng thể khoảng 11% sau 24 giờ xử lý.



Hình 3. Sự thay đổi của sinh khối và khả năng lắng của WAS (giá trị thể hiện $\bar{x} \pm SD$ với $n=3$). Nguồn: Nhóm tác giả.

Sự suy giảm giá trị MLSS cho thấy sự hòa tan một phần của thành phần hữu cơ dạng hạt, kèm theo sự phá vỡ cấu trúc bông cặn do nhiệt, theo đó các chất rắn liên kết với EPS và các thành phần nội bào được chuyển vào pha hòa tan thông qua quá trình biến tính do nhiệt, làm yếu kết cấu bông cặn [7, 10].

Ngược lại, SVI₃₀ tăng rõ rệt, từ 112 ml/g sau 0,5 giờ lên 125, 136, 157, 184 và 189 ml/g sau lần lượt 1; 3; 5; 10 và 24 giờ. Các giá trị vượt quá 150 ml/g sau 5 giờ phản ánh sự chuyển đổi từ bùn lắng tốt sang trạng thái bông cặn lớn, suy yếu dần. Sự suy giảm khả năng lắng này có thể là do mất độ đặc và độ kết dính của các bông bùn, do sự phá vỡ mạng lưới EPS và sự suy yếu các liên kết cation hóa trị II (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ảnh hưởng tới tính toàn vẹn của bông bùn [6, 18]. Khi EPS trải qua quá trình trương nở do nhiệt và được hòa tan một phần, các nhóm chức như nhóm carboxyl, phosphate và amino bị ion hóa, tạo ra lực đẩy tĩnh điện giữa các mảnh bông bùn và thúc đẩy sự phân tán của chúng thành các hạt nhỏ hơn, nhẹ hơn và ít đặc hơn. SVI₃₀ tăng mạnh phù hợp với các quan sát trong các nghiên cứu tiền xử lý nhiệt trước đây, trong đó nhiệt độ 60-90°C làm giảm mật độ của bông bùn, thúc đẩy quá trình trương nở và phân mảnh, dẫn đến giảm vận tốc lắng trọng lực [12, 13]. Sự khác biệt giữa MLSS giảm và SVI₃₀ tăng củng cố kết luận rằng kết cấu bùn trải qua sự thay đổi vi cấu trúc đáng kể, chủ yếu do sự phân hủy EPS và sự vỡ một phần thành tế bào.

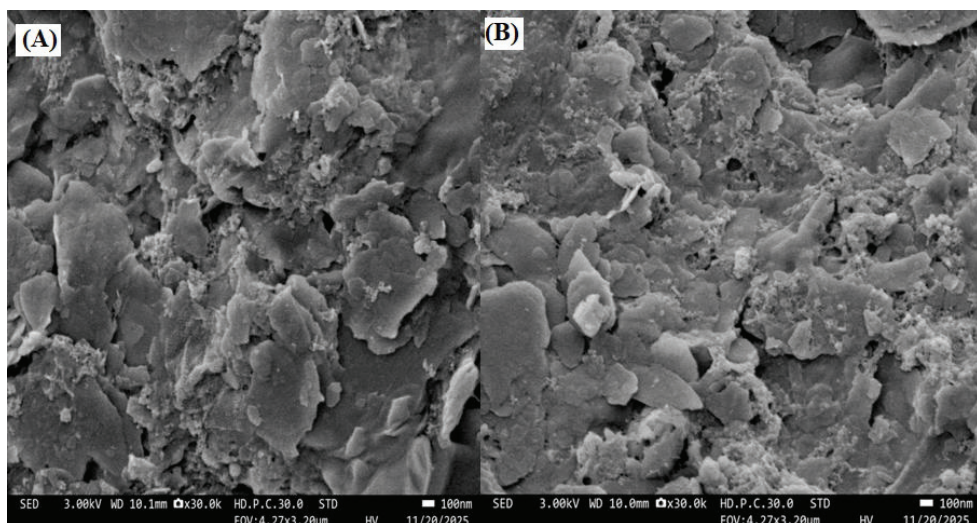
Hơn nữa, việc gia nhiệt kéo dài (≥ 10 giờ) dường như làm dịch chuyển kết cấu bông bùn chặt chẽ sang trạng thái phân tán và keo hơn, thể hiện qua sự ổn định của MLSS quanh mức 16 g/l và sự gia tăng liên tục của SVI₃₀. Kết quả tương tự đã được báo cáo trong các nghiên cứu mô tả bùn phân hủy nhiệt, trong đó việc giải phóng các polyme sinh học có trọng lượng phân tử cao và các đại phân tử nội bào dẫn đến tăng độ nhớt của chất lỏng, cản trở quá trình lắng và giảm khả năng keo tụ [14, 19]. Mặc dù độ nhớt không được đánh giá trong nghiên cứu này, nhưng đặc điểm SVI₃₀ quan sát được cho thấy rõ ràng những thay đổi như vậy.

Nhìn chung, tác động kết hợp của việc giảm MLSS và tăng SVI₃₀ liên quan đến quá trình tiền xử lý nhiệt: sự phân hủy và hòa tan hạt tăng lên. Xu hướng này cũng được phản ánh các báo cáo nghiên cứu tiền xử lý nhiệt và nhiệt - kiềm khác, trong đó SVI₃₀ tăng lên trong khoảng 150-250 ml/g trong quá trình gia nhiệt kéo dài hoặc điều kiện pH cao. Do đó, để triển khai tiền xử lý nhiệt trên quy mô lớn có thể yêu cầu tăng cường tách lỏng - rắn (ví dụ: bổ sung polyme, ly tâm hoặc xử lý nhiệt - hóa học kết hợp) để giảm thiểu tác động bất lợi đến khả năng lắng trong khi vẫn duy trì lợi ích của việc cải thiện khả năng hòa tan [15, 19].

3.3. Sự thay đổi cấu trúc của bùn hoạt tính khi xử lý bằng nhiệt

Sự thay đổi cấu trúc vi mô của bùn hoạt tính thải trong quá trình tiền xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp đã được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), như thể hiện trong hình 4. Sự khác biệt rõ ràng về hình thái đã được quan sát thấy giữa bùn chưa xử lý (hình 4A) và mẫu được xử lý nhiệt ở 80°C (hình 4B), chứng minh rằng việc gia nhiệt nhẹ gây ra những thay đổi vật lý đáng kể trong bông bùn.

Ở điều kiện chưa xử lý, bề mặt bùn có vẻ đặc và kết tụ cao, đặc trưng bởi các bông bùn liên kết chặt chẽ giàu EPS. Độ đặc này là đặc trưng của bùn hoạt tính, nơi các chất chủ yếu bao gồm protein, polysaccharides và lipid đóng vai trò là khung liên kết giữ các tế bào vi sinh vật và các hạt vô cơ lại với nhau [6, 18]. Hình thái mịn, kết dính quan sát được trong hình 4A phản ánh sự kết dính giữa các tế bào mạnh mẽ và mạng lưới EPS cầu nối cation, vốn được biết là hạn chế khả năng phân hủy sinh học và cản trở quá trình thủy phân trong quá trình tiêu hóa kỵ khí [7]. Sau khi xử lý nhiệt ở 80°C, cấu trúc của khối bông



Hình 4. Hình ảnh kính hiển vi điện tử quét bề mặt của bùn thải trước (A) và sau khi xử lý bằng nhiệt ở 80°C (B). Nguồn: Nhóm tác giả.

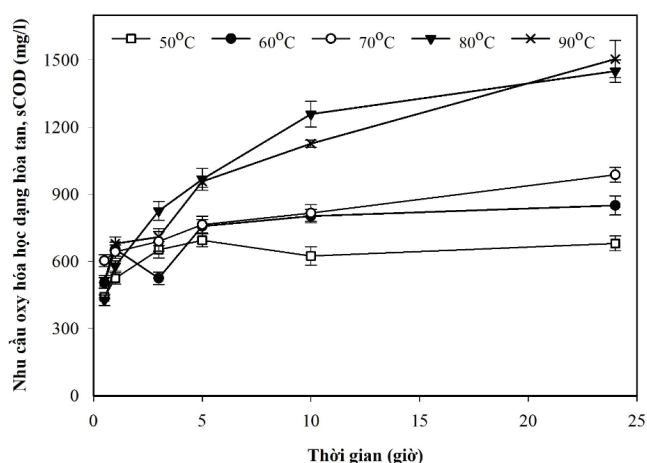
trải qua quá trình nói lỏng và phân mảnh đáng kể (hình 4B). Bề mặt trở nên không đều hơn, với các vết nứt nhỏ có thể nhìn thấy, các lỗ rỗng mở rộng và các lớp EPS bị phá vỡ. Những thay đổi hình thái này cho thấy sự khởi đầu của quá trình biến tính nhiệt của EPS, làm suy yếu liên kết hydro và phá vỡ một phần cấu trúc polyme, tất cả làm giảm tính toàn vẹn của khối bông. Sự phân hủy cấu trúc tương tự dưới tác động của nhiệt độ vừa phải (60-90°C) đã được ghi nhận trong các nghiên cứu trước đây, trong đó tiếp xúc với nhiệt thúc đẩy sự mở ra của các polyme sinh học, tách lớp EPS bên ngoài và tăng giải phóng các thành phần nội bào [12, 18].

Sự hình thành các lỗ rỗng và khe nứt cho thấy màng tế bào và xương sống EPS bị mất ổn định dưới tác động của ứng suất nhiệt. Điều này làm tăng tính thấm, cho phép chất hữu cơ hòa tan thấm thấu từ bên trong các bông cặn vào khối chất lỏng - một cơ chế quan trọng dẫn đến sự gia tăng sCOD được quan sát thấy trong quá trình tiền xử lý nhiệt. Kiểu phân hủy này phù hợp với mô hình trong đó nhiệt độ vừa phải phá vỡ các liên kết yếu (cầu nối ion, tương tác van der Waals, tiếp xúc kỵ nước) trong kết cấu EPS [19], do đó thúc đẩy sự trương nở và phân mảnh của bông cặn. Một quan sát đáng chú ý khác là sự xuất hiện của các hạt nhỏ hơn giống như mảnh vụn nằm rải rác trên bề mặt bùn đã qua xử lý nhiệt. Những hạt mịn này phản ánh sự bong tách và phân hủy các tập hợp vi khuẩn, góp phần làm giảm MLSS và tăng SVI₃₀. Những chuyển đổi như vậy phù hợp với các báo cáo trước đây cho thấy quá trình thủy phân nhiệt làm chuyển dịch bùn từ cấu trúc đặc sang cấu trúc vi mô phân tán hơn [13]. Quan sát hình ảnh hiển vi của bùn có thể đi đến kết luận rằng quá

trình tiền xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp tạo ra sự chuyển đổi từ bùn đặc và đàn hồi sang cấu trúc xốp, phân mảnh và yếu hơn. Sự thay đổi cấu trúc này đóng vai trò quan trọng trong việc tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hòa tan chất hữu cơ, tăng khả năng tiếp cận bùn với các enzyme thủy phân và cải thiện tiềm năng phân hủy sinh học ở các công đoạn xử lý sau này.

3.4. Sự hòa tan thành phần hữu cơ trong quá trình xử lý nhiệt

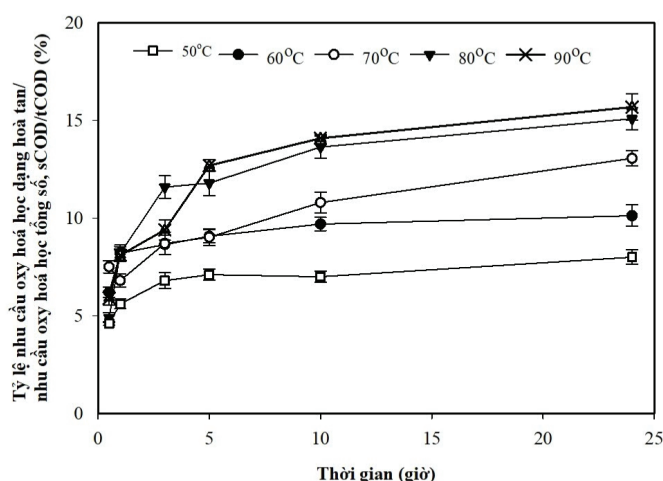
Kết quả hình 5 và 6 cho thấy rõ sự gia tăng đáng kể thành phần sCOD và tỷ lệ sCOD/tCOD tương ứng theo cả nhiệt độ và thời gian xử lý sơ bộ, khẳng định khả năng hòa tan rõ rệt của quá trình xử lý sơ bộ bằng nhiệt ở nhiệt độ thấp trên WAS. Ở điều kiện nhiệt độ thấp nhất (50°C), sCOD chỉ thể hiện sự thay đổi hạn chế, tăng từ 442 mg/l sau 0,5 giờ lên 624 mg/l sau 10 giờ, với tỷ lệ sCOD/tCOD duy trì dưới 7% trong suốt thời gian xử lý. Điều này cho thấy chỉ một phần nhỏ chất hữu cơ dạng hạt được giải phóng, và hầu hết chất hữu cơ vẫn được bao bọc trong ma trận bông bùn nén chặt hoặc các khoang nội bào, hạn chế khả năng tiếp cận của chúng với các quá trình thủy phân, tương tự như các quan sát trong các hệ thống bùn chưa được xử lý hoặc chịu ứng suất tối thiểu [12]. Ở 60°C, khả năng hòa tan chất hữu cơ có xu hướng được cải thiện so với 50°C, nhưng mức tăng sCOD vẫn chưa rõ rệt, cho thấy nhiệt độ này mới bắt đầu thúc đẩy quá trình phá vỡ bông bùn và giải phóng chất hữu cơ hòa tan.



Hình 5. Sự thay đổi của thành phần hữu cơ hòa tan trong quá trình xử lý nhiệt (giá trị thể hiện $\bar{x} \pm SD$ với $n=3$). Nguồn: Nhóm tác giả.

Ngược lại, xử lý sơ bộ ở nhiệt độ $\geq 70^\circ\text{C}$ dẫn đến sự gia tăng nhanh chóng và rõ rệt của thành phần hữu cơ hòa tan. Ở 70°C , sCOD tăng lên 987 mg/l sau 24 giờ, tương ứng với tỷ lệ sCOD/tCOD là 11,7%. Điều kiện nhiệt độ 80 và 90°C gây ra phản ứng hòa tan mạnh nhất: sCOD tăng mạnh trong vòng 3-5 giờ đầu, đạt 1258 mg/l (ở 80°C) và 1335 mg/l (ở 90°C) sau 10 giờ, và tiếp tục tăng lên 1450 và 1504 mg/l sau 24 giờ. Các giá trị này thể hiện mức tăng từ 2,5 đến 3,3 lần so với sCOD ban đầu và khẳng định rằng ứng suất nhiệt từ trung bình đến cao có hiệu quả cao trong việc hòa tan thành phần hữu cơ từ pha hạt vào pha nước.

Tỷ lệ sCOD/tCOD tương ứng tăng lên 13,7% (ở 80°C) và 15,7% (ở 90°C), gần gấp ba lần mức độ hòa tan của bùn thô. Động học quá trình hòa tan ở những nhiệt độ này cho thấy hầu hết sự giải phóng chất hữu cơ xảy ra trong 5-10 giờ đầu tiên, sau đó hệ thống tiến gần đến trạng thái gần bão hòa, cho thấy sự suy giảm các phần dễ phân hủy của EPS và vật liệu tế bào. Việc hòa tan hai pha này phù hợp với các mô tả về việc phá hủy nhanh chóng kết cấu của EPS, sau đó là sự giải phóng nội bào [13, 17].



Hình 6. Tỷ lệ hòa tan thành phần hữu cơ trong quá trình tiền xử lý bùn thải với nhiệt (giá trị thể hiện $\bar{x} \pm SD$ với $n=3$). Nguồn: Nhóm tác giả.

Cơ chế cơ bản có thể là do sự suy yếu nhiệt của cấu trúc EPS, sự biến tính của phức hợp protein-polysaccharide và sự vỡ một phần màng tế bào vi khuẩn. Ở nhiệt độ trên 70°C , kết cấu của EPS được sắp xếp lại cấu trúc do phá vỡ các miền kỵ nước, phá vỡ các liên kết hydro và phân ly các cầu cation (Ca^{2+} , Mg^{2+}), do đó giải phóng các

biopolymer có trọng lượng phân tử cao vào pha hòa tan [6, 19]. Nhiệt độ cao cũng làm tăng tốc độ khuếch tán của các vật liệu nội bào vào khối chất lỏng sau khi thành tế bào mất ổn định nhiệt - một hiện tượng đã được ghi nhận rõ ràng trong các quá trình thủy phân nhiệt [8]. Khi các bông cặn bị yếu đi do nhiệt và bị tách bông, các hạt rắn chuyển thành các phần mịn hơn hoặc hòa tan vào pha nước, do đó góp phần trực tiếp làm tăng giá trị sCOD. Mối liên hệ cơ học này giữa sự phân hủy cấu trúc và quá trình hòa tan đã được chứng minh rõ ràng trong các nghiên cứu tiền xử lý nhiệt [11, 16]. Giá trị sCOD/tCOD là 15,7%, tuy vẫn thấp hơn ngưỡng 40% thường thấy trong điều kiện tiền xử lý kiềm [16], nhưng vẫn có ý nghĩa quan trọng trong bối cảnh tiền xử lý nhiệt ở nhiệt độ thấp. Điều quan trọng là, nhiệt độ 80- 90°C đạt được khả năng hòa tan mạnh nhất với mức năng lượng đầu vào hợp lý, phù hợp đối với các cấu hình xử lý bùn tiết kiệm năng lượng. Nghiên cứu này xác nhận tiềm năng của LT-THP là một phương pháp hiệu quả để cải thiện khả năng thủy phân của WAS và tăng cường khả năng phân hủy sinh học ở giai đoạn xử lý tiếp theo.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, LT-THP khoảng 80- 90°C là một phương pháp hiệu quả để tăng cường quá trình phân hủy và hòa tan WAS. Tiếp xúc nhiệt trong khoảng này làm suy yếu đáng kể cấu trúc bùn, thúc đẩy quá trình phân mảnh bông cặn và tạo điều kiện giải phóng các hạt và chất hữu cơ nội bào vào pha hòa tan. Xử lý nhiệt làm tăng 2,5-3,3 lần giá trị sCOD, với giá trị tối đa đạt 1504 mg/l, và tăng tỷ lệ sCOD/tCOD từ 4,6% trong bùn chưa xử lý lên 15,7%. Quá trình hòa tan diễn ra hầu hết trong vòng 5-10 giờ đầu tiên, cho thấy sự suy giảm nhanh chóng các thành phần EPS dễ bị phân hủy. Mặc dù các giá trị này vẫn thấp hơn so với giá trị thường đạt được khi xử lý sơ bộ bằng kiềm mạnh nhưng vẫn thể hiện sự cải thiện đáng kể đối với một quy trình chỉ sử dụng nhiệt, không sử dụng hóa chất.

Hình ảnh SEM xác nhận sự phá vỡ EPS, hình thành lỗ rỗng và bong tróc bông cặn, trong khi các tế bào vi sinh vật phần lớn vẫn giữ nguyên hình thái của chúng - cho thấy sự phân hủy nhiệt chủ yếu tác động đến các polyme ngoại bào, ít tác động sự phân hủy hoàn toàn tế bào. Những thay đổi hình thái này tương ứng với MLSS giảm 11% và SVI_{30} tăng từ 112 lên 189 ml/g, phản ánh sự thay đổi điển hình giữa khả năng hòa tan và khả năng

lắng trong quá trình xử lý nhiệt. Nghiên cứu cũng chỉ ra mối quan hệ về mặt cơ học trong quá trình phân hủy EPS và phân hủy bông cặn trong các điều kiện nhiệt độ thấp. Đây là nghiên cứu đầu tiên ở Việt Nam khảo sát các điều kiện thực nghiệm tiền xử lý WAS từ quá trình sinh học của trạm xử lý nước thải sinh hoạt đô thị tập trung, đưa ra những kết quả về khả năng hòa tan bùn (sCOD), thay đổi đặc tính lắng (SVI₃₀) và quan sát được sự thay đổi của bề mặt bông bùn thông qua ảnh SEM, tạo cơ sở kỹ thuật ban đầu cho việc tối ưu hóa quá trình tiền xử lý WAS trên quy mô lớn.

LỜI CẢM ƠN

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội tạo điều kiện nghiên cứu; Bộ Nông nghiệp và Môi trường đã cấp kinh phí thông qua đề tài mã số TNMT.DL.2023.01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Appels, J. Baeyens, J. Degreve, et al. (2008), "Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge", *Progress in Energy and Combustion Science*, **34**(6), pp.755-781, DOI: 10.1016/j.pecs.2007.06.006.
- [2] S. Yang, X. Li, S. Yu, et al. (2015), "Evaluation of sludge reduction efficiencies using different sludge pretreatment methods", *Bioresource Technology*, **193**, pp.82-90.
- [3] T.V. Nguyen, V.T. Nguyen, H.L. Pham (2013), "Assessment of environmental pollution caused by improper sludge management in Vietnam", *Journal of Vietnamese Environmental Science*, **5**(2), pp.41-49 (in Vietnamese).
- [4] N.V. Anh, B.T. Thuy, V.T.M. Thanh (2017), *Sludge Treatment at The Wastewater Treatment Plant*, Construction Publishing House, 360pp (in Vietnamese).
- [5] G. Tchobanoglous, F. Burton, H.D. Stensel (2003), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, New York, 1496pp.
- [6] G. Yu, P.J. He, L.M. Shao (2009), "Characteristics of extracellular polymeric substances (EPS) fractions from excess sludges and their effects on bioflocculability", *Bioresource Technology*, **100**(13), pp.3193-3198, DOI: 10.1016/j.biortech.2009.02.009.
- [7] H. Carrère, C. Dumas, A. Battimelli, et al. (2010), "Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: a review", *Journal of Hazardous Materials*, **183**(1-3), pp.1-15, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.129.
- [8] L.N. Tuan, P.N. Chau (2014), "Application of anaerobic digestion in the treatment and energy recovery from municipal sludge", *Hue University Journal of Science*, **91**(2), pp.75-85 (in Vietnamese).

- [9] S. Pilli, P. Bhunia, S. Yan, et al. (2011), "Ultrasonic pretreatment of sludge: A review", *Ultrasonics Sonochemistry*, **18**(1), pp.1-18, DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.02.014
- [10] C. Bougrier, J.P. Delgenès, H. Carrère (2008), "Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion", *Chemical Engineering Journal*, **139**(2), pp.236-244, DOI: 10.1016/j.cej.2007.07.099.
- [11] Y. Liu, H. Yuan, N. Zhu, Z. Yuan (2023), "Effect of thermal hydrolysis pretreatment on the stabilization of sludge with different solid contents during autothermal thermophilic aerobic digestion", *Environmental Research*, **232**(1-2), DOI: 10.1016/j.envres.2023.116347.
- [12] L. Appels, J. Degreve, B. Van der Bruggen, et. al (2010), "Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion", *Bioresource Technology*, **101**(15), pp.5743-5748, DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.068.
- [13] N. Yang, Y. Zhang, S. Yang, et al. (2024), "Structural characteristics of organics released from sludge pretreatment and their performance in the synthesis of biomass plastics", *Chemical Engineering Journal*, **490**, DOI: 10.1016/j.cej.2024.151391.
- [14] J. Chen, J. Li, X. Zhang, et al. (2020), "Pretreatments for enhancing sewage sludge reduction and reuse in lipid production", *Biotechnology for Biofuels*, **13**, DOI: 10.1186/s13068-020-01844-3.
- [15] G. Mittra, K. Kontogiannopoulos, M. Batsioulas (2022), "A comprehensive review on pretreatment methods for enhanced biogas production from sewage sludge", *Energies*, **15**(18), DOI: 10.3390/en15186536.
- [16] X. Xu, T. Dockhorn (2024), "Investigation of thermal alkaline pretreatment of primary and waste activated sludge on the energy efficiency of sludge digestion", *Bioresource Technology*, **407**, DOI: 10.1016/j.biortech.2024.131112.
- [17] B. Li, Y. Tang, X. Xiao, et al. (2024), "Enhanced anaerobic digestion of waste-activated sludge by thermal-alkali pretreatment: A pilot-scale study", *Water Science & Technology*, **90**(1), pp.303-313, DOI: 10.2166/wst.2024.210.
- [18] J.H. Bruus, P.H. Nielsen, K. Keiding (1992), "On the stability of activated sludge flocs with implications to dewatering", *Water Research*, **26**(12), pp.1597-1604, DOI: 10.1016/0043-1354(92)90159-2.
- [19] G.P. Sheng, H.Q. Yu, X.Y. Li (2010), "Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review", *Biotechnology Advances*, **28**(6), pp.882-894, DOI: 10.1016/j.biotechadv.2010.08.001.