

Nghiên cứu sự sinh khí metan từ hệ thống UASB xử lý nước thải tại Công ty Cổ phần Mía đường Hòa Bình

Nguyễn Mạnh Khải, Nguyễn Duy Hiên, Lê Thị Hoàng Oanh

Trần Thị Hồng, Phạm Thị Nga, Nguyễn Thị Hà*

Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 16.1.2015, ngày chuyển phản biện 25.2.2015, ngày nhận phản biện 30.3.2015, ngày chấp nhận đăng 2.4.2015

Nước thải ngành công nghiệp mía đường chứa một lượng lớn các chất hữu cơ, trong đó có các hợp chất chứa nitơ và photpho. Đây là nguồn gây ô nhiễm nghiêm trọng cho nguồn tiếp nhận và ảnh hưởng bất lợi đến đời sống thủy sinh vật. Trong các công nghệ xử lý nước thải sản xuất mía đường, công nghệ yếm khí ngược dòng qua lớp đệm bùn (UASB) được áp dụng phổ biến do các ưu điểm như khả năng làm việc với tải trọng chất ô nhiễm hữu cơ cao và tiềm năng thu hồi năng lượng (khí metan) lớn. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả đã tiến hành phân tích, đánh giá các dòng thải của Công ty Cổ phần Mía đường Hòa Bình (HOASUCO) nhằm xem xét khả năng thu khí metan theo phương án xử lý nước thải sản xuất mía đường bằng hệ thống UASB. Kết quả cho thấy, dòng nước thải chung với lưu lượng 2000-2200 m³/ngày có tính axit (pH 6,22), TSS và COD đều vượt hơn 6 lần QCVN 40: 2011/BTNMT (cột B) đối với nước thải công nghiệp; các dòng thải rửa thiết bị và từ hệ thống xử lý hấp thụ khí thải có mức ô nhiễm cao, COD tương ứng là 2200 và 2565 mg/l, lưu lượng 910 và 220 m³/ngày. Hiệu quả xử lý đạt cao nhất (89,9%) với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày và thời gian lưu thủy lực (HTR) 12 h. Mức sinh khí biogas trung bình cao nhất đạt 0,36 l/g COD với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày, hàm lượng metan trong khí biogas trung bình đạt 60,7%.

Từ khóa: metan, mía đường, nước thải, UASB.

Chỉ số phân loại 2.7

Đặt vấn đề

Nước thải ngành công nghiệp mía đường thường chứa một lượng lớn các chất hữu cơ, bao gồm các hợp chất nitơ và photpho hữu cơ. Giá trị BOD₅ cao và có mức biến động lớn (350-2750 mg/l), nước thải có tính axit hoặc kiềm (Gonzales và nnk, 1998; Hampannavar và nnk, 2010). Nước thải sản xuất mía đường còn chứa các thành phần mang màu do các chất không đường dạng hữu cơ (các axit hữu cơ), muối kim loại dạng vô cơ (Na⁺, Si⁴⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ và K⁺), đặc biệt khi việc xả rửa liên tục các cột tẩy màu resin. Ngoài ra, nước thải nhà máy đường từ các công đoạn làm mát thường có nhiệt độ cao, làm ức chế hoạt động của vi sinh vật và các loài động thực vật thủy sinh.

Công nghệ xử lý nước thải ngành mía đường đã và đang được nhiều nhà khoa học trong nước và thế giới quan tâm nghiên cứu, trong đó công nghệ yếm khí ngược dòng qua lớp đệm bùn (UASB) được áp dụng phổ biến do có khả năng làm việc với tải trọng chất ô nhiễm hữu cơ cao. Nhiều hệ thống kỵ khí hiện

nay có thể xử lý COD đạt hiệu suất 85-90%, với tải trọng hữu cơ đầu vào khoảng 30-50 g COD/l/ngày ở 30-40°C. Ngoài ra, hệ UASB còn có các ưu điểm như: 1) Mức tiêu thụ năng lượng rất thấp trong quá trình vận hành, ở nhiệt độ 25-35°C chỉ cần 0,05-0,1 kWh cho 1 m³ nước thải (0,18-0,36 MJ/m³), chủ yếu cho hoạt động của máy bơm (Lettinga và nnk, 1980); 2) Tiềm năng sinh năng lượng (qua khí metan) cao; 3) Lượng bùn hình thành ít hơn so với quá trình hiếu khí, làm giảm chi phí xử lý bùn thải; bùn kỵ khí dễ ổn định hơn và quá trình tách nước cũng dễ hơn so với bùn hiếu khí; 4) Nhu cầu về dinh dưỡng (N, P) thấp hơn hệ thống xử lý hiếu khí do tốc độ sinh trưởng của vi sinh vật kỵ khí thấp hơn.

Để đóng góp vào hướng nghiên cứu này, công trình tiến hành khảo sát phân tích, đánh giá các dòng thải của HOASUCO nhằm xem xét sự tạo thành khí metan của phương án khi xử lý nước thải sản xuất mía đường bằng hệ UASB. Một số thông số ảnh hưởng đến quá trình như pH, tải trọng hữu cơ, thời gian lưu và mật độ bùn cũng được kiểm soát trong nghiên cứu.

*Tác giả chính: Tel: 0913063898; Email: nguyenthaha@hus.edu.vn

STUDY ON METHANE GENERATION FROM UASB TREATMENT SYSTEM APPLIED FOR WASTEWATER FROM HOA BINH SUGARCANE COMPANY

Summary

The sugarcane wastewater often contains a large amount of organic matters including nitrogenous and phosphorous compounds. This is a serious pollution source that causes the adverse effect on water recipient and aquatic species. In a number of sugarcane wastewater treatment technologies, the upflow anaerobic sludge blanket (UASB) has been widely studied and applied because of its advantages including the effective operation with high organic loading rate and the methane recovery potential. In this study, the wastewater flows of Hoa Binh Sugarcane Company (HOASUCO) have been analysed, and methane generation potential has been also investigated for wastewater treatment by UASB. The findings have shown that the integrated wastewater flow with the flow rate of 2000-2200 m³/day has been highly polluted by organic matters, suspended solids and had slight acidity (pH 6.22); the wastewater flows from the washing equipment and from the flue gas absorption system have been highly polluted with COD of 2200 and 2565 mg/l and flow rates of 910 and 220 m³/day respectively. The highest treatment efficacy (89.9 %) has been attained at the organic loading rate (OLR) of 4.8 g COD/l/day and the hydraulic retention time of 12 h. The generated biogas has had at the average of 0.36 l/g COD with OLR of 4.8 g COD/l/day and contained 60.7 % CH₄.

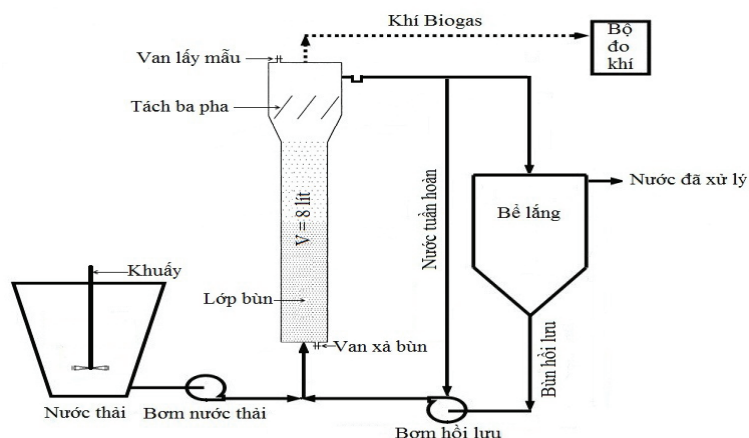
Keywords: methane, sugarcane, UASB, wastewater.

Classification number 2.7

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Hệ UASB xử lý nước thải sản xuất mía đường

Hệ UASB quy mô phòng thí nghiệm sử dụng để xử lý nước thải sản xuất mía đường được trình bày ở hình 1.



Hình 1: sơ đồ hệ UASB quy mô phòng thí nghiệm

Hệ UASB có thể tích làm việc 8 l, được chế tạo bằng nhựa acrylic trong suốt (dày 5 mm) với cột phản ứng có đường kính trong 14 cm và cao 80 cm. Hệ hoạt động với khoảng tải trọng COD từ 2,3-7,2 g/l/ngày, được bổ sung N và P (sử dụng sản phẩm thức ăn cho mèo Whiskas) để đạt tỷ lệ COD:N:P = 350:5:1; pH được điều chỉnh bằng NaHCO₃; bùn gốc lấy từ hệ thống xử lý nước thải bia. Sau giai đoạn khởi động, hệ tạo tầng bùn hoạt tính lơ lửng ổn định với giá trị khối lượng các vi sinh vật trong khoảng 2000-2200 mg/l. Các giai đoạn thực nghiệm xử lý nước thải với các thông số vận hành tương ứng được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: các giai đoạn thực nghiệm xử lý nước thải của hệ UASB

Giai đoạn	COD đầu vào (mg/l)	Thời gian lưu thủy lực (giờ)	Tải trọng hữu cơ (OLR) (g COD/l/ngày)	pH	T° môi trường
1 (16 ngày)	2320	24	2,3	7,3-7,5	33-38
2 (16 ngày)	2402	12	4,8	7,3-7,5	33-37
3 (9 ngày)	2375	8	67,2	7,4-7,5	33-36

Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Phương pháp xác định lưu lượng dòng thải: các giá trị lưu lượng từng dòng thải vào dòng chung được tính toán theo định mức sử dụng nước và nước thải (số liệu do HOASUCO cung cấp) và được đo đạc kiểm chứng theo hướng dẫn trong tài liệu “Cẩm nang quan trắc nước thải công nghiệp” (Nguyễn Văn Kiết, Huỳnh Trung Hải, 2012). Các giá trị lưu lượng và đặc tính dòng thải tính theo trung bình ngày trong thời gian dây chuyền sản xuất đường hoạt động ổn định (từ tháng 12 đến tháng 3 năm sau).

Mẫu nước được lấy và bảo quản theo TCVN 6663-

1:2011 và TCVN 5999:1995. Các thông số kiểm soát COD, pH, N_{ts} , P_{ts} , TSS được phân tích tương ứng theo TCVN 6491:1999, TCVN 6492:2011, TCVN 6498-1999, TCVN 6202-1996 và TCVN 6625:2000. Thể tích khí biogas hình thành được thu và xác định trong phòng thí nghiệm; hàm lượng metan trong khí biogas được phân tích bằng sắc ký khí với detector ion hóa ngọn lửa GC-FID (2010 - Shimadzu - Nhật Bản).

Kết quả và thảo luận

Kết quả điều tra về các dòng nước thải

Theo thiết kế, sản lượng đường kính trắng của Công ty là 9500 tấn/năm (tương ứng với 93000 tấn mía/năm). Tuy nhiên, sản lượng năm 2013 chỉ đạt 5034 tấn đường với mức tiêu thụ mía nguyên liệu 50000-60000 tấn. Nhu cầu sử dụng nước 1-1,2 triệu m^3 /năm. Các nguyên liệu đầu vào khác gồm: vôi 1600 kg/ngày, lưu huỳnh 520 kg/ngày và axit photphoric 150 kg/ngày. Kết quả xác định các dòng nước thải tại Công ty như sau:

Dòng nước thải 1: không hoặc ít ô nhiễm, phát sinh từ các khâu làm lạnh trong các thiết bị trợ tinh, thiết bị ngưng tụ của nồi cô đặc và nấu đường, nước từ bơm chân không. Nước thải bị nhiễm dầu, nhớt và bột mía sinh ra từ ô làm lạnh trực máy cán ép; lưu lượng Q_1 680 m^3 /ngày, COD 60 mg/l, nhiệt độ 54°C; tải lượng COD: $L_{COD1} = Q_1 \times C = 60 \times 680 \times 10^{-3} = 40,8$ kg COD/ngày.

Dòng nước thải 2: mức ô nhiễm nhẹ, phát sinh từ các quá trình ngưng hơi từ các thiết bị gia nhiệt, cô đặc, nấu đường, làm nguội máy làm nguội nước đường và nước thải sinh hoạt, phân xưởng ép, phòng thí nghiệm, làm lạnh lò đốt lưu huỳnh, sữa vôi; lưu lượng Q_2 175 m^3 /ngày, COD 200 mg/l, BOD_5 93 mg/l; tải lượng COD: $L_{COD2} = 200 \times 175 \times 10^{-3} = 35$ kg COD/ngày.

Dòng nước thải 3: mức ô nhiễm nặng, phát sinh từ quá trình lọc chân không, lắng (bọt và nước ép bùn), nước rửa (nồi nấu đường, thiết bị cô đặc và máy ly tâm), rò rỉ mật rỉ; lưu lượng Q_3 910 m^3 /ngày, COD 2200 mg/l; BOD_5 1450 mg/l; tải lượng COD: $L_{COD3} = 910 \times 2200 \times 10^{-3} = 2002$ kg COD/ngày.

Dòng nước thải 4: ô nhiễm nặng, phát sinh từ hệ thống xử lý khí thải; lưu lượng Q_4 220 m^3 /ngày, SS 4325 mg/l, COD 2565 mg/l, nhiệt độ 58°C; tải lượng COD: $L_{COD4} = 564$ kg COD/ngày.

Dòng nước thải chung: từ cống xả có pH 6,22; TSS 800-900 mg/l và COD 600 mg/l; tổng nitơ và tổng photpho vượt không đáng kể so với QCVN 40:2011/BTNMT (cột B) đối với nước thải công nghiệp. Nước thải tổng hợp (dòng chung) được đưa qua hồ sinh học (thể tích 8000 m^3 , có sục khí gián đoạn) trước khi thải vào nguồn tiếp nhận. Các kết quả phân tích mẫu nước tại cống chung và hồ sinh học được trình bày ở bảng 2.

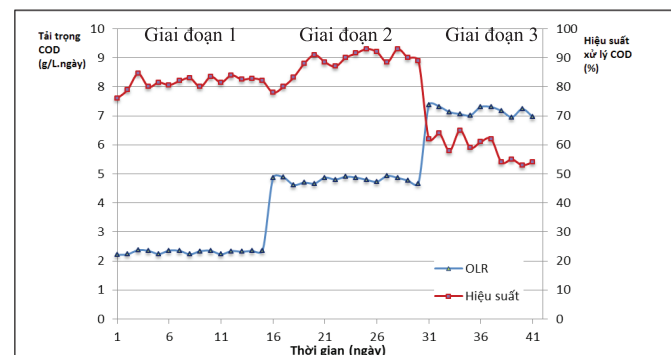
Bảng 2: kết quả phân tích nước thải tại cống chung và hồ sinh học ở HOASUCO

Thông số	Đơn vị	Nước thải tại cống chung	Nước thải tại hồ sinh học	QCVN 40:2011/BTNMT, cột B
pH	-	6,22	7,7	5,5-9,0
TSS	mg/l	622	80	100
$N_{tổng}$	mg	10,8	7,6	40
$P_{tổng}$	mg	0,8	0,4	6
COD	mg/l	861	46	150

(đợt quan trắc tháng 12.2014)

Hiệu quả xử lý COD của hệ UASB

Hiệu quả xử lý COD ở giai đoạn 1 và 2 đạt 80-90%, khi giảm HRT từ 24 xuống 12 h, hiệu quả xử lý COD tăng lên. Điều này có thể do khi HRT giảm, lưu lượng nước thải vào hệ sẽ tăng và tăng lượng cơ chất (chất hữu cơ) cho vi sinh vật và dẫn đến tăng tốc độ phân hủy hay hiệu quả xử lý COD. Tuy nhiên, ở giai đoạn 3, khi giảm tiếp HRT xuống 8 h, thời gian lưu quá ngắn không đủ cho vi sinh vật tiếp xúc với cơ chất để thực hiện quá trình phân hủy nên hiệu quả lại giảm (xem hình 2). Kết quả về ảnh hưởng của HRT đến hiệu quả xử lý COD cũng được đưa ra ở nhiều nghiên cứu trước đây. Nghiên cứu của Nguyễn Thị Sơn và Nguyễn Thị Thu Hà (2004) trong xử lý nước thải sản xuất cồn từ rỉ đường bằng hệ UASB quy mô phòng thí nghiệm cho thấy, hiệu quả xử lý COD đạt 92,2% với thời gian lưu 3,5 ngày,

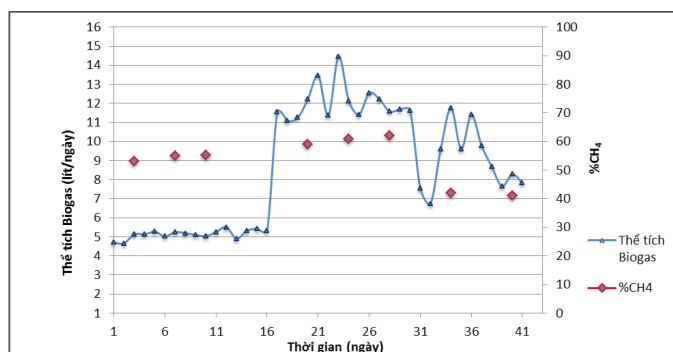


Hình 2: ảnh hưởng của tải trọng hữu cơ đến hiệu suất xử lý COD

tải trọng COD 2,99 g/l/ngày. Nghiên cứu của Cheng và nnk (2010) sử dụng hệ UASB do Công ty Able Co. Ltd thiết kế để xử lý nước thải sản xuất mía đường (COD: 20000-150000 mg/l) cho hiệu quả xử lý COD 50-55% với HRT 24-48 h, tải trọng 2-5 g COD/l/ngày và lớn nhất là 18-24 g COD/l/ngày. Trong nghiên cứu của Ragen và nnk (2001) sử dụng hệ mô hình UASB có thể tích 10 l, COD đầu vào 1000 mg/l, hiệu quả xử lý COD đạt 76% với tải trọng hữu cơ 6,7 kg COD/m³/ngày.

Sự sinh khí metan của hệ UASB

Thể tích và thành phần khí biogas được theo dõi và đo hàng ngày trong suốt quá trình thực nghiệm. Kết quả được trình bày ở hình 3.

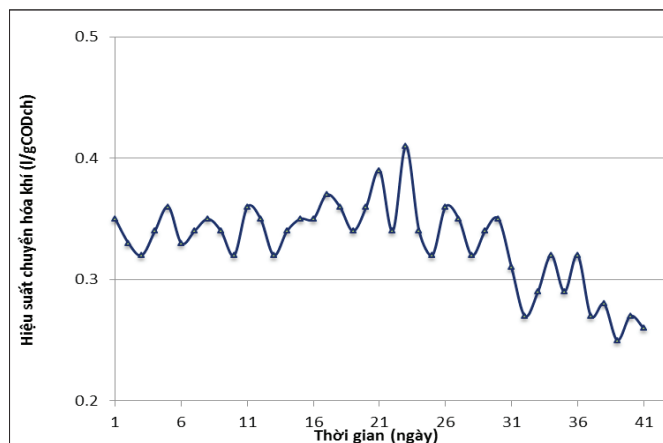


Hình 3: sự tạo thành khí biogas và hàm lượng khí metan ứng với các tải trọng khác nhau

Kết quả ở hình 3 cho thấy, với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày, lượng khí sinh ra đạt cao nhất (1,5 l/ngày), gấp 2,3 và 1,4 lần so với tải trọng 2,47 và 7,17 g COD/l/ngày. Kết quả này khá tương đồng khi so sánh với nghiên cứu quy mô phòng thí nghiệm của Tanksali (2013) ở điều kiện thí nghiệm gần tương tự: UASB có thể tích làm việc 8,4 l; bùn gốc lấy từ bể tự hoại, tiến hành ở nhiệt độ phòng (26-39°C), tải trọng hữu cơ cao nhất 6 g COD/l/ngày, hiệu quả xử lý COD là 80-90% và hiệu suất sinh khí đạt 13,72 l/ngày.

Phân tích thành phần khí biogas thu được (hình 3) cho kết quả hàm lượng khí metan ở giai đoạn 2 là cao nhất (đạt trung bình 60,7%), hiệu suất sinh khí dao động trong khoảng 0,25-0,41 l/g COD_{chuyển hóa}, trung bình đạt 0,33 l/g COD_{chuyển hóa} (hình 4). Mức sinh khí là khá cao so với tính toán theo lý thuyết (0,35 l/g COD ở điều kiện tiêu chuẩn). Điều này có thể do thời gian theo dõi thí nghiệm chưa đủ dài nên mức độ sinh khí ở cả 3 giai đoạn vẫn là khá cao và chưa khác biệt rõ rệt. Trong một số nghiên cứu hiệu suất sinh khí giảm đáng kể sau khoảng 60-70 ngày

vận hành hệ UASB (Yans Guardia Puebla và nnk, 2014; Marthe S. de Graaff và nnk, 2010).



Hình 4: hiệu suất sinh khí biogas trong quá trình thí nghiệm

Bảng 3 tổng hợp các điều kiện thí nghiệm và kết quả (theo giá trị trung bình) quá trình xử lý nước thải mía đường bằng hệ UASB.

Bảng 3: điều kiện thí nghiệm và kết quả xử lý nước thải mía đường bằng hệ UASB

Thông số	Đơn vị	Giai đoạn 1	Giai đoạn 2	Giai đoạn 3
Thể tích làm việc	l	8		
Tải trọng COD	g COD/l/ngày	2,47	4,8	7,37
Lưu lượng	l/ngày	8	16	24
COD đầu vào	mg/l	2320	2402	2375
COD đầu ra	mg/l	433	345	1000
pH đầu ra	-	6,8	7	6,5
Hiệu suất xử lý COD	%	81,5	85,6	58,5
Biogas hình thành	l/ngày	0,65	1,5	1,11
Thể tích CH ₄	%	54,4	60,7	41,5
Hiệu suất sinh biogas	l/g COD _{chuyển hóa}	0,34	0,36	0,28

Bảng 3 cho thấy, các kết quả thu được cũng khá phù hợp với kết quả của các nghiên cứu trước đây khi sử dụng hệ UASB để xử lý nước thải mía đường (Allison, 1990; Chang, 1999; Mehrdad, 2007). Tuy nhiên, giá trị COD đầu ra của hệ UASB vẫn khá cao (trung bình 283 mg/l), gấp 1,9 lần tiêu chuẩn xả thải theo QCVN 40:2011/BTNMT (cột B), do đó cần phải xử lý tiếp theo bằng công nghệ xử lý hiếu khí hoặc hồ sinh học tùy nghi.

Kết luận

Trong 5 dòng nước thải, nước thải cống xả chung (Q = 2000-2200 m³/ngày) có tính axit (pH 6,22), giá

trị TSS và COD đều vượt hơn 6 lần QCVN 40:2011/ BTNMT (cột B). Dòng nước thải rửa thiết bị và từ hệ thống hấp thụ khí thải có mức ô nhiễm COD cao (trong khoảng 2200-2565 mg/l) với lưu lượng tương ứng 910 và 220 m³/ngày. Xử lý nước thải mía đường bằng hệ UASB đạt hiệu quả cao nhất (89,9%) với tải trọng 4,8 g COD/l/ngày và thời gian lưu thủy lực 12 h. Hiệu suất xử lý COD của giai đoạn 1 và 3 đạt 81,5 và 58,5% (tương ứng với các tải trọng 2,47 và 7,37 g COD/l/ngày). Lượng khí biogas sinh ra trung bình cao nhất là 0,36 l/g COD và tỷ lệ CH₄ trong khí biogas trung bình đạt 60,7% ở tải trọng 4,8 g COD/l/ngày.

Lời cảm ơn

Công trình được hoàn thành với sự phối hợp của Công ty Cổ phần Mía đường Hòa Bình và hỗ trợ kinh phí trong khuôn khổ đề tài QG-14-11. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

Tài liệu tham khảo

1. Allison P (1999), "Sugar refinery effluent treatment", *World Water and Environmental Engineering*, **22 (3)**, pp.28.
2. Barrett John, Vallack Harry, Jones Andrew and Haq Gary (2002), "A material flow analysis and ecological footprint of York", *Technical report*, Scotland.
3. Chang L.J, Yang P.Y, Whalen S.A (1990), "Management of sugarcane mill wastewater in Hawaii", *Water Science and Technology*, **22(9)**, pp.131-140.
4. Cheng Xu, Lin Changsong, Liang Jinguang, Cui Zongjun, Yang Susheng (2010), "Wanbin Zhu Centre of Biomass Engineering", *China Agric. Univ.*, Beijing, China: pp.5167-5173.
5. Farhadian Mehrdad, Borghei Mehdi, Umrana Valentina V (2007), "Treatment of beet sugar wastewater by UASB bioprocess", *Bioresource Technology*, **98(16)**, pp.3080-3083.
6. Gonazalez J.S, Rivera A, Borja R, Sanchez E (1998), "Influence of organic volumetric loading rate, nutrient balance and alkalinity; COD ratio on the anaerobic sludge granulation of an UASB reactor treating sugar cane molasses", *International Bio deterioration & Biodegradation*, **41**, pp.127-131.
7. Hampannavar U.S, Shivayogimath C.B (2010), "Anaerobic treatment of sugar industry wastewater by Up flow anaerobic sludge blanket reactor at ambient temperature", *International Journal of Environmental Sciences*, **1(4)**, pp.631-339.
8. Irini Angelidaki and Sanders Wendy (2004), "Assessment of the anaerobic biodegradability of macro pollutants", *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands, **3**, pp.117-129.
9. Lettinga G and Hulshoff Pol L.W (1986), "UASB Process Design for Various types of Wastewaters", *Wat. Sci. Tech*, **24(8)**, pp.87-107.
10. Marthe S de Graaff, Hardy Temmink, Grietje Zeeman, Cees J.N Buisman (2010), *Water*, **2**, pp.101-119.
11. Nguyễn Thị Sơn, Nguyễn Thị Thu Hà (2006), *Nghiên cứu xử lý nước thải chế biến tinh bột sắn kết hợp thu hồi metan bằng hệ UASB*, Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
12. Nguyễn Văn Kiết, Huỳnh Trung Hải (2012), *Cẩm nang quan trắc nước thải công nghiệp - Dự án quản lý nhà nước về môi trường cấp tỉnh tại Việt Nam*, Bộ Tài nguyên và Môi trường-CIDA.
13. Ragen A.K, Wong Sak Hoi L and Ramjeawon T (2001), *Pilot plant investigation of the treatment of synthetic sugar factory wastewater using the upflow anaerobic slug blanket (UASB) process*, Mauritius Sugar Industry Research Institute, Faculty of Engineering, University of Mauritius.
14. Tanksali A.S (2013), "Treatment of Sugar Industry Wastewater by Up flow Anaerobic Sludge Blanket Reactor", *International Journal of ChemTech Research*, **5(3)**, pp.1246-1253.
15. Yans Guardia Pueblal C, Suyén Rodríguez Pérez C, Janet Jiménez Hernández, Víctor Sánchez Girón (2014), "Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias. versión ISSN 2071-0054", *Rev Cie Téc Agr*, **23(2)**.