VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences

Journal homepage: https://js.vnu.edu.vn/EES

Original Article

Nitrogen and Organic Carbon Removal from Landfill Leachate under Feammox Conditions

Nguyen Dang Luu[1,2], Nguyen Anh Huyen[1,2], Le Thi Hoang Oanh[2], Dinh Thuy Hang[1], Nguyen Thi Hai[1,*]

[1]*VNU Institute of Microbiology and Biotechnology, 144 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

[2]*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 18 August 2023
Revised 03 September 2023; Accepted 12 September 2023

Abstract: Wastewater with high ammonium (NH_4^+) content and low carbon-to-nitrogen (C/N) ratios is challenging for treatment technologies. The currently applied nitrogen removal technologies, including: i) Nitrification-denitrification; and ii) Partial nitritation-anammox, are insufficient for wide application. The nitrification-denitrification technology is costly due to the high oxygen demand (for the nitrification step) and the requirement for additional organic carbon (for the denitrification step). Meanwhile, the partial nitritation-anammox technology requires a stable NH_4^+/NO_2^- ratio, whereas the wastewater composition often fluctuates. Feammox is an anaerobic respiration pathway discovered at the beginning of the 21st century and has recently been shown applicable in the removal of nitrogen and organic carbon simultaneously with the advantages of energy saving and simplicity in operation. In this study, a lab-scale Feammox procedure was performed to remove nitrogen and organic carbon from mature landfill leachate with extremely high NH_4^+ and COD contents, and very low C/N and BOD/COD ratios. The results showed that the highest removal efficiencies for NH_4^+ (90%) and COD (63%) were achieved at a C/N ratio of 1.8 with the initial NH_4^+ concentration of 100 mg/L and a hydraulic retention time of 6 days. Increasing the C/N ratio of wastewater to 2.5 led to an increase in COD removal efficiency to 80%, however, it reduced the NH_4^+ removal efficiency to 58%. The NH_4^+ treatment efficiency was also decreased to 58% when the initial NH_4^+ concentration was increased to 150 mg/L, even if the hydraulic retention time was extended to 8 days. These results showed that nitrogen and carbon co-removal from diluted landfill leachate could be efficiently achieved via the Feammox process.

Keywords: NH_4^+, COD, low C/N ratio, Feammox, landfill leachate.

* Corresponding author.
E-mail address: haint@vnu.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4992

Nghiên cứu xử lý nitơ và cacbon hữu cơ trong nước rỉ rác theo nguyên lý Feammox

Nguyễn Đăng Lưu[1,2], Nguyễn Ánh Huyền[1,2], Lê Thị Hoàng Oanh[2], Đinh Thúy Hằng[1], Nguyễn Thị Hải[1,*]

[1]*Viện Vi sinh vật và Công nghệ Sinh học, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

[2]*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 18 tháng 8 năm 2023
Chỉnh sửa ngày 03 tháng 9 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 12 tháng 9 năm 2023

Tóm tắt: Nước thải có hàm lượng amoni (NH_4^+) cao với tỉ lệ cacbon và nitơ (C/N) thấp luôn là một thách thức trong xử lý nước thải. Các công nghệ xử lý nitơ đang được áp dụng phổ biến hiện nay gồm: i) Nitrat hóa-khử nitrat; và ii) Nitrit hóa bán phần-anammox chưa hoàn toàn đáp ứng được yêu cầu thực tế. Công nghệ nitrat hóa-khử nitrat có chi phí vận hành cao do nhu cầu oxy lớn (cho bước nitrat hóa) và cần bổ sung cacbon hữu cơ (cho bước khử nitrat), trong khi công nghệ nitrit hóa bán phần-anammox khó vận hành ở điều kiện Việt Nam do phải đảm bảo tỉ lệ NH_4^+/ NO_2^- ổn định nhưng thành phần nước thải lại thường dao động với biên độ lớn. Feammox là quá trình hô hấp kỵ khí ở vi sinh vật mới được phát hiện vào đầu thế kỷ 21, và gần đây đã được chứng minh là có thể áp dụng để xử lý đồng thời nitơ và cacbon hữu cơ trong nước thải đạt hiệu quả tốt với ưu điểm tiết kiệm năng lượng và đơn giản trong vận hành. Trong nghiên cứu này, mô hình Feammox trong phòng thí nghiệm đã được sử dụng để xử lý các thành phần nitơ và cacbon hữu cơ trong nước rỉ từ bãi chôn lấp đã hoạt động nhiều năm. Nước rỉ rác này có hàm lượng NH_4^+ và COD rất cao, trong khi tỉ lệ C/N và tỷ lệ BOD/COD rất thấp. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng hiệu suất xử lý NH_4^+ và COD đạt cao nhất ở tỉ lệ C/N 1,8 với nồng độ NH_4^+ đầu vào là 100 mg/L, thời gian lưu 6 ngày, lần lượt là 90% và 63%. Tăng tỉ lệ C/N của nước thải lên 2,5 dẫn đến tăng hiệu suất loại COD lên 80%, nhưng lại giảm hiệu suất loại NH_4^+ còn 58%. Hiệu suất xử lý NH_4^+ cũng giảm còn 58% khi tăng nồng độ NH_4^+ đầu vào lên 150 mg/L, thậm chí không được cải thiện khi thời gian lưu kéo dài tới 8 ngày. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh khả năng xử lý đồng thời nitơ và cacbon hữu cơ theo nguyên lý Feammox với hiệu quả khả quan khi áp dụng với nước rỉ rác được pha loãng.

Từ khóa: C/N thấp, COD, Feammox, NH_4^+, nước rỉ rác.

1. Mở đầu

Nitơ là nguyên tố rất cần thiết với sự sống, tuy nhiên các hợp chất của nitơ nếu có mặt trong môi trường nước với hàm lượng lớn sẽ gây ảnh hưởng tiêu cực đến hệ sinh thái và con người. Amoni (NH_4^+) là hợp chất nitơ phổ biến nhất trong môi trường nước, khi ở nồng độ cao sẽ dẫn đến tăng nhu cầu oxy cho các quá trình sinh hóa của vi sinh vật trong môi trường, hậu quả là giảm

* Tác giả liên hệ.
Địa chỉ email: haint@vnu.edu.vn

https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.4992

oxy hòa tan trong nước cho các loài thủy sinh khác. Theo tính toán, 1 mg NH_4^+ trong môi trường nước đòi hỏi lượng oxy hòa tan tăng thêm 4,6 mg, chủ yếu do hoạt động của nhóm vi khuẩn nitrat hóa [1].

Trong thực tế, các loại nước thải từ các cơ sở chế biến thực phẩm, chăn nuôi, nước thải sinh hoạt chứa chất hữu cơ dễ phân hủy ở hàm lượng cao (tỷ lệ BOD/COD > 0,5), và thông thường cũng chứa hàm lượng NH_4^+ cao. Theo quy chuẩn Quốc gia 40:2011/BTNMT, ngưỡng xả thải cho phép theo kênh A đối với COD là 75 mg/L và NH_4^+ là 5 mg/L. Như vậy công nghệ xử lý nước thải để loại COD và NH_4^+ có nhu cầu xã hội rất lớn, nhằm đảm bảo vệ sinh môi trường sản xuất cho các doanh nghiệp cũng như môi trường sinh hoạt cho cộng đồng.

Trong thực hành xử lý nước thải, cacbon hữu cơ và NH_4^+ khi có mặt ở nồng độ cao không được xử lý đồng thời. Thông thường, COD được loại trước khi thực hiện xử lý NH_4^+ để tránh ảnh hưởng của cacbon hữu cơ tới các vi sinh vật tự dưỡng oxy hóa NH_4^+ [2]. Hai quá trình nitrat hóa-khử nitrat và nitrit hóa bán phần-anammox thường được áp dụng sau bước xử lý cacbon hữu cơ để loại NH_4^+ trong nước thải. Cả hai quy trình đều trải qua bước oxy hóa NH_4^+ do các loài vi khuẩn tự dưỡng có nhu cầu oxy rất cao, là nguyên nhân chính dẫn đến chi phí cao trong vận hành. Các vi khuẩn này thường mẫn cảm với cacbon hữu cơ và kém cạnh tranh (về oxy) với các loài vi khuẩn dị dưỡng khi cacbon hữu cơ có mặt trong môi trường [1]. Cho đến nay, một công nghệ xử lý NH_4^+ hiệu quả và có giá thành thấp hơn vẫn đang được quan tâm tìm kiếm.

Trong thập kỷ gần đây, con đường trao đổi chất mới ở vi sinh vật là oxy hóa NH_4^+ kết hợp với khử Fe^{3+} trong điều kiện không có oxy (gọi tắt là Feammox) đã được phát hiện, trong đó NH_4^+ có thể được oxy hóa thành NO_2^-, NO_3^-, hoặc N_2 phụ thuộc điều kiện pH trong môi trường [3-5], phương trình phản ứng như sau:

$$3Fe(OH)_3 + 5H^+ + NH_4^+ \rightarrow 3Fe^{2+} + 9H_2O + 0{,}5N_2 \ (\Delta rG^o = -245 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (1)$$

$$6Fe(OH)_3 + 10H^+ + NH_4^+ \rightarrow 6Fe^{2+} + 16H_2O + NO_2^- \ (\Delta rG^o = -164 \text{ kJ mol}) \quad (2)$$

$$6Fe(OH)_3 + 8H^+ + NH_4^+ \rightarrow 6Fe^{2+} + 15H_2O + NO_3^- \ (\Delta rG^o = -207 \text{ kJ mol}^{-1}) \quad (3)$$

Những nghiên cứu đầu tiên về quá trình Feammox trong mô hình phòng thí nghiệm để hướng tới ứng dụng trong xử lý ô nhiễm được thực hiện trong điều kiện tự dưỡng, pH trung tính [6] hoặc axit [7]. Năm 2021 nhóm nghiên cứu của Le và cộng sự đã công bố kết quả nghiên cứu xử lý đồng thời NH_4^+ và cacbon hữu cơ trong mô hình Feammox quy mô phòng thí nghiệm [8], gợi ra hướng ứng dụng quá trình Feammox để xử lý các nguồn nước thải chứa đồng thời NH_4^+ và cacbon hữu cơ ở nồng độ cao, nhưng tỷ lệ C/N lại ở mức thấp. Loại nước thải này rất phổ biến trong đời sống, thường là nước thải sau khi được loại cacbon hữu cơ bằng phân hủy kỵ khí, ví dụ nước thải sau biogas hay nước rỉ rác.

Trong nghiên cứu mới được công bố đầu năm 2023 của Nguyen và cộng sự, nước thải sau biogas có tỷ lệ C/N thấp với hàm lượng NH_4^+ cao đã được xử lý hiệu quả dưới điều kiện Feammox với hiệu suất xử lý NH_4^+ và COD là 99% (nồng độ NH_4^+ đầu vào là 100 mg/L, tỷ lệ C/N 1,8 - 2,5, thời gian lưu nước thải trong hệ thống HRT 6 ngày) [9]. Tuy nhiên, nước rỉ rác, đặc biệt từ các bãi chôn lấp đã hoạt động nhiều năm (>10 năm) vẫn là một bài toán khó được đặt ra cho các công nghệ xử lý. Nước rỉ rác từ bãi chôn lấp đã hoạt động lâu năm được đặc trưng bởi nồng độ NH_4^+ cao (3000-5000 mg/L), hàm lượng COD < 3000 mg/L, tỷ lệ BOD_5/COD rất thấp (< 0,1), pH lớn hơn 7,5 [10, 11]. Với các điểm đặc trưng này, nước rỉ rác không dễ dàng xử lý bằng các biện pháp sinh học.

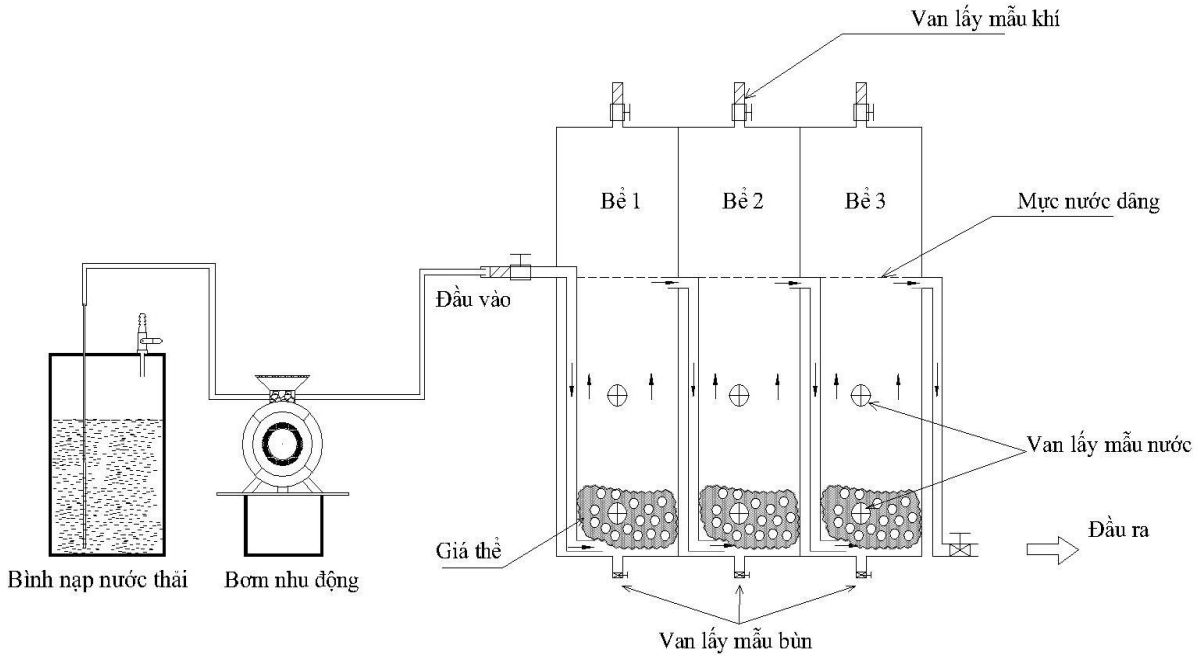
Trong nghiên cứu này, nước rỉ rác từ bãi chôn lấp ở Nam Sơn được thử nghiệm xử lý trong mô hình Feammox phòng thí nghiệm. Khả năng xử lý đồng thời nitơ và cacbon hữu cơ theo nguyên lý Feammox với hiệu quả khả quan khi áp dụng với nước rỉ rác pha loãng đã được chứng minh.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Mô hình Feammox

Mô hình Feammox được thiết kế bằng mica không màu, độ dày 5 mm, gồm 3 bể (thể tích làm việc của mỗi bể 6 L. Các bể có nắp đậy và khóa

gài đảm bảo kín khí, thông với nhau qua hệ thống ống dẫn hướng đáy để nước thải di chuyển từ bể trước sang bể tiếp theo bằng chảy tràn và tiếp xúc với bùn kỵ khí ở đáy [8]. Trên mỗi bể được bố trí van thu mẫu bùn, mẫu nước và mẫu khí. Trong mỗi bể có 100 cm^3 hạt nhựa HDPE (Kaite Chemical, PRC) làm giá thể cho VSV (diện tích bề mặt riêng 850 m^2/m^3), bao trong túi lưới để cố định ở đáy. Nước thải đầu vào được chuẩn bị trong một bể cấp liệu kín khí và được bơm vào các bể của mô hình bằng máy bơm nhu động (Huiyu Weiye, PRC) (Hình 1). Với lưu lượng dòng 2 mL/phút, thời gian lưu nước thải (HRT) trong các bể lần lượt là 2, 4, 6 ngày. Các bể có nắp đậy kín khí, được bố trí van thu mẫu bùn, mẫu nước và mẫu khí.



Hình 1. Sơ đồ mô hình Feammox ở quy mô phòng thí nghiệm.

2.2. Nước thải và các thành phần bổ sung vào hệ thống mô hình Feammox

Bảng 1. Thành phần hóa lý của nước rỉ rác thu thập từ bãi rác Nam Sơn sử dụng trong nghiên cứu

TT	Thành phần hóa/lý	Giá trị
1	NH_4 (mg/L)	2176,8±51,80
2	COD (mg/L)	1185±14,17
3	BOD_5 (mg/L)	272±14,17
4	NO_3^- (mg/L)	91,2±5,24
5	NO_2^- (mg/L)	167,85±4,85
6	N tổng số (mg/L)	1751,77±48,24
7	Thế oxy hóa khử (mV)	-113,8±0,40
8	pH	8,5±0,20
9	Fe (mg/L)	6±0,17

Nước thải được sử dụng trong nghiên cứu là nước rỉ rác được thu thập từ bãi chôn lấp rác Nam Sơn (Sóc Sơn, Hà Nội) đã hoạt động nhiều năm với hàm lượng NH_4^+ cao, tỷ lệ C/N rất thấp (Bảng 1). Trước khi nạp vào hệ thống mô hình Feammox, nước rỉ rác thực tế ở bãi chôn lấp rác Nam Sơn được pha loãng với nước máy đến nồng độ NH_4^+ phù hợp, và tỷ lệ C/N được điều chỉnh đến các giá trị mong muốn bằng cách bổ sung Na-axetat (Bảng 2).

Ferrihydrite được chuẩn bị theo mô tả của Ratering (1999) [12] và được bổ sung định kỳ (12 ngày 1 lần) vào các bể của mô hình làm nguồn Fe^{3+} với nồng độ 30 mM.

Bùn kỵ khí từ mô hình Feammox vận hành trước đó với nước thải nhân tạo được bổ sung vào mỗi bể với tỉ lệ 5% (v/v) [8].

Bảng 2. Các tính toán pha nước thải đầu vào cho mô hình Feammox

Các yếu tố	Tính toán nước thải đầu vào từ nước rỉ rác		
NH_4^+ đầu vào (mg/L)	100	100	150
Tỉ lệ C/N đích	1,8	2,5	1,8
Độ pha loãng	21,76	21,76	14.5
Na-axetat bổ sung (mg/L)	212	343	313
COD thực tế (mg/L)	132±10	202±14,1	212±5,5
N tổng số (mg/L)	80,1±6,5	75±5,7	110±9,2
Fe^{2+} (mg/L)	0	0	0
Thế oxy hóa khử (mV)	-25±3,4	-35±5	-27±3
pH	8,0±0,2	8,5±0,2	8,2±0,3

2.3. Quy trình thí nghiệm

Đầu tiên, nước rỉ rác được pha loãng đến nồng độ NH_4^+ 100 mg/L, COD 239 mg/L và bơm vào ba bể của mô hình. Oxy trong các bể được loại bằng cách sục khí argon trong 5 phút. và ủ trong 14 ngày để thích nghi vi sinh vật.

Sau quá trình thích nghi, mô hình được vận hành theo chế độ liên tục với nước rác có nồng độ NH_4^+ thay đổi từ 100-150 mg/L, các tỷ lệ C/N từ 1,8-2,5 và thời gian lưu nước thải trong hệ thống (HRT) từ 6-8 ngày. Cụ thể, 4 chế độ vận hành liên tục được thử nghiệm bao gồm: i) NH_4^+ đầu vào 100 mg/L, tỷ lệ C/N là 1,8, HRT 6 ngày; ii) NH_4^+ đầu vào 100 mg/L, tỷ lệ C/N là 2,5, HRT 6 ngày; iii) NH_4^+ đầu vào 150 mg/L, tỷ lệ C/N là 1,8, HRT 6 ngày; và iv) NH_4^+ đầu vào 150 mg/L, tỷ lệ C/N là 1,8, HRT 8 ngày. Mỗi lần chuyển chế độ vận hành, hệ thống mô hình được chạy trong 7 ngày trước khi thực hiện quy trình 12 ngày lấy mẫu phân tích. Đồng thời thổi khí argon để đảm bảo loại khí N_2 sinh ra từ lần chạy trước.

Tại mỗi điều kiện vận hành, các yếu tố phân tích gồm có: NH_4^+, COD, NO_3^-, NO_2^- và N_2.

2.4. Phân tích hóa học

Nồng độ NH_4^+ được xác định bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử natri nitroprusside [13]. Đường chuẩn NH_4^+ trong khoảng 0,018-1,8 mg/L được xây dựng đối với dãy pha loãng dung dịch NH_4Cl (sử dụng NH_4Cl đã sấy khô).

Nồng độ NO_2^- được xác định bằng Kit NitriVer®3 (Hach 8507), với đường chuẩn là dung dịch $NaNO_2$ trong khoảng 0-150 mg/L.

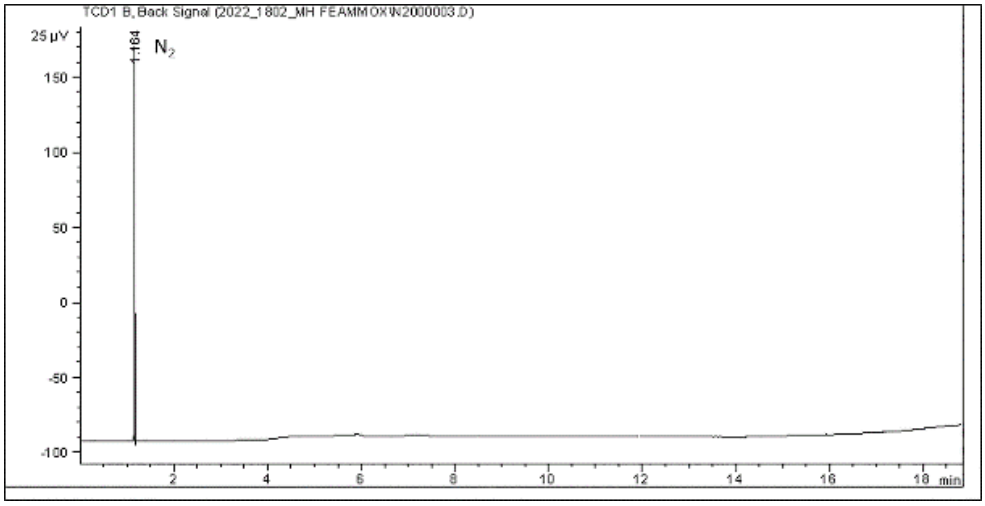
Nồng độ NO_3^- được xác định bằng Kit NitraVer®5 (Hach 8039), với đường chuẩn dung dịch $NaNO_3$ trong khoảng 0-30 mg/L.

Hàm lượng Fe^{2+} trong mẫu được xác định theo phương pháp chuẩn DIN 38406 E1-1 (1983) sử dụng thuốc thử O-phenanthrolin [14]. Nguyên lý của phương pháp dựa trên phản ứng của O-phenanthrolin với Fe^{2+} tạo phức có màu tím đỏ trong khoảng pH là 3-9, đo được ở bước sóng 510 nm. Nồng độ Fe^{2+} cho phép đo là 0,01-5 mg/L.

Định lượng N_2 được tiến hành bằng phương pháp sắc ký khí (GC) trên thiết bị 7890A (Agilent) với đầu dò TCD, cột HT-plot/Q. Các thông số vận hành như sau: nhiệt độ lò 60 °C, nhiệt độ đầu dò 250 °C, khí mang argon (Messer, Việt Nam) với tốc độ dòng 3 mL/phút. Các mẫu khí (0,2 mL) được thu từ mỗi bể của mô hình Feammox bằng xilanh 1 mL (Hamilton) và được bơm vào GC. Đường chuẩn được dựng từ dãy bình serum chứa N_2 trộn với argon theo tỷ lệ trong khoảng 0-100%. Nồng độ N_2 được tính theo % trong các mẫu khí dựa trên giá trị diện tích peak và được tính lại bằng mg/L [8]. Sắc khí đồ minh họa phân tích thành phần khí N_2 bằng GC được thể hiện ở Hình 2.

Hàm lượng COD được thực hiện theo phương pháp USEPA 410.4 bằng Kit Hach 8000, sử dụng các ống chuẩn 1000 mg/L.

Độ pH và thế oxy hóa khử (RP) của nước thải được đo bằng máy đo pH/mV (model HI5221, Hanna, Hoa Kỳ) ở các chế độ pH và mV tương ứng.



Hình 2. Sắc ký đồ phân tích thành phần khí N_2 trong bể Feammox bằng GC .

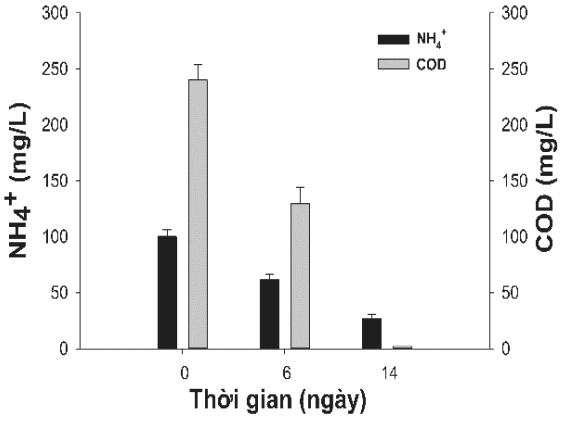
Hàm lượng nitơ tổng số (TN) được xác định bằng Kit Hach10072 với ngưỡng 2-150 mg/L.

2.5. Các phương pháp xử lý số liệu

Các phép đo đạc, phân tích được tiến hành 3 lần; kết quả được xử lý bằng phần mềm MS Excel. Đồ thị minh họa kết quả được vẽ bằng phần mềm SigmaPlot.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thích nghi vi sinh vật Feammox trong mô hình



Hình 3. Chuyển hóa NH_4^+ và COD trong mô hình trong quá trình thích nghi.

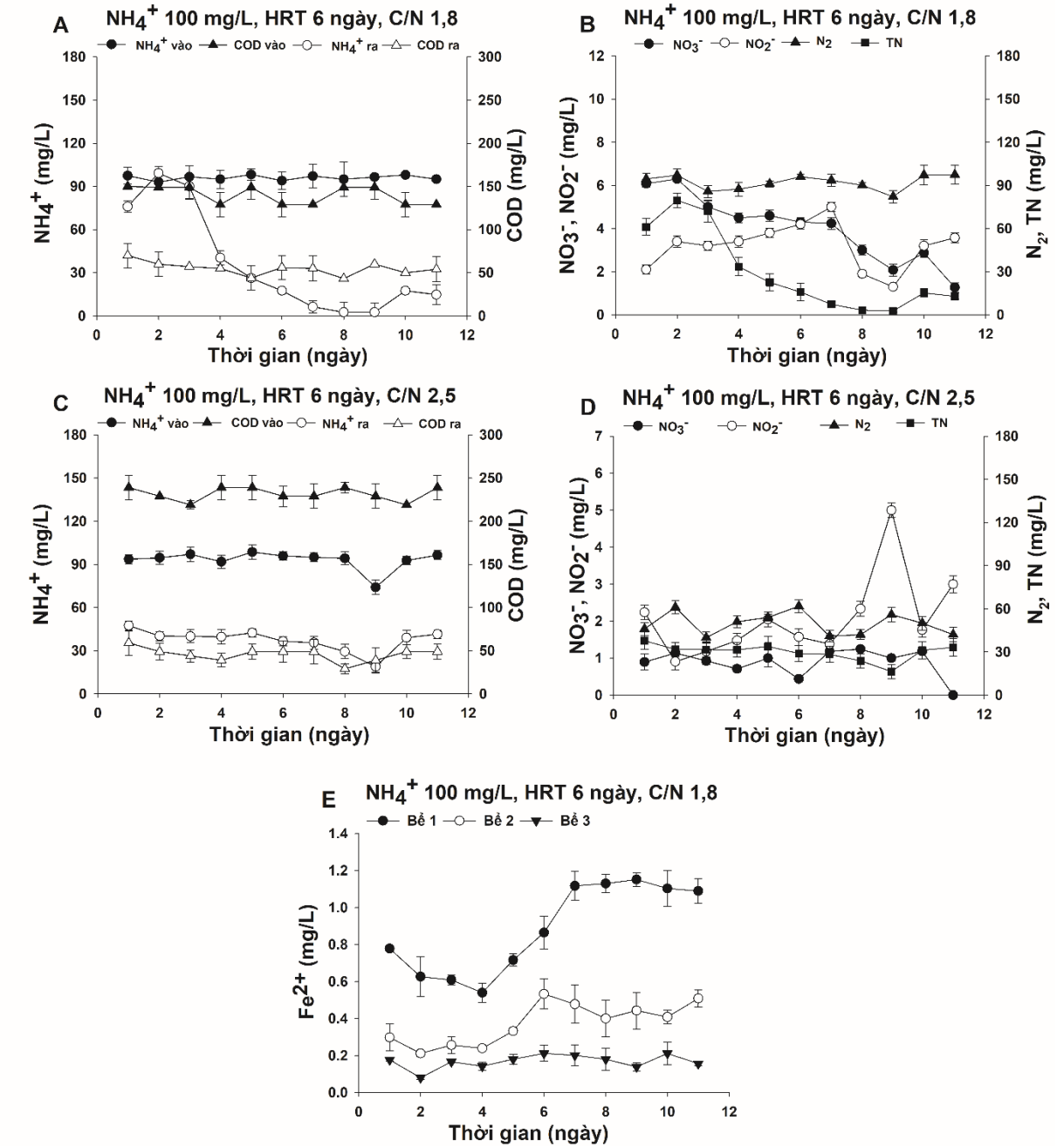
Quá trình thích nghi trong 14 ngày (Hình 3) cho thấy nồng độ NH_4^+ trong bể mô hình Feammox giảm còn 26,39 mg/L, tương ứng với hiệu quả xử lý 74%, trong khi COD đã được loại bỏ hoàn toàn.

Các nghiên cứu thực hiện trên mô hình Feammox ở các điều kiện khác nhau đã chỉ ra quá trình thích nghi VSV Feammox có thể kéo dài tới 74-150 ngày [6, 7, 15]. Trong nghiên cứu này, việc sử dụng nguồn VSV là bùn kỵ khí từ mô hình Feammox vận hành trước đó với nước thải nhân tạo đã rút ngắn quá trình thích nghi một cách đáng kể.

Sau quá trình thích nghi, mô hình được chuyển sang chế độ vận hành liên tục để xử lý nước rỉ rác pha loãng ở các tỷ lệ khác nhau (Bảng 2). Thời gian lưu nước thải trong hệ thống (HRT) được điều chỉnh bằng cách thay đổi tốc độ bơm nước thải 1,56 mL/phút và 2 mL/phút để đạt HRT tương ứng là 8 và 6 ngày.

3.2. Xử lý nước rác với nồng độ NH_4^+ 100 mg/L trong mô hình feammox

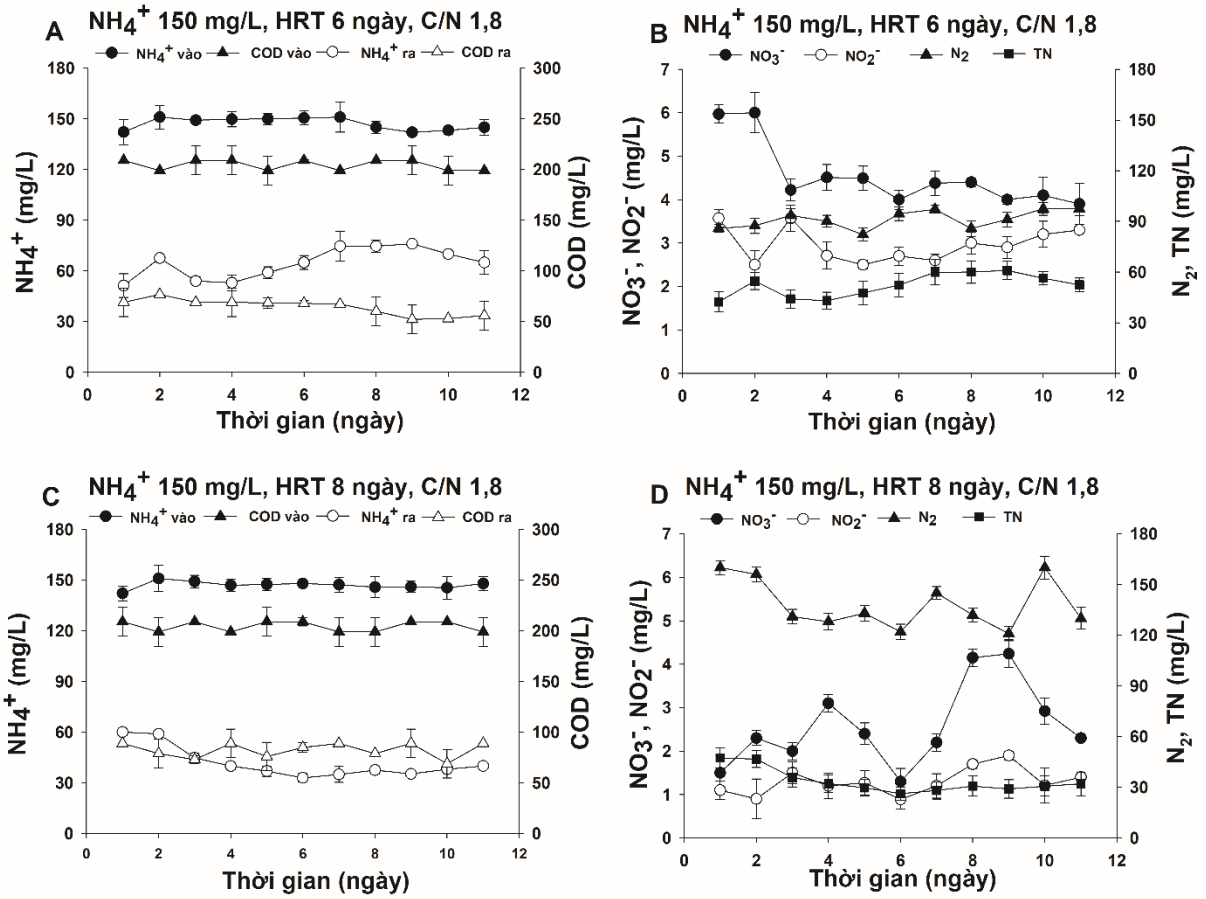
Kết quả nghiên cứu (Hình 4) cho thấy, ở tỉ lệ C/N 1,8 với nồng độ NH_4^+ đầu vào là 100 mg/L, HRT 6 ngày hiệu suất loại NH_4^+, N tổng số (TN) và COD đạt được lần lượt là 90%, 89% và 63%. Nồng độ NH_4^+ và COD trong nước thải đầu ra tương ứng là 7,2 ± 5 mg/L và 54 ± 14 mg/L (Hình 4A).



Hình 4. Hiệu quả xử lý nước rỉ rác pha loãng NH_4^+ 100 mg/L trong mô hình Feammox ở các điều kiện vận hành khác nhau và biến động của Fe^{2+} trong quá trình xử lý nước thải ở mô hình.

Tuy nhiên NO_3^- và NO_2^- không được loại bỏ hoàn toàn, vẫn có mặt trong nước thải đầu ra với nồng độ thấp, tương ứng là 4,5 ± 2 mg/L và 3,2 ± 2 mg/L (Hình 4B). Khí N_2 được sinh ra đều đặn, đo được ở nồng độ 92 ± 5,2 mg/L và là sản phẩm khí duy nhất của quá trình chuyển hóa NH_4^+ (Hình 4B). Ở điều kiện vận hành này, Fe^{2+} được xác định ở nồng độ thấp từ 0,54-1,15 mg/L

ở bể 1 (HRT 2 ngày) (Hình 4E). Ở các bể tiếp theo (bể 2 và bể 3 tương ứng HRT 4-6 ngày), nồng độ Fe^{2+} xác định được thấp hơn 0,1-0,53 mg/L (Hình 4E). Như vậy, Fe^{2+} xác định được mô hình ở nồng độ thấp hơn nhiều so với lượng Fe^{2+} sinh ra tương ứng với lượng NH_4^+ bị oxy hóa (theo phương trình 1-3, tỷ lệ Fe^{2+}:NH_4^+ = 3:1 hoặc 6:1). Nồng độ Fe^{2+} không cân bằng với lượng NH_4^+ bị oxy hóa cũng được báo cáo bởi các tác giả khác. Yao và cộng sự (2020) đã báo cáo trong bể Feammox màng sinh học bọt biển, nồng độ Fe^{2+} được xác định là 5-17 mg/L (0,1-0,3 mM) trong khi đó nồng độ NH_4^+ lớn nhất bị oxy hóa là 18 mg/L (1 mM) [16]. Tương tự, nồng độ Fe^{2+} thấp từ 1-11 mg/L cũng được xác định trong bể Feammox dị dưỡng có nồng độ NH_4^+ bị oxy hóa cao ~ 180 mg/L [8]. Quá trình oxy hóa Fe^{2+} kết hợp với khử nitrit/nitrat được cho là con đường chính oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} như đã nêu trong các báo cáo trước đây [17] và cũng được đề xuất trong nghiên cứu này. Ngoài ra, quá trình kết tủa cacbonat cũng đóng góp ở một mức độ nhất định vào việc mất Fe^{2+} trong mô hình Feammox ở nghiên cứu này.



Hình 5. Hiệu quả xử lý nước rỉ rác pha loãng NH_4^+ 150 mg/L trong mô hình Feammox ở các điều kiện vận hành khác nhau.

Sự có mặt của NO_2^- và NO_3^- trong nước thải đầu ra chỉ ra rằng COD bị thiếu hụt cho quá trình loại nitơ, do vậy Na-axetat đã được bổ sung tới tỷ lệ C/N 2,5. Ở tỷ lệ C/N cao hơn này, hiệu suất loại COD được cải thiện lên 80%, nhưng hiệu suất xử lý NH_4^+ và N tổng số bị giảm xuống tương ứng còn 58% và 60% (Hình 4C, 4D). Nồng độ NH_4^+ và COD trong nước thải đầu ra

tương ứng là 39,3 ± 8,2 mg/L và 47 ± 10 mg/L (Hình 4C). NO_3^- và NO_2^- trong nước thải đầu ra hầu như được loại bỏ hoàn toàn còn tương ứng là 0,8 ± 0,4 mg/L và 2,1 ± 1,1 mg/L (Hình 4D). Hàm lượng khí N_2 sinh ra thấp hơn nhiều so với khi vận hành với nước thải có tỷ lệ C/N 1,8 chỉ đạt 49,5 ± 8 mg/L (Hình 4D). Như vậy, khi nước rỉ rác được pha loãng ở nồng độ NH_4^+ 100 mg/L thì tỉ lệ C/N 1,8 là thích hợp nhất cho xử lý NH_4^+ và N tổng số đạt hiệu quả cao.

3.3. Xử lý nước rác với nồng độ NH_4^+ 150 mg/L trong mô hình Feammox

Trong bước vận hành tiếp theo, nước rỉ rác được pha loãng tới nồng độ NH_4^+ 150 mg/L, trong khi giữ nguyên tỉ lệ C/N 1,8, HRT 6 ngày. Kết quả (Hình 5A) chỉ ra rằng ở điều kiện này mô hình đạt hiệu suất xử lý NH_4^+ thấp hơn, ở mức 58%, trong khi hiệu suất xử lý COD duy trì khoảng 68%. Khi tăng HRT tới 8 ngày, hiệu suất xử lý NH_4^+ và N tổng số không được cải thiện đáng kể, chỉ đạt 70% và hiệu suất loại COD đạt 60% (Hình 5C, 5D). NO_3^- và NO_2^- vẫn còn trong nước thải đầu ra với nồng độ thấp (Hình 5C, 5D). N_2 vẫn được xác định là chất khí duy nhất được sinh ra trong quá trình xử lý với nồng độ đạt khoảng 90-30 mg/L (Hình 5C, 5D).

Như vậy, thử nghiệm xử lý nước rỉ rác thực tế trên mô hình Feammox cho thấy ở tỷ lệ C/N 1,8, nồng độ NH_4^+ đầu vào 100 mg/L, hệ thống đạt hiệu quả xử lý cao nhất đối với NH_4^+ và N tổng số. Tỷ lệ này cũng đã được chứng minh tương tự như đối với nước thải nhân tạo trong nghiên cứu của Le và cộng sự (2021) [8]. Khi tăng tỷ lệ C/N tới 2,5 thì hiệu quả xử lý NH_4^+ giảm rõ rệt, tuy nhiên hiệu quả xử lý COD được tăng lên 80%. Hiện tượng này được giả thuyết do có sự chuyển đổi từ ưu thế thuộc về quá trình Feammox khi tỷ lệ C/N ≤ 1,8 sang ưu thế thuộc về quá trình khử Fe^{3+} và NO_3^- thông thường sử dụng cacbon hữu cơ, dẫn đến mức oxy hóa giảm đối với NH_4^+. Đối với hệ thống Feammox xử lý nước rỉ rác, ngưỡng giới hạn NH_4^+ trong nước thải được xác định là 100 mg/L với HRT 6 ngày.

Nước thải có tỷ lệ C/N thấp thường được xử lý bằng công nghệ nitrate hóa – khử nitrat (ND) và nitrit hóa bán phần – anammox (PNA). Công nghệ ND thường hoạt động hiệu quả đối với nước thải có tỷ lệ C/N cao từ 8,7-9,4 đạt hiệu quả xử lý N là 92%, trong khi ở mức C/N thấp hơn là 6,5, hiệu quả xử lý N giảm xuống 88% [18]. Trong khi đó công nghệ PNA chỉ hiệu quả ở C/N dưới 5 [19], thường với tỷ lệ C/N ở mức 3,6 [20], thậm chí dưới 2 [21]. So với các công nghệ ND và PNA hiện đang triển khai, quy trình Feammox cho thấy một số ưu điểm như: i) Không có nhu cầu oxy; ii) Xử lý hiệu quả NH_4^+ đồng thời với COD; và iii) Hoạt động đơn giản. Tính đơn giản của quá trình Feammox trong xử lý NH_4^+ thể hiện ở chỗ chỉ nhờ một phản ứng Feammox duy nhất (chuyển hóa NH_4^+ thành N_2 theo phản ứng Feammox 1), hoặc thông qua hai phản ứng cùng là kỵ khí (NH_4^+ được chuyển hóa thành NO_2^-/NO_3^- theo phản ứng Feammox 2 và 3, tiếp sau là phản ứng khử nitrat), thiết kế hệ thống xử lý được đơn giản hóa với chi phí vận hành thấp. Trong thực tế, quy trình xử lý Feammox có thể sử dụng một số loại chất thải có hàm lượng Fe^{3+} cao như bùn sắt từ các nhà máy xử lý nước cấp hay bùn đỏ từ công nghiệp khai thác bauxit. Do đó, quy trình Feammox không chỉ là một giải pháp xử lý nước thải hiệu quả với chi phí vận hành thấp mà còn có ý nghĩa đối với môi trường khi có thể sử dụng các nguồn thải nguy hại chứa sắt.

Như vậy, quy trình Feammox phòng thí nghiệm có thể xử lý đồng thời nitơ (đặc biệt là NH_4^+) và COD trong nước rỉ rác đạt hiệu quả cao khi các chất thải được điều chỉnh về nồng độ NH_4^+ đạt khoảng 100 mg/L và tỷ lệ C/N tới mức 1,8.

4. Kết luận

Xử lý đồng thời nitơ và cacbon hữu cơ trong nước rỉ rác pha loãng dưới điều kiện Feammox bước đầu được chứng minh. Hiệu suất xử lý NH_4^+ và COD tốt nhất đạt được ở tỉ lệ C/N 1,8 với nồng độ NH_4^+ đầu vào là 100 mg/L, thời gian lưu 6 ngày, lần lượt là 90% và 63%. Việc tăng tỷ lệ C/N của nước thải đầu vào lên 2,5 làm giảm hiệu quả xử lý NH_4^+, trong khi đó hiệu suất xử lý COD vẫn được duy trì, thậm chí là cao hơn do quá trình xảy ra trong bể xử lý bị chuyển hướng

sử dụng cacbon hữu cơ để khử Fe^{3+} và khử NO_3^- thay vì thực hiện Feammox.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được thực hiện tại phòng Sinh thái Vi sinh vật ứng dụng, Viện Vi sinh vật và Công nghệ Sinh học, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các tác giả cảm ơn ThS. Nguyễn Mạnh Hùng, công ty Anabio đã cung cấp nước rỉ rác để thử nghiệm.

Tài liệu tham khảo

[1] G. Bitton, Wastewater Microbiology, 3rd ed, John Wiley & Sons Inc, 2005, https://doi.org/10.1002/0471717967.

[2] I. Schmidt, O. Sliekers, M. Schmid, E. Bock, J. Fuerst, J. G. Kuenen, M. S. M. Jetten, M. Strous, New Concepts of Microbial Treatment Processes for the Nitrogen Removal in Wastewater, FEMS Microbiology Reviews, Vol. 27, 2003, pp. 481-492, https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00039-1.

[3] N. B. Annepogu, P. F. Beese-Vasbender, H. Himanshu, C. Wolf, A. Rehorek, Co-Treatment of Landfill Leachate and Liquid Fractions of Anaerobic Digestate in An Industrial-scale Membrane Bioreactor System, Processes, Vol. 10, No. 6, 2022, pp. 1140, https://doi.org/10.3390/pr10061140.

[4] J. Shrestha, J. J. Rich, J. G. Ehrenfeld, P. R. Jaffe, Oxidation of Ammonium to Nitrite Under Iron-reducing Conditions in Wetland Soils: Laboratory, Field Demonstrations, and Push-Pull Rate Determination, Soil Science, Vol. 174, No. 3, 2009, pp. 156-164, http://dx.doi.org/10.1097/SS.0b013e3181988fbf.

[5] W. H. Yang, K. A. Weber, W. L. Silver, Nitrogen Loss from Soil Through Anaerobic Ammonium Oxidation Coupled To Iron Reduction, Nature Geoscience, Vol. 5, 2012, pp. 538-541, https://doi.org/10.1038/ngeo1530.

[6] S. Sawayama, Possibility of Anoxic Ferric Ammonium Oxidation, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 101, 2006, pp. 70-72, https://doi.org/10.1263/jbb.101.70.

[7] S. Huang, P. R. Jaffé, Characterization of Incubation Experiments and Development of An Enrichment Culture Capable of Ammonium Oxidation Under Iron-Reducing Conditions, Biogeosciences, Vol. 12, 2015, pp. 769-779, https://doi.org/10.5194/bg-12-769-2015.

[8] C. P. Le, H. T. Nguyen, T. D. Nguyen, Q. H. M. Nguyen, H. T. Pham, H. T. Dinh, Ammonium and Organic Carbon Co-removal Under Feammox-coupled-with-Heterotrophy Condition as an Efficient Approach for Nitrogen Treatment, Scientific Reports, Vol. 11, 2021, pp. 784, https://doi.org/10.1038/s41598-020-80057-y.

[9] H. T. Nguyen, L. D. Nguyen, C. P. Le, N. D. Hoang, H. T. Dinh, Nitrogen and Carbon Removal from Anaerobic Digester Effluents with Low Carbon to Nitrogen Ratios Under Feammox Conditions, Bioresource Technology, Vol. 371, 2023, pp. 128585, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.128585.

[10] C. Amor, E. D. T. Socías, J. A. Peres, M. I. Maldonado, I. Oller, S. Malato, M. S. Lucas, Mature Landfill Leachate Treatment by Coagulation/Flocculation Combined with Fenton and Solar Photo-fenton Processes, Journal of Hazardous Materials, Vol. 286, 2015, pp. 261-268, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.036.

[11] T. Anqi, Z. Zhang, H. Suhua, L. Xia, Review on Landfill Leachate Treatment Methods, IOP Conf, Series: Earth and Environmental Science, Vol. 565, 2020, pp. 012038, https://doi.org/10.1088/1755-1315/565/1/012038.

[12] S. Ratering, S. Schnell, Localization of Iron-Reducing Activity in Paddy Soil by Profile Studies, Biogeochemistry, Vol. 48, No. 3, 2000, pp. 341-365, https://doi.org/10.1023/A:1006252315427.

[13] DIN 38406-5, German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Cations (Group E); Determination of Ammonia-Nitrogen (E5), German Institute for Standardization, Berlin, 1983, https://dx.doi.org/10.31030/1209472.

[14] DIN 38406-1, German Standard Methods for the Examination of Water, Waste Water and Sludge; Cations (Group E); Determination of Iron (E1), German Institute for Standardization, Berlin, 1983, https://dx.doi.org/10.31030/1209436.

[15] Z. Yao, C. Wang, N. Song, C. Wang, H. Jiang, Oxidation of Ammonium in Aerobic Wastewater by Anoxic Ferric Iron-dependent Ammonium Oxidation (Feammox) in a Biofilm Reactor, Desalination and Water Treatment, Vol. 173, 2020, pp. 197-206, http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2020.24822.

[16] Z. Yao, F. Wang, C. Wang, H. Xu, H. Jiang, Anaerobic Ammonium Oxidation Coupled to Ferric Iron Reduction in the Sediment of A

Eutrophic Lake, Environmental Science and Pollution Research, Vol. 26, 2019, pp. 15084-15094, https://doi.org/10.1007/s11356-019-04907-7.

[17] Q. Xia, Z. Ai, W. Huang, F. Yang, F. Liu, Z. Lei, W. Huang, Recent Progress in Applications of Feammox Technology for Nitrogen Removal from Wastewaters: A Review, Bioresource Technology, Vol. 362, 2022, pp. 127868, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127868.

[18] J. Clément, J. Shrestha, J. G. Ehrenfeld, P. R. Jaffé, Ammonium Oxidation Coupled to Dissimilatory Reduction of Iron Under Anaerobic Conditions in Wetland Soils, Soil Biology and Biochemistry, Vol. 37, 2005, pp. 2323-2328, https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005. 03.027.

[19] W. Zhu, P. Zhang, H. Dong, J. Li, Effect of Carbon Source on Nitrogen Removal in Anaerobic Ammonium Oxidation (Anammox) Process, Journal of Bioscience and Bioengineering, Vol. 123, 2017, pp. 497-504, https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2016.11.006.

[20] W. Liu, S. Hao, B. Ma, S. Zhang, J. Li, In-situ Fermentation Coupling with Partial-Denitrification/ Anammox Process for Enhanced Nitrogen Removal in an Integrated Three-Stage Anoxic/ Oxic (A/O) Biofilm Reactor Treating Low COD/N Real Wastewater, Bioresource Technology, Vol. 344, 2022, pp. 126267, https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126267.

[21] S. Jenni, S. E. Vlaeminck, E. Morgenroth, K. M. Udert, Successful Application of Nitritation/ Anammox to Wastewater with Elevated Organic Carbon to Ammonia Ratios, Water Research, Vol. 49, 2014, pp. 316-326, https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.073.