

NGHIÊN CỨU LOẠI BỎ NITƠ VÀ PHOTPHO TRONG NƯỚC THẢI ĐÔ THỊ DÙNG VI TẢO *CHLORELLA SP.* TRONG HỆ PHẢN ỨNG MỞ

STUDY OF REMOVAL OF NITROGEN AND PHOSPHOROUS COMPOUNDS IN MUNICIPAL WASTEWATER USING *CHLORELLA SP.* IN RACEWAY POND

Nguyễn Thị Mỹ Hạnh¹, Đàm Thị Minh Huệ¹, Viêm Đức Đạt¹, Lê Mạnh Cường¹, Đỗ Thị Cẩm Vân^{2*}, Trần Đăng Thuận³

TÓM TẮT

Tốc độ đô thị hóa nhanh chóng, cùng sự ra đời của nhiều cụm dân cư, nhiều khu đô thị mới phát sinh một lượng lớn nước thải xả ra môi trường với chất ô nhiễm chủ yếu là các hợp chất của nitơ và photpho. *Chlorella* là chủng vi tảo phát triển nhanh và đa dạng ở Việt Nam, chúng sử dụng các chất của C, N, và P làm dinh dưỡng để phát triển sinh khối và làm sạch nước thải. Trong nghiên cứu này, *Chlorella NK* được dùng như một tác nhân sinh học nuôi trong nước thải đô thị quận Cầu Giấy nhằm đánh giá sự tăng trưởng của tảo và khả năng loại bỏ các hợp chất của N và P. Kết quả nghiên cứu cho thấy, nồng độ các chất ô nhiễm (COD, NH_4^+ , PO_4^{3-}) liên tục giảm, chỉ mất 17 ngày nước thải đã có thể đạt tiêu chuẩn đầu ra theo cột A QCVN14-2008. Mặt khác, hiệu suất xử lý COD, NH_4^+ , PO_4^{3-} bởi *Chlorella NK* đều đạt trên 85%. Tảo sau xử lý được thu hoạch một cách dễ dàng và hiệu quả bằng PAC với nồng độ 0,2g/L đạt hiệu suất thu hoạch lên đến trên 90%.

ABSTRACT

Rapid urbanization as well as the formation of many residential clusters, many new urban areas arise a large amount of wastewater discharged into the environment consisting substances of nitrogen and phosphorus as dominant pollutants. *Chlorella* is a fast-growing, diversified algae strain in Vietnam that uses the compounds of C, N, and P as a nutrition to grow biomass and clean waste water. In this study, *Chlorella NK* was used as a biological agent cultivated in the municipal wastewater of Cau Giay district, Hanoi, to assess the growth of algae and the possibility of removing compounds of N and P. Research findings show that, the concentration of pollutants (COD, NH_4^+ , PO_4^{3-}) is continuously reduced, only takes 17 days wastewater was able to reach the standard output under column A QCVN14-2008. On the other hand, the removal efficiency of COD, NH_4^+ , PO_4^{3-} by *Chlorella NK* reached over 85%. The post-processing algae are harvested easily and efficiently with PAC concentration of a 0.2g/L achieving harvest performance up to 90%.

¹Lớp KTM - K12, Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

²Khoa Công nghệ Hóa, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

³Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: docamvan85@gmail.com

1. GIỚI THIỆU

Tốc độ đô thị hóa nhanh chóng, cùng sự ra đời của nhiều cụm dân cư, nhiều khu đô thị mới phát sinh một lượng lớn nước thải xả ra môi trường. Hiện nay có khoảng hơn 40 nhà máy xử lý nước thải đô thị tập trung đã đi vào hoạt động với tổng công suất thiết kế khoảng 800.000 ($\text{m}^3/\text{ngày đêm}$) và gần 50 nhà máy đang trong giai đoạn lập dự án, thiết kế hoặc đang xây dựng nâng tổng công suất khoảng 2.100.000 $\text{m}^3/\text{ngày đêm}$. Các nhà máy đang hoạt động nhưng thực tế chỉ vận hành chưa đến 60% công suất thiết kế. Tỷ lệ nước thải sinh hoạt được xử lý khoảng 12% so với tổng lượng nước thải phát sinh, còn thấp hơn rất nhiều so với yêu cầu đặt ra cho giai đoạn 2020 theo Chiến lược về thoát nước đô thị và khu công nghiệp đã được Thủ tướng Chính phủ phê duyệt.

Chlorella là một chi của tảo lục đơn bào, thuộc về ngành Chlorophyta. *Chlorella* có dạng hình cầu, đường kính khoảng 2 - 10 μm và không có tiên mao. *Chlorella* là chủng vi tảo phát triển nhanh và đa dạng ở Việt Nam, chúng tận dụng được một số chất có trong nước thải giúp bảo vệ môi trường, hiệu suất xử lý N và P cao. Hơn nữa, ưu điểm của hệ thống này không chỉ có khả năng sử dụng N, P cho sự sinh trưởng, mà còn loại bỏ độc chất, kim loại nặng như chì, canxi, thủy ngân, thiếc, asen, brom,... quá trình quang hợp của tảo còn sản sinh oxy, tăng pH, loại bỏ coliform.

Thay vì tạo ra bùn thải trong các công nghệ xử lý truyền thống bùn hoạt hóa và xử lý yếm khí, công nghệ xử lý nước thải dùng vi tảo tạo ra sinh khối có giá trị sử dụng cao trong nhiều ngành công nghiệp. Vì vậy, nghiên cứu này được tiến hành nhằm thử nghiệm nuôi vi tảo *Chlorella NK* trong nước thải đô thị của quận Cầu Giấy, Hà Nội để đánh giá sự sinh trưởng của tảo, đồng thời đánh giá khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm của N và P trong hệ phản ứng mở.

2. DỮ LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Dữ liệu

Việc sử dụng tảo trong xử lý nước thải đã có lịch sử khoảng 75 năm với hai dòng chính là *Chlorella* và *Dunaliella*. Ý tưởng sơ khai này được phát triển đầu tiên ở các nước như Úc, Mỹ, Thái Lan, Mexico, nơi đã có những hiểu biết tiên tiến hơn về sinh học và sinh thái học ở thời điểm bấy giờ, đặc biệt là các nước này có kinh nghiệm về hệ thống nhân nuôi và tận thu sinh khối tảo đảm bảo việc thiết kế, vận hành nuôi tảo hiệu suất cao và sản xuất ra sản phẩm giá trị cao.

Đối với nước thải đô thị nói riêng, một số nghiên cứu đã được công bố điển hình như dùng *Chlorella* để loại bỏ chất ô nhiễm (amoniac, tổng N, tổng P, và COD) từ nước thải sau quá trình xử lý hiếu khí nước thải đô thị [1]. Nghiên cứu được tiến hành trong thiết bị phản ứng hình ống (ID×V×H = 19mm × 9L × 16m) trong khi hỗn hợp tảo được bơm tuần hoàn với tốc độ 1,8L/phút dưới điều kiện cường độ ánh sáng 50μmol/m²/s và nhiệt độ 25°C [1]. Hiệu suất loại bỏ amoniac, tổng N, tổng P, và COD tương ứng là 93,9%, 89,1%, 80,9%, 90,8% sau 14 ngày nuôi cấy. Kết quả thể chứng minh rằng, *Chlorella* sp. có khả năng sinh trưởng và phát triển tự dưỡng (autotrophic) và dị dưỡng (heterotrophic) đồng thời (mixtrophic) bằng cách tiêu thụ cả nguồn carbon hữu cơ và vô cơ (CO₂) [1]. Ở một nghiên cứu khác, *Chlorella sorokiniana* được dùng để xử lý ở bước cuối cùng của quá trình xử lý hỗn hợp nước thải chế biến thức ăn và nước thải đô thị chứa carbon hữu cơ chủ yếu là đường [2]. Số liệu báo cáo cho thấy *C. sorokiniana* loại bỏ COD, tổng N và tổng P với hiệu suất là 58,8 - 62,5%, 75,7 - 82,6% và 92,1 - 95,7% khi nuôi cấy dưới đèn huỳnh quang, ở nhiệt độ phòng và xục hỗn hợp không khí và CO₂ với tỷ lệ CO₂ là 2% (v/v) trong 6 ngày. Vì trong thành phần COD chủ yếu là đường, nên sự giảm COD sau 6 ngày nuôi cấy tảo *C. Sorokiniana* chứng minh rằng tảo đồng thời tiêu thụ CO₂ và đường trong quá trình hỗn hợp tự dưỡng và dị dưỡng (mixtrophic) [2]. Vì tảo *Chlorella minutissima* cũng được công bố là chủng sinh trưởng mixtrophic trong môi trường nước thải đô thị vì nó có khả năng tiêu thụ carbon hữu cơ (đường) và vô cơ [3]. *Chlorella vulgaris* và *Scenedesmus obliquus* cũng được dùng để nghiên cứu xử lý tổng N, tổng P và coliform trong nước thải đô thị dùng phương pháp nuôi quang dị dưỡng (photoautotrophic) trong thiết bị phản ứng 3L, dưới điều kiện ánh sáng 135μE/m²/s ở 25°C và khuấy trộn bằng thanh khuấy từ [4]. Tốc độ hấp thụ N và P của *Scenedesmus obliquus* là cao hơn *Chlorella vulgaris*, trong khi đó hiệu suất loại bỏ coliform là 95% [4].

Các kết quả công bố cho thấy, *Chlorella* đã được ứng dụng nghiên cứu xử lý thành công nhiều loại nước thải. Vì vậy, việc ứng dụng *Chlorella* trong xử lý nước thải cần được nghiên cứu thử nghiệm ở Việt Nam.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

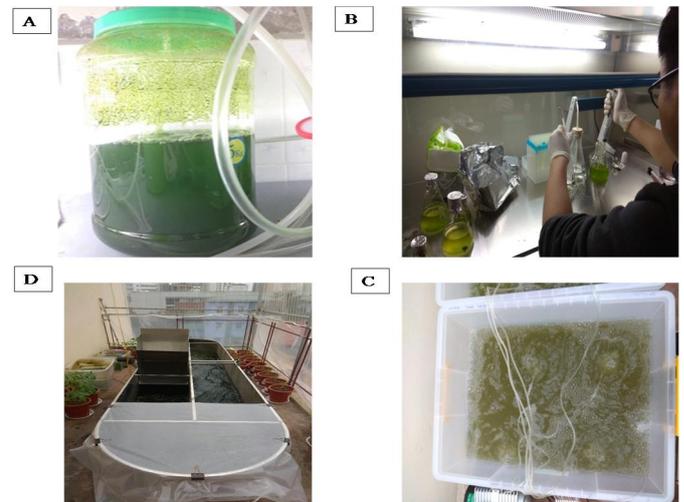
2.2.1. Quy trình nuôi tảo

Tảo giống: *Chlorella* NK (CNK) được cung cấp bởi Phòng Thủy sinh học - Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam, 10mL tảo *Chlorella* sp từ

bình giống được nuôi sang bình tam giác 250mL chứa 150mL BG-11, sau đó nuôi trong một tuần, tảo có màu xanh đậm ta dùng hệ và bắt đầu tiến hành nuôi cấy sang hệ lớn hơn đảm bảo sự phát triển của tảo phục vụ cho nghiên cứu ở đây ta tiến hành cấy sang hệ 5L với môi trường là nước thải đô thị cần xử lý.

Sau khi tảo phát triển đến màu xanh đậm, ta tiến hành thí nghiệm lần lượt với các hệ có dung tích 5L ->50L->500L (Hình 1).

Môi trường BG-11 tệt trùng có thành phần hóa học gồm các chất có hàm lượng như sau: NaNO₃, 1,5g/L; K₂HPO₄, 0,04g/L; MgSO₄·7H₂O, 0,075g/L; CaCl₂·2H₂O, 0,036g/L; Citric acid, 0,006g/L; Ferric ammonium citrate, 0,006g/L; EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid), 0,001g/L; Na₂CO₃, 0,02g/L; dung dịch vi lượng A5, 1mL/L (dung dịch A5 pha sẵn gồm các thành phần có hàm lượng: H₃BO₃, 2,86g/L; MnCl₂·4H₂O, 1,81g/L; ZnSO₄·7H₂O, 0,222g/L; Na₂MoO₄·2H₂O, 0,39g/L; CuSO₄·5H₂O, 0,079g/L; Co(NO₃)₂·6H₂O, 0,0494g/L).



Hình 1. Hệ thống nuôi cấy vi tảo

(A) nuôi cấy tảo giống trong bình 250ml hệ môi trường BG11, (B) tảo được nuôi cấy trong hệ 5-10L chứa môi trường nước thải, (C) tảo tiếp tục được nuôi cấy ra hệ 100L môi trường nước thải, (D) tảo được nuôi trong hệ 500L hệ thống mương mở có cánh khuấy. Kích thước mương, dài × rộng × cao = 4m × 1m × 0,5m; cánh khuấy đường kính × rộng = 0,9m × 0,45m; motor có công suất 0,75kW với tốc độ quay 15 vòng/phút.

2.2.2. Lấy mẫu và thu hoạch tảo

a) Lấy mẫu nước thải

Nguồn nước thải sinh hoạt dùng cho nghiên cứu được lấy trực tiếp từ cống thải tại cầu Yên Hòa, nằm trên nhánh sông Tô Lịch đi qua phường Nghĩa Tân, Cầu Giấy, TP Hà Nội (vĩ độ 21°1'35" kinh độ 105°47'52"). Sau đó nước thải được đem đi phân tích các chỉ số đầu vào đặc biệt là các thành phần ô nhiễm (COD, N, P..).

b) Phương pháp phân tích tảo và các thông số ô nhiễm

- Phương pháp đo các thông số sinh trưởng của tảo.

○ **PP cổ điển:** Nồng độ sinh khối tảo được xác định hàng ngày bằng cách đo khối lượng tảo khô từ một thể tích xác

định của mẫu tảo bằng cách hút 5 - 10mL mẫu, sau khi lọc bằng giấy lọc và sấy khô trong lò ở nhiệt độ 105°C trong vòng 24 giờ ta thu được kết quả sinh khối của tảo.

o PP đo độ hấp thụ của tảo/nước ở bước sóng 686nm ta sẽ thu được mật độ quang OD khác nhau, đồng thời đo nồng độ tảo tương ứng. Quan hệ tuyến tính giữa mật độ quang và nồng độ sinh khối tảo sẽ được xây dựng. Sau đó, thông qua đo mật độ quang, nồng độ sinh khối sẽ được tính chính xác

- Phân tích các chỉ tiêu nước thải.

- Xác định amoni (NH_4^+) bằng phương pháp Nessler.
- Xác định Nitrit (NO_2^-) theo tiêu chuẩn Việt Nam 6178:1996 - Chất lượng nước - Xác định nitrit - Phương pháp trắc phổ phân tử.
- Xác định Nitrat (NO_3^-) theo TCVN 6180:1996 - Chất lượng nước - Xác định Nitrat - Phương pháp trắc phổ dùng axit sunfosalixylic.

- Xác định phosphate (PO_4^{3-}) bằng axit Ascorbic.
- Xác định nhu cầu oxy hóa hóa học (COD) bằng phương pháp Kalidicromat.

- Đánh giá hiệu suất xử lý nước thải bằng tảo *Chlorella sp.*
 Hiệu suất xử lý nước thải được tính theo công thức sau:

$$H(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\%$$

Trong đó:

C_0 : Nồng độ chỉ tiêu nước thải ban đầu (mg/l)

C_t : Nồng độ chỉ tiêu nước thải đo tại thời điểm (mg/l)

o Đo PH bằng máy

o Nhiệt độ đo bằng máy.

Song song với việc đo pH thì đo nhiệt độ cũng được tiến hành 2 ngày/lần với môi trường trong suốt chu kỳ nuôi cấy tảo.

b) Thu hoạch tảo

Sau khi nước thải đã đạt các chỉ tiêu xả thải theo QCVN14-2008 ta tiến hành dừng hệ và bắt đầu thu hoạch. Cho PAC và tiến hành khuấy trộn trong 5 - 10 phút và để lắng từ 4 - 8 tiếng. Hút nước trong và thu phần tảo còn lại để lọc.

Hiệu suất thu hoạch tảo được tính theo công thức:

$$E_{\text{Thu hoạch}} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\%$$

Trong đó:

A_0 : Nồng độ sinh khối tảo trong hỗn hợp tảo nước trước khi thu hoạch (mg/l).

A_t : Nồng độ sinh khối tảo trong hỗn hợp tảo nước sau khi thu hoạch (mg/l).

Vì nồng độ sinh khối tảo tỷ lệ với độ hấp thụ quang nên công thức trên được tính theo công thức tương đương sau:

$$E_{\text{Thu hoạch}} = \frac{OD_0 - OD_t}{OD_0} \cdot 100\%$$

Trong đó:

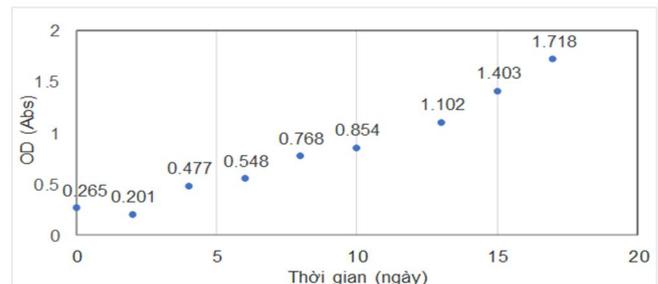
OD_0 : Mật độ quang đo của hỗn hợp tảo nước trước khi thu hoạch (Abs)

OD_t : Mật độ quang đo của hỗn hợp tảo nước sau khi tảo lắng (Abs)

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

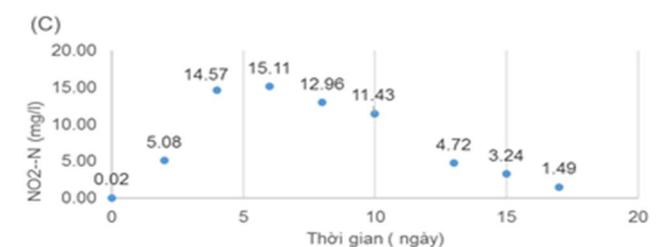
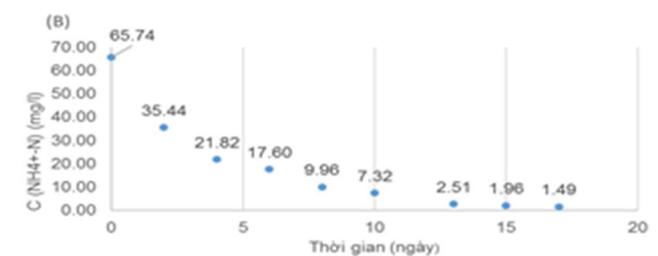
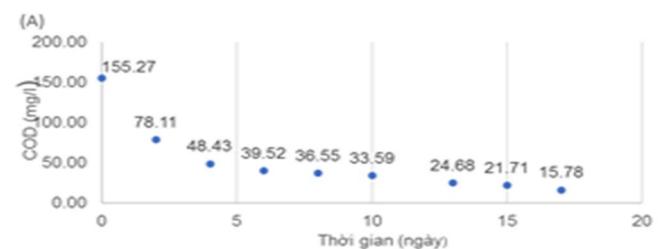
3.1. Sự sinh trưởng của tảo

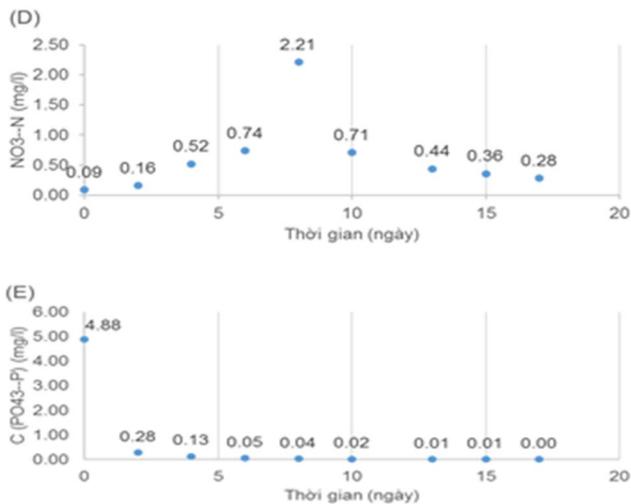
Hình 2 cho ta thấy mật độ vi tảo bằng phương pháp đo quang, mật độ tảo (OD) trong 2 ngày đầu OD có dấu hiệu giảm so với ban đầu do tảo chưa kịp thích nghi với môi trường mới sau ngày thứ 3 ta có thể thấy vi tảo liên tục tăng trong suốt quá trình xử lý nước thải của hệ với OD có thể đạt 1,7, cho thấy sự tăng trưởng ổn định của vi tảo trong môi trường nước thải sinh hoạt đô thị, mật độ tảo càng lớn khả năng xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải càng tăng.



Hình 2. Sự biến đổi mật độ quang của tảo

3.2. Sự biến đổi của thông số chất lượng nước thải sinh hoạt





Hình 3. Sự biến đổi của các thông số ô nhiễm trong nước thải sinh hoạt (A) COD, (B) NH₄⁺, (C) NO₂⁻, (D) NO₃⁻, (E) PO₄³⁻.

Hình 3A cho ta thấy nồng độ COD trong quá trình xử lý nước thải bằng vi tảo, ta có thể thấy COD liên tục giảm trong suốt quá trình với giá trị ban đầu COD đạt 155,274mg/L và sau khi kết thúc hệ COD đạt 15,778 mg/L đặc biệt để đạt tiêu chuẩn đầu ra BOD₅ = 30 tương ứng với COD = 50 theo cột A QCVN14-2008 chỉ cần mất 4 ngày. Vi tảo có thể dễ dàng xử lý COD trong nước thải sinh hoạt ở đô thị một cách nhanh chóng.

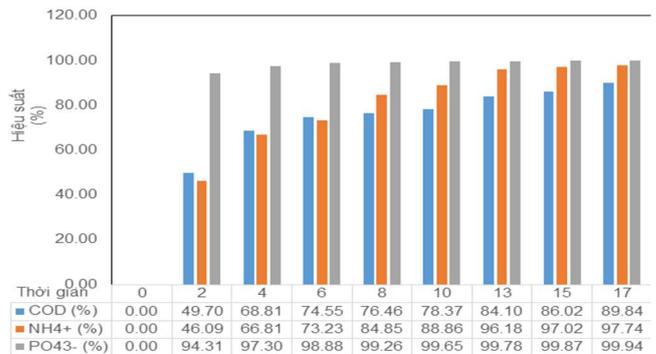
Hình 3B cho ta thấy nồng độ NH₄⁺ trong quá trình xử lý nước thải bằng vi tảo, ta có thể thấy nồng độ NH₄⁺ trong 8 ngày đầu có xu hướng giảm nhanh với nồng độ ban đầu bằng 65,737mg/L, nồng độ ngày thứ 8 còn 9,959mg/L, từ ngày thứ 8 nồng độ NH₄⁺ có dấu hiệu giảm chậm với ngày thứ 8 đạt 9,959mg/L đến ngày thứ 17 (ngày kết thúc hệ) nồng độ NH₄⁺ đạt 1,86mg/L.

Hình 3C và 3D cho ta thấy nồng độ NO₂⁻ và nồng độ NO₃⁻ trong suốt quá trình quá xử lý nước thải bằng vi tảo, ban đầu nồng độ NO₂⁻ và nồng độ NO₃⁻ có rất ít nhưng chỉ ngày hôm sau trong hệ xử lý nước thải sinh hoạt đô thị bằng nuôi cấy vi tảo đã có dấu hiệu tăng nhanh (nồng độ NO₂⁻ ban đầu đạt 0,023mg/l nhưng chỉ sau 6 ngày nuôi nồng độ NO₂⁻ đã đạt 12,956mg/l sau đó bắt đầu giảm, tương tự vậy nồng độ NO₃⁻ ban đầu đạt 0,087mg/l sau 8 ngày nuôi cấy đạt 2,208mg/L và bắt đầu giảm.

Hình 3E cho ta thấy nồng độ PO₄³⁻ trong 2 ngày đầu có xu hướng giảm nhanh nhưng từ ngày thứ 2 trở đi nồng độ PO₄³⁻ có xu hướng giảm chậm, ở đây là do nồng độ ban đầu của PO₄³⁻ đạt mức thấp khi sinh khối tảo còn ít trong 2 ngày đầu nồng độ PO₄³⁻ ban đầu còn đáp ứng đủ cho nhu cầu sinh trưởng nhưng kể từ ngày thứ 2 sinh khối tảo bắt đầu tăng nhanh dẫn đến nhu cầu P có trong PO₄³⁻ tăng cao nhưng nồng độ ban đầu trong nước thải không thể đáp ứng được dẫn đến lúc này tảo sẽ giảm nhu cầu P và thay vào đó tăng nhu cầu các chất dinh dưỡng khác lên làm cho nồng độ PO₄³⁻ có trong nước thải sau ngày thứ 2 có xu hướng giảm chậm.

3.3. Hiệu suất xử lý các chất ô nhiễm

Hình 4 cho ta thấy hiệu suất xử lý của cả quá trình theo từng ngày của hệ thống xử lý nước thải sinh hoạt đô thị bằng vi tảo *Chlorella sp.* Ta nhận thấy hiệu suất xử lý các yếu tố ô nhiễm trong nước thải sinh hoạt bằng vi tảo *Chlorella sp.* (COD, NH₄⁺, PO₄³⁻) đều đạt trên 85% sau 17 ngày nuôi hệ và tiếp tục tăng khi tiếp tục nuôi cấy ước tính có thể đạt hiệu suất lên đến trên 90%, nhưng do yêu cầu chất lượng xả thải đã đạt chỉ tiêu do nhà nước ban hành (QCVN14-2008) bên cạnh đó là tiết kiệm chi phí vận hành cho nơi áp dụng công nghệ nên ta tiến hành dừng hệ mà không để đến hiệu suất tối đa.



Hình 4. Hiệu suất xử lý các thông số ô nhiễm COD, NH₄⁺, PO₄³⁻

4. KẾT LUẬN KIẾN NGHỊ

Thí nghiệm nuôi *Chlorella sp.* trong nước thải sinh hoạt đô thị bước đầu đã cho ta thấy được nhiều khả quan, tảo sinh trưởng nhanh phát triển khỏe mạnh.

Tốc độ sinh trưởng với giá trị OD đạt 1,718 sau 17 ngày hoạt động của hệ tương ứng với nồng độ 0,6g/L.

Nồng độ các chất ô nhiễm được tảo tiêu thụ và xử lý đạt chuẩn xả thải theo cột A QCVN14-2008 với hiệu suất rất cao.

Tảo sau xử lý được thu hoạch một cách dễ dàng và hiệu quả bằng PAC với nồng độ 0,2g/L đạt hiệu suất thu hoạch lên đến trên 90%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Li Y, Chen Y-F, Chen P, Min M, Zhou W, Martinez B, et al., 2011. Characterization of a microalga *Chlorella sp.* well adapted to highly concentrated municipal wastewater for nutrient removal and biodiesel production. *Bioresour Technol*;102:5138-5144.
- [2]. Chi Z, Zheng Y, Jiang A, Chen S., 2011. Lipid production by culturing oleaginous yeast and algae with food waste and municipal wastewater in an integrated process. *Appl Biochem Biotechnol*;165:442-453.
- [3]. Bhatnagar A, Bhatnagar M, Chinnasamy S, Das KC., 2010. *Chlorella minutissima*-a promising fuel alga for cultivation in municipal wastewaters. *Appl Biochem Biotechnol*, 161:523-536.
- [4]. Ruiz-Marin A, Mendoza-Espinosa LG, Stephenson T., 2010. Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater. *Bioresour Technol*, 101:58-64.