

HIỆU QUẢ XỬ LÝ NƯỚC THẢI SẢN XUẤT GIẤY BẰNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC HIẾU KHÍ ỨNG DỤNG MÀNG MBR (MEMBRANE BIOLOGICAL REACTORS)

NGUYỄN THỊ PHƯƠNG THANH, NGUYỄN THỊ THU HIỀN, TẠ THANH TÙNG

TÓM TẮT:

Mục đích của nghiên cứu nhằm đánh giá khả năng xử lý nước thải giấy và bột giấy bằng công nghệ màng lọc sinh học (MBR) trong quy mô phòng thí nghiệm. Bể phản ứng được thiết kế với dung tích 155 lít ($L*W*H = 50*38,75*80$ cm) và sử dụng module màng nhúng chìm có kích thước lỗ lọc tương đương 0,03 μ m. Nghiên cứu bố trí thí nghiệm, đánh giá hiệu quả xử lý nước thải sản xuất bột giấy và giấy trong thời gian 30 ngày. Hiệu quả xử lý trung bình COD, BOD5, độ màu và TSS tương ứng lần lượt 86,44; 91,47; 87,43 và 79,73%. Trong 30 ngày nghiên cứu, năng suất lọc giảm dần từ 31 xuống còn 23,8 lít/m².h. Ứng dụng thử nghiệm công nghệ màng lọc sinh học trên quy mô thực tế với nước thải sản xuất giấy bao bì công nghiệp đạt hiệu quả 90 – 96% đối với COD, 91 – 97% đối với BOD5; 70 – 90% độ màu và đặc biệt đạt 95 – 98% với TSS. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy ứng dụng tiềm năng của sự kết hợp giữa xử lý sinh học và lọc màng trong việc tái chế nước thải ngành giấy.

Từ khóa: MBR, Nước thải sản xuất giấy, Phương pháp lọc màng, Xử lý nước thải.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong số những ngành công nghiệp thì sản xuất giấy được coi là một trong những ngành sử dụng nước và phát sinh nước thải lớn nhất hiện nay [1]. Với đặc trưng hàm lượng chất hữu cơ cao trong nước thải sản xuất giấy thì việc xử lý bằng phương pháp sinh học là một công đoạn không thể thiếu trong hệ thống xử lý. Tuy nhiên, nếu chỉ áp dụng công nghệ sinh học hiếu khí (bùn hoạt tính) thông thường hiệu quả xử lý không đảm bảo nước thải sau xử lý đạt tiêu chuẩn xả thải cột A của QCVN 40:2011/BTNMT và QCVN 12-MT:2015/BTNMT. Để nước thải đầu ra đạt tiêu chuẩn xả thải cột A cũng như tiết kiệm tối đa chi phí đầu tư (vốn, quỹ đất, nhân công...) thì cải tiến công nghệ xử lý là cần thiết.

Trong những năm gần đây việc áp dụng công nghệ màng lọc xử lý nước ô nhiễm và tái sử dụng nguồn nước trên thực tế có sự phát triển mạnh mẽ. Công nghệ MBR đang dần được phổ biến và được coi là xu hướng công nghệ mà các doanh nghiệp trong cả nước hướng đến

để đưa nước thải đạt quy chuẩn xả thải cột A. Sự kết hợp giữa quá trình xử lý sinh học bùn hoạt tính và quá trình lọc màng nâng cao đáng kể hiệu quả xử lý và kiểm soát tốt chất lượng nước thải đầu ra với tính tự động hóa cao [2].

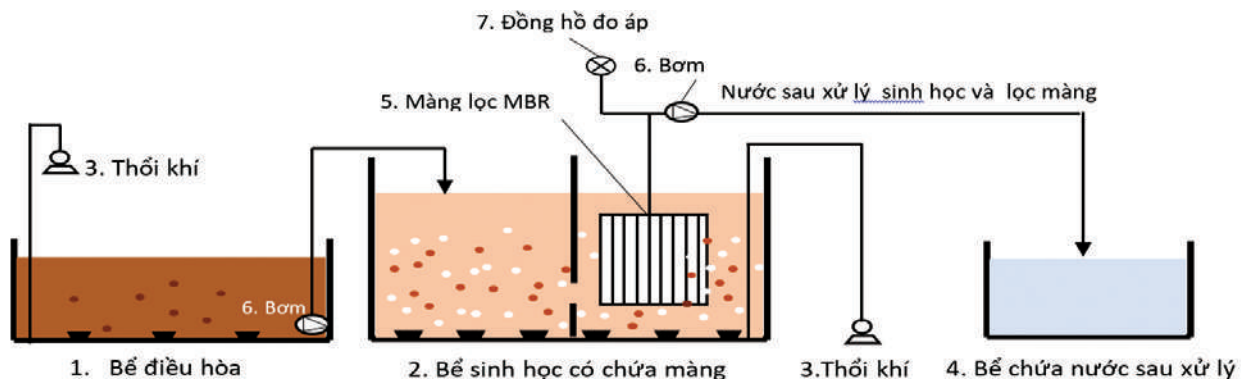
Tại Việt Nam, công nghệ MBR cũng đã được ứng dụng khá nhiều trong việc xử lý các loại đối tượng nước thải như: nước thải sinh hoạt, nước thải dược phẩm, nước thải chế biến cao su, nước thải chế biến thủy sản, nước thải bệnh viện...Tuy nhiên, đến nay chưa có nghiên cứu, ứng dụng hay thử nghiệm nào đối với nước thải sản xuất giấy.

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả của quá trình lọc màng sinh học đối với nước thải sản xuất bột giấy và giấy trong quy mô Pilot và hiệu quả áp dụng trên thực tế đối với nước thải sản xuất giấy bao bì.

2. PHƯƠNG PHÁP THỰC HIỆN

2.1 Mô hình hệ thống

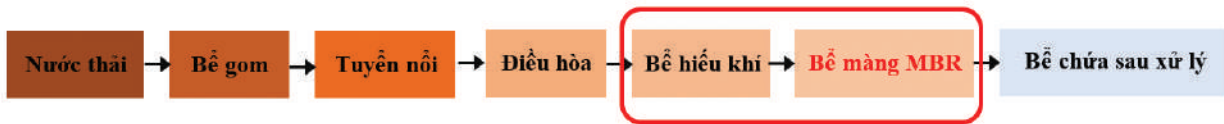
a. Quy mô Pilot công suất 0,5 m³/ngày.đêm xử lý nước thải sản xuất bột giấy và giấy



Hình 1. Sơ đồ thí nghiệm: (1) Bể điều hòa V = 32 lít; (2) Bể phản ứng sinh học có chứa màng V = 155 lít; (3) Máy thổi khí; (4) Bể chứa nước sau xử lý V = 20 lít; (5) Màng lọc MBR; (6) Bơm; (7) Đồng hồ đo áp.

Các hoạt động bơm cấp nước từ bể điều hòa sang bể sinh học hay bơm hút nước qua màng được cài đặt ở cả 2 chế độ (tự động và thủ công) và được kiểm soát riêng bởi tủ điện chuyên dụng.

b. Sơ đồ công nghệ xử lý nước thải sản xuất giấy bao bì công suất 50m³/ngày.đêm



2.2 Vật liệu nghiên cứu

Các loại vật liệu			Sản xuất bột giấy và giấy			Sản xuất Giấy bao bì		
Loại nước thải nghiên cứu			Nước thải sau keo tụ tạo bông của Tổng Công ty Giấy Việt Nam			Nước thải sau tuyến nổi của Công ty TNHH Giấy Tân Kim Ngân		
Đặc tính nước thải	Thông số	Đơn vị	Min	Max	TB	Min	Max	TB
	pH	-	6,5	8,0	7,12	6,8	7,8	7,34
	COD	mg/l	348	712	554	1.128	2.020	1.468
	BOD ₅	mg/l	206	482	307	274	882	599
	Độ màu	Pt-Co	184	478	317	257	512	338
	TSS	mg/l	106	288	197	220	504	301
Bùn giống			Màu nâu vàng lấy từ bể hiếu khí của hệ thống xử lý nước thải.			Màu trắng xám mua của đơn vị hoạt động trong cùng lĩnh vực.		
Chất hỗ trợ nuôi cấy vi sinh (C:N:P = 100:5:1)			Urê ((NH ₂) ₂ CO), H ₃ PO ₄ 85% và vi lượng.			Mật rỉ đường, Urê ((NH ₂) ₂ CO), H ₃ PO ₄ 85% và vi lượng		

2.3 Màng lọc

Loại màng lọc được sử dụng thử nghiệm quy mô Pilot xử lý nước thải sản xuất bột giấy và giấy là màng tấm phẳng do hãng MR - Trung Quốc chế tạo, kích thước 508 x 480 cm; diện tích 2m²; lưu lượng hút từ 6 – 40 lit/m².h. Màng được làm bằng vật liệu PVDF, kích thước lỗ lọc 0,03µm, chế độ lọc hút chìm.

Module màng lọc ứng dụng trên hệ thống xử lý nước thải sản xuất giấy bao bì công suất 50m³/ngày.đêm được cấu tạo gồm 30 tấm màng do hãng CM Membrane – Trung Quốc chế tạo, kích thước của module là 1.550 x 1.200 x 55cm; diện tích 180 m²; lưu lượng hút từ 6 – 40 lit/m².h, khung module màng làm bằng inox. Vật liệu chế tạo màng là PVDF, kích thước lỗ lọc 0,03µm, chế độ lọc hút chìm.

2.4 Phương pháp tiến hành

Bước thực hiện	Quy mô Pilot 0.5 m ³ /ngày.đêm	Quy mô thực tế 50 m ³ /ngày.đêm
Bước 1: Cài đặt điều kiện thí nghiệm	Thể tích bùn giống 20 - 25% (MLSS = 2.000 -2.500 mg/l); lượng oxy hòa tan DO = 2 - 2,5 mg/l; pH nước thải đầu vào duy trì ổn định ở 6,8 – 7,5.	
Bước 2: Startup, nuôi cấy vi sinh	2 ngày	10 ngày
Bước 3: Bật bơm hút và thu mẫu đánh giá chất lượng nước trước và sau khi xử lý.	01 máy bơm hút lưu lượng 1,25 lit/phút. Tần suất lấy mẫu 01 ngày/lần (F - Năng suất lọc màng, TSS, COD, BOD ₅ , Độ màu)	3 máy bơm hút lưu lượng mỗi máy 3m ³ /h và tần suất lấy mẫu 5 ngày/lần (TSS, COD, BOD ₅ , Độ màu).

2.5 Thu và phân tích mẫu

Phương pháp thu và phân tích các thông số nước thải được thực hiện theo các Tiêu chuẩn, Quy chuẩn Việt Nam hiện hành. Các thông số đo nhanh như: Nhiệt độ được đo bằng nhiệt kế OEM – Trung Quốc; DO được đo bằng máy đo oxy hòa tan cầm tay Hanna HI9146-10, pH được đo bằng máy đo pH để bàn Hanna HI2210-02; BOD₅ được phân tích theo TCVN 6001-1:2008; COD theo phương pháp SMEWW 5220C:2012; Độ màu được phân tích bằng máy UV – VIS Model 7305 theo TCVN 6185:2008 và TSS được phân tích theo TCVN 6625:2000 trên thiết bị cân phân tích 5 số của Thụy Sĩ.

2.6 Đánh giá hiệu quả và xử lý số liệu

Kết quả phân tích các thông số môi trường, điều kiện vận hành và các số liệu khác được tổng hợp và xử lý trên các phần mềm thống kê IBM.SPSS 22 và Excel.

Năng suất lọc của màng được tính theo công thức: $F (L/m^2.h) = V (L)/A (m^2) \times t (h)$. Trong đó: F là thể tích lọc nước sạch qua màng được đo theo thời gian; V là thể tích nước lọc qua màng; A là Diện tích màng và t là thời gian lọc.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả thử nghiệm trên mô hình pilot

a. Hiệu quả xử lý nước thải

Chất lượng nước thải sau xử lý của hệ thống được thống kê, trình bày tại bảng 1 và hiệu suất xử lý các thông số môi trường được trình bày tại bảng 2.

Hiệu quả loại bỏ chất hữu cơ của hệ thống trung bình đạt 86,44% đối với COD; 91,47% đối với BOD₅; 87,43 với TSS và 79,73% đối với độ màu. Giá trị các thông số môi trường sau xử lý đạt yêu cầu cột A của QCVN 12-mt:2015/ BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp giấy và bột giấy.

Bảng 1. Chất lượng nước sau xử lý của bể phản ứng sinh học có ứng dụng màng

Tổng số mẫu	Thông số môi trường	Đơn vị tính	Trung bình	Độ lệch chuẩn	QCVN 12/2015 (A)
N = 30	COD	mg/l	80,90±2,91	15,96	100
	BOD ₅	mg/l	25,13±0,79	4,31	30
	Độ màu	Pt-Co	61,53±2,19	12,01	75
	TSS	mg/l	23,87±1,46	8,01	50

Bảng 2. Hiệu quả xử lý (%) của bể phản ứng sinh học có ứng dụng màng

Tổng số mẫu	Thông số môi trường	Đơn vị tính	Giá trị trung bình	Độ lệch chuẩn	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất
N = 30	COD	%	86,44±0,60	3,29	79,89	92,76
	BOD ₅	%	91,47±0,40	2,18	86,67	95,23
	Độ màu	%	79,73±1,00	5,52	68,69	92,24
	TSS	%	87,43±0,87	4,80	76,47	96,77

So với một vài nghiên cứu ứng dụng công nghệ màng MBR trong xử lý nước thải sản xuất giấy và bột giấy khác, kết quả của nhóm nghiên cứu có sự tương đồng với nghiên cứu của M. Lerner năm 2007 (hiệu quả xử lý 80% với COD, 97% với BOD₅, 80% với độ màu, >97% với các chất khác như TSS, Amoni) và thấp hơn so với nghiên cứu của Zhang năm 2006 (hiệu quả xử lý 92% COD, >98% với BOD₅, 99% với TSS và 84% với Amoni) [3,4,5].

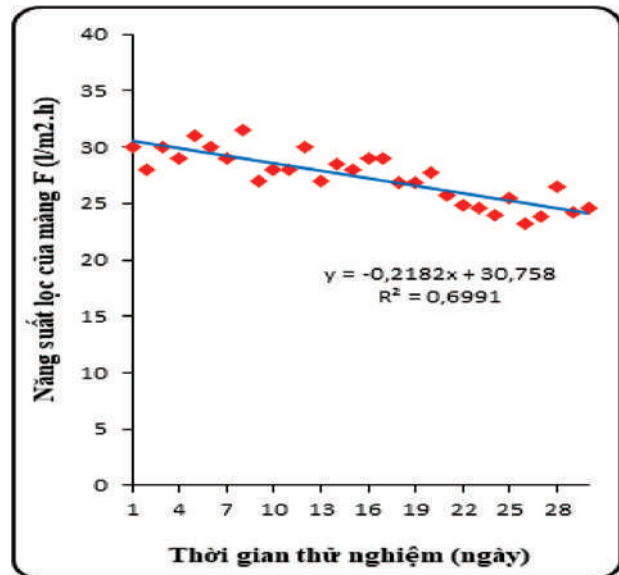
Hiệu quả loại bỏ màu và chất hữu cơ trong bể phản ứng chủ yếu nhờ vào hoạt động của vi sinh vật - bông bùn hoạt tính và một phần nhỏ là kết quả của quá trình lọc màng [6]. Sinh khối được dể lại phần lớn sau quá trình lọc màng làm tăng nồng độ qua đó gián tiếp là tăng hiệu quả xử lý, giảm thời gian lưu nước của bể phản ứng so với công nghệ bùn hoạt tính thông thường.

Ngoài ra, theo đánh giá của Bing Xie và Ji-Dong Gu năm 2006 thì bùn hoạt tính của bể phản ứng sinh học dạng màng (MBR) thường có các đặc điểm khác với bùn hoạt tính thông thường đặc biệt là lớp EPS (Polymer ngoại bào) - một trong những nhân tố đóng vai trò quan trọng trong xử lý nước thải bùn hoạt tính. Sự thay đổi của EPS dẫn đến sự thay đổi về kích thước, hiệu quả xử lý và chỉ số lắng của các bông bùn [7].

Ngược lại với các thông số môi trường trên, hiệu quả xử lý TSS của hệ thống phần lớn dựa vào quá trình lọc màng. Theo cơ chế sàng, TSS được giữ lại sau màng lọc và thải bỏ cùng với bùn dư phát sinh từ hệ thống [8].

b. Năng suất lọc màng

Độ giảm năng suất lọc theo thời gian là một chỉ tiêu khá quan trọng trong các quá trình lọc màng, cho phép đánh giá mức độ cũng như khả năng tắc màng sau một thời gian lọc. Độ giảm năng suất lọc càng nhỏ, màng càng sử dụng được lâu (ít bị tắc hơn), lọc được nhiều dung dịch hơn, chu kỳ rửa màng dài hơn, tiết kiệm thời gian và chi phí cho quá trình lọc. Kết quả nghiên cứu quy mô Pilot, năng suất lọc giảm dần từ 31 xuống còn 23,8 lít/m².h trong 30 ngày. Phương trình thể hiện sự thay đổi của năng suất lọc theo thời gian của loại màng được lựa chọn nghiên cứu là $y = -0,2182x + 30,758$ ($R^2 = 0,6991$). Theo phương trình trên, thời gian tắc màng có thể xảy ra với loại màng lọc lựa chọn nghiên cứu là 3 tháng, thời gian này có thể kéo dài lâu hơn bằng cách tăng sức khí và duy trì nồng độ sinh



Hình 2. Sự thay đổi của năng suất lọc màng theo thời gian

khối ở khoảng giới hạn MLSS < 4.000mg/l.

3.2. Kết quả thử nghiệm ứng dụng công nghệ vào thực tế

Hiệu quả ứng dụng công nghệ màng lọc sinh học MBR trong xử lý nước thải sản xuất giấy bao bì quy mô công suất 50 m³/ngày.đêm được trình bày tại bảng 3.

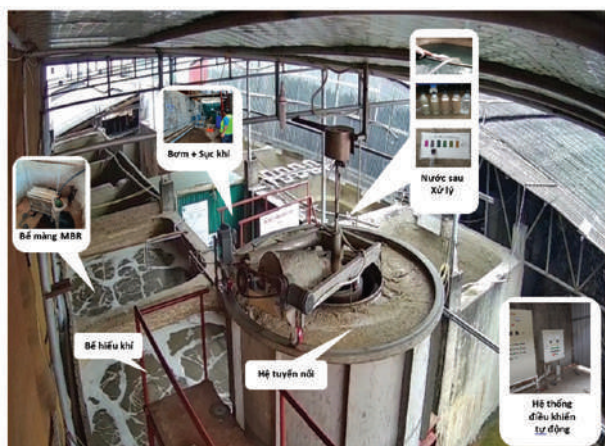
Hiệu quả xử lý các thông số môi trường của hệ thống đạt 90 - 96% đối với COD; 91 - 97 % đối với BOD₅; 70 - 90% độ màu và đặc biệt đạt 95 - 98 % đối với TSS. Chất lượng nước thải đầu ra đạt yêu cầu cột A QCVN 12-mt: 2015/ BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp giấy và bột giấy.

Hiện hệ thống vận hành ổn định với độ tự động hóa cao mà không tốn bất kỳ chi phí đầu tư xây dựng nào. Lý do chủ đầu tư lựa chọn công nghệ màng cũng bởi hiệu quả mang lại đảm bảo, ổn định và hiện trạng của đơn vị cũng không còn quỹ đất để đầu tư xây dựng thêm bể. Đơn vị sẵn sàng chấp nhận bỏ chi phí bảo dưỡng định kỳ (6 tháng/lần) cũng như thay thế màng sau một thời gian sử dụng nhất định. Hệ thống đã được nghiệm thu thanh lý vào tháng 12/2021.

Bảng 3. Hiệu quả xử lý nước thải sản xuất giấy bao bì quy mô công suất 50 m³/ngày.đêm của công nghệ màng MBR

Tổng số mẫu	Thông số môi trường	Đơn vị tính	Hiệu suất xử lý (%)		Chất lượng nước sau xử lý trung bình	QCVN 12/2015 (A)
			Min	Max		
N = 6	COD	mg/l	90	96	89,33±6,88	100
	BOD ₅	mg/l	91	97	25,67±1,49	30
	Độ màu	Pt-Co	70	90	55,83±5,61	75
	TSS	mg/l	95	98	12,33±2,03	50

Một số hình ảnh lắp đặt, vận hành hệ thống của nhóm nghiên cứu tại Công ty TNHH Giấy Tân Kim Ngân:



Hình 3. Hình ảnh lắp đặt, vận hành hệ thống thử nghiệm nghiên cứu tại Công ty TNHH Giấy Tân Kim Ngân

Tổng chi phí đầu tư màng lọc, máy móc, thiết bị, chi phí nhân công lắp đặt, vận hành, bàn giao, thu mẫu và đánh

giá hiệu quả xử lý vào khoảng 7 – 10 triệu đồng/1m³ công suất nước thải. Chi phí vận hành tính riêng cho bể màng (không tính các chi phí hóa chất, điện năng cho hệ tuyến nổi phía trước hệ thống) là 2.500 VNĐ/1m³. Nước sau xử lý được đơn vị tái sử dụng 100% cho quá trình sản xuất.

KẾT LUẬN

Ứng dụng công nghệ màng MBR trong xử lý nước thải sản xuất bột giấy và giấy ở quy mô Pilot với màng lọc kích thước lỗ lọc 0,03µm mang lại hiệu quả xử lý 86,44% đối với COD; 91,47% đối với BOD₅; 87,43% với TSS và 79,73% đối với độ màu.

Phát triển thử nghiệm công nghệ trên thực tế để xử lý nước thải sản xuất giấy bao bì mang lại hiệu quả 90 - 96% đối với COD; 91 - 97 % đối với BOD₅; 70 - 90% độ màu và đặc biệt đạt 95 - 98 % đối với TSS . Hệ thống vận hành ổn định, có tính tự động hóa cao, chất lượng nước sau xử lý đạt cột A - QCVN 12-mt:2015/BTNMT Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp giấy và bột giấy. Chất lượng nước sau xử lý bằng công nghệ màng phù hợp cho việc tái sử dụng sản xuất - tạo một hệ thống tuần hoàn nước khép kín, giảm tiêu hao lượng nước sạch bổ sung trong lĩnh vực sản xuất giấy bao bì❖

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Đề tài cấp Bộ Công Thương theo Hợp đồng số 143.2020.ĐT.BO/HĐKH-CN. Chúng tôi chân thành cảm ơn Bộ Công Thương đã tạo điều kiện giúp đỡ để kết quả nghiên cứu này được hoàn thành. Cảm ơn đơn vị đối tác đã tạo điều kiện để nghiên cứu được triển khai, áp dụng thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Bahar K. Ince, Z. Cetecioglu, Orhan Ince (2011) Pollution Prevention in the Pulp and Paper Industries, Istanbul Technical University, Environmental Engineering Department, Istanbul, Turkey
- [2]. Baker R.W (2004), "Membrane Technology and Application", John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [3]. Ali Izadi, M. Hosseini, G.N Darzi, G.N Bidhendi, F.P Shariati, M. R Mosaddeghi (2018), Perspectives on Membrane Bioreactor Potential for Treatment of Pulp and Paper Industry Wastewater, Applied Biotechnology Reports
- [4]. M. Lerner. (2007), Comparative study of MBR and activated sludge in the treatment of paper mill wastewater.
- [5]. Zhang, J. (2006), Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors.
- [6]. Xing, C.H., Wen, X.H., Qian, Y., Tardieu, E. (2001) Microfiltration-membrane-coupled bioreactor for urban wastewater reclamation. Desalination., 141(1): 63-73.
- [7]. Bing Xie, Ji-Dong Gu (2006) Protein profiles of extracellular polymeric substances and activated sludge in a membrane biological reactor by 2-dimensional gel electrophoresis, Water Science & Technology Water Supply.
- [8]. Gander, M.A., Jefferson, B., Judd, S.J.(2000) Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality. Water Science and Technology, 41(1): 205-211.

Ngày nhận bài: 8/10/2021; Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 8/11/2021; Ngày chấp nhận đăng bài: 18/11/2021

Người phản biện: TS. Nguyễn Hoài Nam

Thông tin tác giả:

NGUYỄN THỊ PHƯƠNG THANH, NGUYỄN THỊ THU HIỀN, TẠ THANH TÙNG
Viện Công nghiệp Giấy và Xenlulô