

Ảnh hưởng của một số ion kim loại đến hiệu suất xử lý nước thải giàu hữu cơ bằng hệ yếm khí cao tải

Đình Duy Chinh, Lê Thị Hoàng Oanh*, Nguyễn Thị Hà

*Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội*

Nhận ngày 14 tháng 6 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 25 tháng 8 năm 2016; chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Ảnh hưởng của các ion kim loại (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+}) với các mức nồng độ khác nhau có trong nước thải giàu hữu cơ đến khả năng xử lý của hệ bùn yếm khí dòng chảy ngược (UASB) được đánh giá thông qua hiệu suất xử lý COD và khí biogas sinh ra trong cùng điều kiện nhiệt độ $\sim 35^\circ\text{C}$, pH ~ 7 , tải trọng hữu cơ (OLR) $\sim 2,28$ g/L.ngày, và COD_{đầu vào} ~ 2100 mgO₂/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự có mặt của các ion kim loại khiến khả năng xử lý của hệ UASB thay đổi phụ thuộc vào nồng độ và bản chất kim loại. Với Ca^{2+} và Mg^{2+} , khi nồng độ ion kim loại ở giá trị phù hợp (300 mgCa²⁺/L, 100-1000 mgMg²⁺/L), thể tích khí CH₄ thu được tăng mạnh (13 - 25%). Tuy nhiên, khi nồng độ cao như Mg²⁺ ở 2400 mg/L có xuất hiện dấu hiệu ức chế quá trình kỵ khí. Khác với Ca²⁺ và Mg²⁺, Cu²⁺ gây ức chế ở mọi nồng độ nghiên cứu; Khi nồng độ Cu²⁺ càng cao thì hiệu suất xử lý COD càng giảm. Theo đó, thể tích khí CH₄ thu được cũng giảm đi 26 - 28%.

Từ khóa: UASB, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, biogas.

1. Đặt vấn đề

Nước thải giàu hữu cơ đang là vấn đề cấp thiết đáng được quan tâm bởi lượng phát thải lớn, gây tác động môi trường nghiêm trọng như gây mùi hôi thối khó chịu, làm cạn kiệt oxy trong nước làm chết các sinh vật và mất cân bằng sinh thái. Việt Nam có rất nhiều ngành nghề phát sinh nước thải giàu hữu cơ với giá trị COD cao như: sản xuất mía đường (2,4 g/L) [1], tinh bột dong riềng, tinh bột sắn (13-18 g/L) [2], rượu, bia (1-2 g/L) [3], bún, bánh đa, thịt hộp, chế biến thủy hải sản (1,6 g/L) [4],... Với mỗi tấn sản phẩm được tạo thành lượng nước thải phát sinh trung bình của các ngành mía đường, tinh bột sắn và chế biến thủy hải sản lần lượt là 14 m³, 20 - 30 m³ và 30 m³.

Trong bối cảnh các nguồn năng lượng đang ngày càng cạn kiệt thì phương pháp yếm khí được lựa chọn để xử lý nước thải giàu hữu cơ bởi khả năng sinh khí metan (CH₄) tạo năng lượng. Được phát minh vào năm 1970, hệ UASB là bước ngoặt thành công của công nghệ xử lý yếm khí với khả năng chịu tải lớn, hiệu suất xử lý cao và thời gian lưu ngắn. Tuy nhiên, cũng như các công nghệ yếm khí khác, hệ UASB chịu ảnh hưởng bởi rất nhiều yếu tố (nhiệt độ, tải trọng hữu cơ, thời gian lưu, pH,... [5]), trong đó có yếu tố kim loại.

Kim loại có trong nước thải giàu hữu cơ phát sinh do nhiều nguyên nhân như việc sử dụng các hóa chất có chứa kim loại trong sản xuất, hiện tượng ăn mòn đường ống, quá trình rửa thiết bị máy móc, tẩy màu, trung hòa...[6]. Các kim loại thường có trong nước thải là Ca, Mg, Na, K hay các kim loại nặng như Cu, Cr, Cd, Zn, Ni, Pb, tồn tại ở các dạng và nồng độ

* Tác giả liên hệ. ĐT.: 84-948453495
Email: hoangoanh.le@hus.edu.vn

khác nhau tùy thuộc vào ngành nghề sản xuất. Ca^{2+} , Mg^{2+} , và Cu^{2+} nằm trong số các ion kim loại xuất hiện phổ biến nhất trong các loại nước thải giàu hữu cơ.

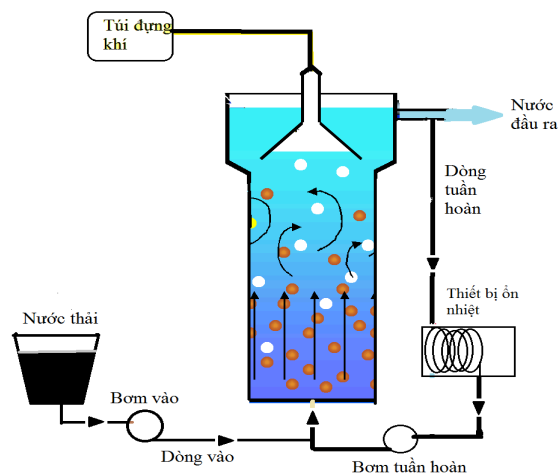
Đã có những nghiên cứu về ảnh hưởng của Ca^{2+} , Mg^{2+} , và Cu^{2+} đối với sự hình thành hạt bùn trong hệ yếm khí như hệ UASB. Yu (2001) [7] nhận thấy nồng độ Ca^{2+} từ 150-300 mg/L giúp tăng khả năng tích lũy sinh khối và quá trình tạo hạt bùn yếm khí. Sanjeevi (2013) [8] cũng nhận thấy ảnh hưởng tích cực tương tự của Ca^{2+} ở nồng độ 300-400 mg/L. Dấu hiệu ức chế được Ahn (2006) [9] nhận thấy chỉ khi nồng độ Ca^{2+} lên tới 7000 mg/L. Cũng như Ca^{2+} , Mg^{2+} cũng có ảnh hưởng đến sự phát triển hạt bùn. Schmidt (1993) [10] nhận thấy ở nồng độ 240-720 mg/L có lợi cho hạt bùn và hiệu suất xử lý COD vẫn duy trì trên 90% khi nồng độ lên tới 2400 mg/L. Tuy nhiên, Metcalf & Eddy (2003) [11] cho rằng Mg^{2+} gây ức chế quá trình yếm khí ở nồng độ chỉ 1000 mg/L. Các nghiên cứu về nồng độ gây ức chế của Mg^{2+} không nhiều, chưa được thống nhất giữa các báo cáo. Không giống như các ion kim loại trên, Cu^{2+} làm giảm khả năng hoạt động của hệ yếm khí từ 15-20% khi nồng độ Cu^{2+} mới chỉ khoảng 1 mg/L [12, 13].

Nhìn chung các nghiên cứu trước mới chỉ tập trung vào ảnh hưởng của các kim loại đến sự hình thành hạt bùn, chưa quan tâm ảnh hưởng đến khí sinh ra phục vụ cho tận thu năng lượng. Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của 3 ion kim loại phổ biến trong nước thải Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} đến hệ yếm khí sẽ được đánh giá thông qua hiệu suất xử lý COD, thể tích khí metan thu được và tỉ lệ thành phần khí (CH_4 , CO_2) làm cơ sở cho việc áp dụng công nghệ yếm khí vào xử lý nước thải hữu cơ có tận thu năng lượng.

2. Nguyên liệu và phương pháp

2.1. Nguyên liệu và thiết bị thí nghiệm

Hệ UASB có thể tích hiệu dụng $V = 8 \text{ L}$, làm bằng vật liệu nhựa acrylic trong suốt dày 5 mm. Hệ có cấu tạo như Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ hệ UASB.

Bảng 1. Thành phần hóa chất chuẩn bị cho 10 L nước thải nhân tạo [14]

Hóa chất	Khối lượng (g)
Đường sacarozơ	20
NH_4HCO_3	5
$\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,6
K_2HPO_4	0,4
NaHCO_3	17
KHCO_3	17

Nước thải nhân tạo có giá trị COD = $2100 \pm 100 \text{ mg/L}$ tạo ra từ thành phần chính là đường sacarozơ. Ngoài ra còn có các chất bổ sung nitơ, photpho để vi sinh vật có đủ dinh dưỡng và chất giúp ổn định pH. Thành phần các chất được trình bày chi tiết tại Bảng 1.

Bùn hoạt tính được lấy từ trang trại chăn nuôi Hoà Bình Xanh tại tỉnh Hoà Bình.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

• Quy trình vận hành hệ UASB

Bùn hoạt tính được đưa vào hệ với lượng bằng 1/3 thể tích của hệ UASB. Quá trình để bùn thích nghi với nước thải được diễn ra trong 46 ngày. Từ ngày thứ 1 - 14, chỉ đưa tải trọng nhỏ 1 g/L.ngày và chưa dùng bơm tuần hoàn. Từ ngày 15 - 21, tăng tải trọng lên thành 1,5 g/L.ngày, bơm tuần hoàn với tốc độ chậm, khoảng 1 L/h. Từ ngày 22 - 46, cứ mỗi 5 ngày, tăng tải trọng thêm 0,5 g/L.ngày. Do vậy, tải

trọng đưa vào tương ứng là 2; 2,5; 3; 3,5; 4 g/L.ngày. Tốc độ bơm tăng dần ở 2 - 5 L/h, tốc độ dâng nước tương ứng là 0,37 - 0,72 m/h.

Kết thúc quá trình cho bùn thích nghi với nước thải mới, tiến hành khảo sát khả năng xử lý COD với các tải trọng hữu cơ từ 2,26-5,74 g/L.ngày, từ đó lựa chọn tải trọng hữu cơ phù hợp cho giai đoạn nghiên cứu ảnh hưởng của ion kim loại. Tải trọng hữu cơ được lựa chọn phải có hiệu suất xử lý cao và ổn định.

• *Nghiên cứu ảnh hưởng của các ion kim loại đến hệ UASB*

Sau khi hệ UASB được vận hành ổn định, từng ion kim loại Ca^{2+} , Cu^{2+} , hoặc Mg^{2+} được đưa vào nước thải nhân tạo ở dạng muối clorua. Đánh giá ảnh hưởng của Ca^{2+} được tiến hành tại các mức nồng độ 0, 50, 200, 300, 450 mg/L; Mg^{2+} tại 0, 10, 100, 1000, 2400 mg/L; và Cu^{2+} tại 0; 0,5; 1; 2,5; 4 mg/L. Mỗi mức nồng độ được đánh giá trong 6 ngày ở cùng điều kiện nhiệt độ $T \sim 35^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 7$, $\text{COD}_{\text{đầu vào}} = 2100 \pm 100$ mg/L, tải trọng hữu cơ (OLR) như đã chọn sau quá trình khảo sát. Kết quả xử lý nước thải (COD) và khả năng sinh khí (thể tích khí biogas, thành phần CH_4 và CO_2) của hệ UASB được phân tích hàng ngày và tính bằng trung bình chung của 5 ngày cuối cùng.

• *Phương pháp phân tích các chỉ tiêu*

Các chỉ tiêu được phân tích bao gồm COD, thể tích khí biogas sinh ra (L/ngày), thành phần khí (CH_4 , CO_2) và các phương pháp phân tích tương ứng được liệt kê tại Bảng 2. Thể tích khí đo được ở mỗi lần được quy đổi về cùng điều kiện nhiệt độ 25°C , áp suất 1 atm. Khí biogas dùng để đo tỉ lệ CH_4 và CO_2 là khí khô, đã được chặn hơi nước trước khi đưa vào máy Biogas 5000.

Bảng 2. Chỉ tiêu và các phương pháp phân tích

Chỉ tiêu	Đơn vị	Phương pháp đo	Tần suất
COD	mg/L	TCVN 6491: 1999	
CH_4	% thể tích	Đo trong túi đựng khí bằng máy Biogas 5000	1 lần/ngày
CO_2	% thể tích	(Geotech, UK)	
Thể tích biogas	L/ngày	Thay thế thể tích nước	

3. Kết quả và thảo luận

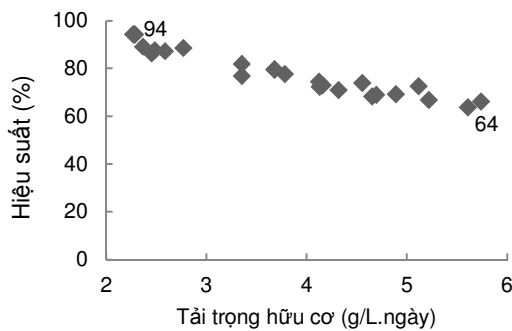
3.1. Hiệu suất xử lý COD theo tải trọng hữu cơ

Khảo sát hiệu suất xử lý COD với tải trọng hữu cơ từ 2,26-5,74 g/L.ngày thu được kết quả như Hình 2. Hiệu suất xử lý COD (H_{COD}) cao nhất là 94% khi tải trọng hữu cơ $\text{OLR} = 2,28$ g/L.ngày, tương ứng với COD đầu ra chỉ còn khoảng 120 mg/L, cho thấy khả năng xử lý tốt của hệ UASB tại tải trọng hữu cơ này (Hình 2).

Việc lựa chọn tải trọng hữu cơ có hiệu suất xử lý cao có tính ổn định hơn tải trọng hữu cơ có hiệu suất xử lý thấp. Hiệu suất xử lý cao chứng tỏ vi sinh vật yếm khí đang hoạt động tốt với tải trọng này. Trong khi đó, hiệu suất xử lý thấp cho thấy vi sinh vật đang chưa thích nghi tốt. Nếu tiếp tục vận hành, theo thời gian, vi sinh vật yếm khí sẽ dần thích nghi với mức tải trọng hữu cơ đó, nhờ đó mà hiệu suất xử lý sẽ tăng dần. Ngược lại, nếu vi sinh vật không thích nghi được, hệ ngày càng quá tải, hiệu suất xử lý sẽ giảm dần. Vì vậy, nghiên cứu lựa chọn tải trọng hữu cơ 2,28 g/L.ngày cho bước nghiên cứu ảnh hưởng của các kim loại.

3.2. Ảnh hưởng của Ca^{2+}

Trước khi có Ca^{2+} , hiệu suất xử lý COD đạt 94%, thể tích khí CH_4 mỗi ngày là 4,16 L, tỉ lệ CH_4 trong khí biogas sinh ra chiếm 70%. Khi đưa Ca^{2+} vào trong nước thải với nồng độ từ 50 - 450 mg/L, hiệu suất xử lý COD và tỉ lệ thành phần các chất khí không có sự thay đổi nhiều. (Bảng 3). Hiệu suất xử lý COD (H_{COD}) duy trì ở giá trị cao 95-96%, tỉ lệ CH_4 trong khí biogas sinh ra đều tăng nhẹ từ 70% lên 71-74%. Tỉ lệ CH_4 tăng, dẫn tới tỉ lệ CO_2 giảm từ 20% xuống còn 18 - 14%. Tuy nhiên, ở nồng độ $\text{Ca}^{2+} = 300$ mg/L, hiệu suất xử lý COD (H_{COD}) tăng tới 96%; hiệu suất chuyển hóa (H_{ch}) COD xử lý được thành CH_4 cũng tăng từ 0,24 lên 0,30 L/gCOD khiến thể tích khí CH_4 (V_{CH_4}) thu được mỗi ngày tăng rõ rệt, đạt 5,18 lít/ngày, tăng 24,5% so với giai đoạn trước khi có Ca^{2+} (Bảng 3).



Hình 2. Hiệu suất xử lý COD theo tải trọng hữu cơ.

Bảng 3. Sự thay đổi của các thông số trước và sau khi có Ca^{2+}

Nồng độ Ca^{2+} (mg/L)	H_{COD} (%)	V_{CH_4} (L/ngày)	H_{ch} (L/gCOD)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
0	94	4,16	0,24	70	20
50	96	4,25	0,24	71	18
200	95	4,28	0,24	72	14
300	96	5,18	0,30	74	15
450	96	5,05	0,29	73	16

Ca^{2+} có những tác động có lợi đến quá trình yếm khí nhờ ảnh hưởng đến sự phát triển hạt bùn. Cơ chế ảnh hưởng của Ca^{2+} đến quá trình hình thành bùn hạt cũng đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây. Theo Schmidt (1993) [10], quá trình phát triển hạt bùn trong hệ UASB có thể chia thành 4 bước: (1) sự di chuyển hạt bùn này đến bề mặt hạt bùn khác, (2) quá trình hấp phụ bởi các lực hóa lý, (3) bám dính giữa các hạt nhờ các phần phụ của vi sinh vật hoặc polymer, (4) phát triển vi sinh vật trong hạt. Bất kỳ yếu tố nào có thể tăng tốc độ một trong 4 bước này sẽ đẩy nhanh quá trình tạo hạt, rút ngắn thời gian khởi động của hệ. Nghiên cứu của Yu và Fang (2000) [15] cho thấy, nồng độ Ca^{2+} phù hợp sẽ giúp đẩy nhanh 3 bước phát triển của hạt: hấp phụ, bám dính và phát triển vi sinh vật. Khi phân giải các hợp

chất hữu cơ, vi sinh vật tiết ra polyme ngoại bào. Bề mặt tế bào vi sinh vật và polyme ngoại bào thường có điện tích âm [7], để liên kết với các vi sinh vật khác tạo hạt thường đòi hỏi các cation, chủ yếu là cation hóa trị II như Ca^{2+} . Nhờ lực hút trái dấu, Ca^{2+} làm cầu nối giữa các điện tích âm tạo sự ổn định của mạng lưới polymer trong hạt. Các polymer ngoại bào có xu thế bám vào Ca^{2+} nhờ có thể tạo thành phức hợp ổn định. Ngoài ra, các ion kim loại hóa trị II như Ca^{2+} còn hỗ trợ cho các hoạt động của enzyme để chuyển hóa năng lượng trong tế bào sống của vi sinh vật. Nhờ đó, quá trình metan hóa diễn ra tốt hơn và lượng khí thu được tăng.

3.3. Ảnh hưởng của Mg^{2+}

Mg^{2+} cũng ảnh hưởng tích cực đến quá trình yếm khí ở nồng độ phù hợp (Bảng 4). Các kết quả về H_{COD} , tỉ lệ CH_4 , CO_2 chỉ có sự thay đổi nhẹ, với chênh lệch giữa các giá trị $\leq 4\%$. Sự thay đổi rõ rệt nhất thể hiện ở thể tích khí CH_4 thu được mỗi ngày. Tại nồng độ $Mg^{2+} = 100$ mg/L, hiệu suất chuyển hóa (H_{ch}) đạt cực đại (0,29 L/gCOD_{xử lý}); Nhờ đó, thể tích khí CH_4 thu được tăng từ 4,39 lên 5,08 L/ngày (tăng 16% so với ban đầu). Tại nồng độ Mg^{2+} cao 2400 mg/L, hiệu suất xử lý COD giảm còn 92%, tương ứng COD đầu ra lên tới 170 mg/L, cao gấp hơn 1,5 lần so với giá trị COD tại các mức nồng độ khác chỉ có 85-105 mg/L (tương ứng với hiệu suất 95-96%).

Bảng 4. Sự thay đổi của các thông số trước và sau khi có Mg^{2+}

Nồng độ Mg^{2+} (mg/L)	H_{COD} (%)	V_{CH_4} (L/ngày)	H_{ch} (L/gCOD)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
0	95	4,39	0,25	62	28
10	95	4,42	0,25	59	29
100	95	5,08	0,29	59	32
1000	96	4,96	0,28	58	33
2400	92	4,72	0,28	58	31

Là 2 kim loại liên kề nhau trong nhóm IIA, Mg và Ca có những tính chất tương tự, do đó ở nồng độ phù hợp Mg^{2+} cũng đẩy nhanh quá trình phát triển hạt bùn thông qua cơ chế hấp phụ, bám dính với các polyme ngoại bào như Ca^{2+} . Nồng độ tối ưu của Mg^{2+} tại 100 mg/L cũng được Hulshoff (1983), Mahoney (1987) và Alibhai (1986) chỉ ra và tổng hợp trong báo cáo của Schmidt (1993) [10].

Sự ức chế quá trình yếm khí ở nồng độ Mg^{2+} cao được lý giải do việc dư thừa Mg^{2+} khiến các kết tủa vô cơ hình thành cản trở quá trình phân hủy chất hữu cơ; Hơn nữa, hạt bùn đơn lẻ nhỏ thoát ra khỏi hệ dẫn tới sinh khối trong hệ giảm [10].

Kết quả nghiên cứu cũng làm rõ hơn về sự không đồng nhất nồng độ gây ức chế của Mg^{2+} . Hệ vẫn hoạt động tốt ở 1000 mg Mg^{2+} /L và chỉ bị suy giảm nhẹ ở 2400 mg Mg^{2+} /L. Điều này tương tự với nghiên cứu của Schmidt (1993) [10] nhưng khác với báo cáo của Metcalf & Eddy (2003) [11] (Mg^{2+} gây ức chế quá trình yếm khí ở nồng độ 1000 mg/L).

3.4. Ảnh hưởng của Cu^{2+}

Với nồng độ từ 0,5 - 4 mg/L, Cu^{2+} thể hiện những ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình yếm khí (Bảng 5).

Hiệu suất xử lý từ 95% xuống còn 89%, tương ứng với COD đầu ra tăng từ 105 tới 230 mg/L, gấp hơn 2 lần so với ban đầu. Hiệu suất chuyển hóa giảm rõ rệt từ 0,29 còn ~ 0,22 L/gCOD_{xử lý}; theo đó, thể tích CH_4 thu được giảm mạnh từ 5,1 còn ~3,7 L/ngày (giảm 27%). Chất lượng khí biogas cũng suy giảm, thể hiện ở tỉ lệ CH_4 giảm tới 10%, còn CO_2 tăng hơn 10% so với trước khi có Cu^{2+} .

Bảng 5. Sự thay đổi của các thông số trước và sau khi có Cu^{2+}

Nồng độ Cu^{2+} (mg/L)	H_{COD} (%)	V_{CH_4} (L/ngày)	H_{ch} (L/gCOD)	CH_4 (%)	CO_2 (%)
0	95	5,10	0,29	75	11,5
0,5	93	3,75	0,22	64	25
1	93	3,66	0,21	64	25
2,5	93	3,75	0,22	65	21
4	89	3,71	0,22	67	20

Cu^{2+} là yếu tố cần thiết cho sự phát triển các vi sinh vật, tuy nhiên chỉ ở mức độ vi lượng. Đây là ion kim loại hóa trị II như Ca^{2+} , Mg^{2+} , nhưng với đặc tính của kim loại nặng khiến Cu^{2+} cản trở quá trình yếm khí. Theo Icela (2015) [12] và Lin (1999) [13], ở nồng độ không phù hợp, sự có mặt Cu^{2+} có thể thay thế các cation cần thiết có trong các enzyme của vi sinh vật yếm khí, khiến các enzyme này bị bất hoạt. Cu^{2+} kết tủa với các nhóm sunfit, cacbonat và hydroxit [16] tích tụ trong bùn, làm giảm lượng nước trong các hạt bùn, tạo thành các hạt vật chất trơ, cản trở quá trình phân hủy. Mặt khác, do không được decarboxyl hóa tạo CH_4 , các axit hữu cơ không được khử, tồn đọng trong thiết bị làm giảm pH, gây bất lợi cho quá trình metan hóa và khiến tỉ lệ CH_4 giảm.

4. Kết luận

Hệ UASB nghiên cứu phù hợp cho việc xử lý nước thải giàu hữu cơ, trong điều kiện nhiệt độ ~ 35°C, pH ~ 7, tải trọng hữu cơ 2,28 g/L.ngày và đạt hiệu suất xử lý COD cao 94%.

Sự có mặt của các kim loại gây ảnh hưởng tích cực và tiêu cực đến khả năng xử lý nước thải và khả năng sinh khí tùy thuộc vào nồng độ và bản chất các kim loại. Với Ca^{2+} , Mg^{2+} , khi nồng độ kim loại ở giá trị phù hợp (300 mg Ca^{2+} /L, 100 - 1000 mg Mg^{2+} /L), thể tích khí CH_4 thu được tăng mạnh (13 - 25%). Tuy nhiên, khi ở nồng độ cao như Mg^{2+} ở 2400 mg/L, xuất hiện dấu hiệu ức chế quá trình kỵ khí, khiến COD đầu ra cao gấp hơn 1,5 lần so với ban đầu. Cu^{2+} gây ức chế ở mọi nồng độ nghiên cứu, nồng độ Cu^{2+} càng cao, hiệu suất xử lý COD càng giảm. Theo đó, thể tích khí CH_4 thu được cũng giảm đi 26 - 28%.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được sự hỗ trợ một phần kinh phí từ đề tài QG-14-11. Nghiên cứu cũng nhận được sự giúp đỡ từ ThS. Nguyễn Trường Quân và PGS. TS. Cao Thế Hà và các cán bộ thuộc

Trung tâm nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững (CETASD), Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội.

Tài liệu tham khảo

- [1] [Nguyễn Thị Sơn, Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ và thiết bị UASB xử lý nước thải sản xuất đường mía, Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2004.
- [2] Hợp phần sản xuất sạch hơn trong công nghiệp (Bộ Công thương) và Trung tâm Sản xuất sạch Việt Nam (Bộ Giáo dục và Đào tạo), Tài liệu hướng dẫn sản xuất sạch hơn ngành sản xuất tinh bột sắn, 2010.
- [3] Hợp phần sản xuất sạch hơn trong công nghiệp (Bộ Công thương) và Trung tâm Sản xuất sạch Việt Nam (Bộ Giáo dục và Đào tạo), Tài liệu hướng dẫn sản xuất sạch hơn ngành sản xuất bia, 2010.
- [4] Trung tâm sản xuất sạch hơn - Chi cục Bảo vệ môi trường Thành phố Hồ Chí Minh, Tài liệu hướng dẫn sản xuất sạch hơn ngành chế biến thủy sản, NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2011.
- [5] D. Spuhler, UASB Reactor, SSWM (Sustainable sanitation and water management), Switzerland, 2015.
- [6] A. Mudhoo, S. Kumar, Effects of heavy metals as stress factors on anaerobic digestion processes and biogas production from biomass, *International Journal of Environmental Science and Technology* 10 (2013) 1383.
- [7] H. Q. Yu, J. H. Tay, Herbert H. P. Fang, The roles of calcium in sludge granulation during uasb reactor start-up, *Water Research* 35 (2001) 1052.
- [8] R. Sanjeevi, Abbasi Tasneem, S. A. Abbasi, Role of calcium (II) in anaerobic sludge granulation and UASB reactor operation: A method to develop calcium-fortified sludge outside the UASB reactors, *Indian Journal of Biotechnology* 12 (2013) 246.
- [9] J. H. Ahn, T. H. Do, S. D. Kim, S. Hwang, The effect of calcium on the anaerobic digestion treating swine wastewater, *Biochemical Engineering Journal* 30 (2006) 33.
- [10] J. E. Schmidt, B. K. Ahring, Effects of magnesium on thermophilic acetate-degrading granules in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors, *Enzyme and Microbial Technology* 15 (1993) 304.
- [11] Metcalf, Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw Hill Companies, Inc, 2003.
- [12] B. Q. Icela, S. P. Mónica, G. A. Julisa, Performance of an UASB Reactor at Lab-Scale Treating Domestic Wastewater with Low Concentrations of Copper, *British Journal of Applied Science & Technology* 7 (2015) 456.
- [13] C. Y. Lin, C. C. Chen, Effect of heavy metals on the methanogenic uasb granule, *Water Research* 33 (1999) 409.
- [14] A.S. Tanksali, Treatment of sugar industry wastewater by Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor, *International Journal of ChemTech Research* 5 (2013) 1246.
- [15] H.Q. Yu, H.H.P. Fang, J. H. Tay, Effects of Fe^{2+} on sludge granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactors, *Water Science and Technology* 41 (2000) 199.
- [16] M. Sarioglu, S. Akkoyun, T. Bisgin, Inhibition effects of heavy metals on anaerobic sludge, *Proceedings of the 11th International Conference on Environmental Science and Technology* (2009) 1269.

The Effects of some Metal Ions on the Treatment Efficiency of a High Rate Anaerobic System Applied for Organic-Rich Wastewater

Dinh Duy Chinh, Le Thi Hoang Oanh, Nguyen Thi Ha

Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi

Abstract: The effects of metal ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} at different concentrations in organic-rich wastewater on treatment efficiency of an Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) system were

assessed based on COD removal efficiency and biogas yield under the same conditions such as temperature $\sim 35^{\circ}\text{C}$, pH ~ 7 , organic loading rate (OLR) $\sim 2,28 \text{ g/L.d}$, and $\text{COD}_{\text{influent}} \sim 2100 \text{ mgO}_2/\text{L}$. The results showed that treatment efficiency of UASB system was dependent on concentrations and types of metal ions. In cases of Ca^{2+} and Mg^{2+} , when ion concentrations were at suitable levels ($300 \text{ mgCa}^{2+}/\text{L}$, $100\text{-}1000 \text{ mgMg}^{2+}/\text{L}$), volume of CH_4 yield increased significantly (13 - 25%). However, at high concentration such as Mg^{2+} of 2400 mg/L , there was inhibition of anaerobic digestion process. Differently, Cu^{2+} caused inhibition of anaerobic process at all investigated concentrations; the higher the Cu^{2+} concentration, the lower the COD removal efficiency. Accordingly, volume of CH_4 yield decreased 26 - 28%.

Keywords: UASB, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , biogas.