



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0026047

(51)⁷ C02F 1/00

(13) B

(21) 1-2018-04976

(22) 07/11/2018

(45) 26/10/2020 391

(43) 25/01/2019 370A

(73) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (VN)
334 Nguyễn Trãi, quận Thanh Xuân, thành phố Hà Nội

(72) Nguyễn Mạnh Khải (VN); Phạm Thị Thuý (VN); Đặng Thị Thanh Huyền (VN).

(54) QUY TRÌNH CHẾ TẠO VẬT LIỆU LÀM GIÁ THỂ DI ĐỘNG CHO BỂ LỌC
SINH HỌC TỪ XƠ MƯỚP

(57) Sáng chế đề xuất quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ
xơ mướp bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị vật liệu xơ mướp thô;

(ii) ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch canxi hydroxit 30%;

(iii) ngâm trong dung dịch polyme; và

(iv) phơi khô và thu vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp.

Quy trình này có giá thành rẻ, vật liệu thu được từ quy trình có thể được áp dụng làm
giá thể di động tại các mô hình bể lọc sinh học có giá thể chuyển động MBBR mang lại
hiệu quả tốt, thân thiện với môi trường và có tiềm năng phát triển cao.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực xử lý nước thải bằng công nghệ sinh học. Cụ thể, sáng chế đề cập đến quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Hiện nay, với tốc độ công nghiệp hoá và đô thị hoá ngày càng tăng, ô nhiễm môi trường, đặc biệt là môi trường nước, do lượng lớn nước thải sinh hoạt, công nghiệp, v.v., thải ra mà chưa được xử lý. Nhiều công nghệ đã được ứng dụng nhằm xử lý nước thải đạt chất lượng yêu cầu trước khi xả ra môi trường như công nghệ màng lọc, công nghệ lọc sinh học, công nghệ bùn hoạt tính, v.v., đã được áp dụng. Tuy nhiên, chi phí xử lý và hiệu quả xử lý đang là vấn đề được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm, nhằm tối ưu hoá các yếu tố này (*Inaam và ccs, 2014*).

Bể lọc sinh học có giá thể chuyển động MBBR (moving bed biofilm reactor) là công nghệ mô hình xử lý nước thải hiếu khí, giá thành rẻ và dễ xây dựng. Công nghệ này thường được sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt. Nước thải đi vào bể lọc, sẽ chảy qua và được lọc bởi các lớp vật liệu lọc (giá thể). Màng sinh học sẽ phát triển trên bề mặt lớp vật liệu lọc này. Tại đây, diễn ra các quá trình sinh học, giúp ổn định các thành phần hữu cơ của nước thải (*Inaam và nck, 2014; Kamstra và nck, 2017*). Công nghệ MBBR được đánh giá rất cao, bởi vì vật liệu làm giá thể có tỷ trọng nhẹ hơn nước đảm bảo điều kiện lơ lửng được, các giá thể này luôn chuyển động không ngừng trong toàn thể tích bể nhờ các thiết bị thổi khí và cánh khuấy qua đó thì mật độ vi sinh ngày càng gia tăng, hiệu quả xử lý chất hữu cơ và chất dinh dưỡng ngày càng cao (*Đỗ Thị Thi và nck, 2014*). Tuy nhiên, một hệ thống xử lý nước thải không những cần có hiệu quả xử lý tốt, mà đồng thời cũng phải có chi phí hợp lý. Một trong những giải pháp để làm giảm chi phí vận hành là tận dụng nguồn nguyên liệu giá rẻ để làm vật liệu giá thể.

Việc sử dụng xơ mướp (*Luffa cylindrica*) như một loại vật liệu thay thế, hoàn toàn phân hủy sinh học và không có các sản phẩm phụ độc hại đã được sử dụng rộng rãi. Trên thế giới, xơ mướp bắt đầu được sử dụng xử lý các sản phẩm độc hại, đặc biệt là đồng, từ nước thải công nghiệp đầu tiên ở Nhật Bản vào năm 1890, ngày càng được ưa chuộng và sử dụng ở nhiều nơi khác như Trung Quốc, Brazil (Trần Thị Thanh Hiếu, 2015; Laidani và nck, 2012).

Hiện nay trên thế giới, vật liệu chủ yếu để làm giá thể cho công nghệ MBBR là các loại nhựa được chế tạo với hình dạng đặc thù, phù hợp làm giá bám cho vi sinh vật.

Vật liệu mang Hel – X Bio Chip có xuất xứ từ Đức, làm từ HPDE, được sử dụng phổ biến trong vòng tầm 10 năm trở lại đây, có nhiều ứng dụng trong xử lý nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao như nước thải sản xuất bia, nước thải lò mổ, v.v.. Với cấu trúc đặc biệt, các giá thể vi sinh Hel-X Bio Chip tạo môi trường lý tưởng cho các vi khuẩn trong quá trình Anammox phát triển bám dính lên bề mặt và bên trong các lỗ rỗng. Màng vi sinh có thể kết hợp xử lý cả quá trình hiếu khí (Aerobic) và thiếu khí (Anoxic), giúp cho quá trình xử lý: COD, BOD, amoni, v.v., với tải trọng cao và đặc biệt xử lý amoni hiệu quả hơn các giá thể MBBR khác. Quá trình xử lý amoni được hiệu bằng quá trình oxy hóa của các vi khuẩn amoni nitrogen ($\text{NH}_4\text{-N}$) trong hai bước, đầu tiên là quá trình nitrit (NO_2) và sau đó là quá trình nitrat hóa (NO_3). Với mục đích này, các vi khuẩn nitrat hóa phải được cung cấp đủ oxy và các chất nền khác. Tuy nhiên, số lượng vi sinh phụ thuộc vào diện tích bề mặt có sẵn cho sự phát triển vi sinh vật, Hel-X Chip tạo điều kiện sống tối ưu cho vi khuẩn (Barwal và nck, 2014).

Hạt lọc Kaldnes (15 mm x 20mm) là loại vật liệu lọc động được thả nổi trong bể sinh học hiếu khí, thiếu khí hoặc bể xử lý nước thải hồ cá. Trong vòng từ 10 ngày đến 20 ngày vận hành, màng vi sinh sẽ được từ từ hình thành và ổn định dần và phát huy hiệu quả xử lý nước thải triệt để của mình. Thông thường, nước thải chứa hàm lượng NH_4^+ nhiều thì công nghệ sẽ được thiết kế bao gồm bể thiếu khí và hiếu khí. Hai bể này thường được chỉ định bổ sung giá thể MBBR hay còn gọi là hạt Kaldnes để tăng sinh khối vi sinh vật trong bể, từ đó, hiệu quả xử lý sẽ là sự cộng hưởng của 2 loại vi sinh lơ lửng và vi

sinh dính bám, phát huy khả năng loại bỏ nitơ ra khỏi nước thải, đảm bảo nước đầu ra đạt yêu cầu (*Barwal và nck, 2014*).

Giá thể vi sinh dạng cầu- đệm vi sinh dạng cầu được bổ sung trực tiếp vào bể sinh học. Bề mặt đáy được lắp đặt hệ thống phân phối khí. Hệ thống này sẽ giúp các quả cầu xoay chuyển liên tục trong lòng nước thải. Sau thời gian nhất định, từ 25-30 ngày, trên bề mặt tiếp xúc hình thành lớp màng vi sinh. Lớp màng này sẽ hấp thụ chất bẩn trong nước làm thức ăn để tăng trưởng sinh khối. Hình thành nên các chủng vi sinh: hiếu khí, thiếu khí, kỵ khí. Trong quá trình vận hành, các chủng vi sinh này sẽ liên tục phát triển và tăng sinh về số lượng, phong phú hơn về chủng loại, lớp vi sinh trong bể luôn được trẻ hóa và sẵn sàng tham gia việc phá vỡ mạch vòng xử lý triệt để ngay cả những chất khó phân hủy (*Greentech website*).

Ngoài ra, còn có rất nhiều các loại giá thể nhựa khác với cấu tạo tương tự đã được sử dụng ở nhiều nước trên thế giới. Như đã nêu trên, các loại vật liệu phổ biến hiện dùng để làm giá thể cho công nghệ MBBR tuy có phạm vi ứng dụng rộng rãi và hiệu quả đáng ghi nhận, nhưng vẫn còn tại nhiều hạn chế. Trong khi đó, mặc dù đã có nhiều nghiên cứu và ứng dụng thành công về vật liệu mới cho mô hình này, tuy nhiên giá thành chưa hợp lý, tính phổ biến chưa cao nên cũng chưa đáp ứng được nhu cầu sử dụng tại Việt Nam nói riêng và các nước trên thế giới nói chung (*Rauch và nck, 2014*).

Chính vì vậy việc nghiên cứu được một loại vật liệu có cách chế tạo đơn giản, tận dụng nguồn vật liệu địa phương chi phí thấp cho mô hình MBBR là việc làm có ý nghĩa thiết thực, giúp tăng cường hiệu quả xử lý, đem lại hiệu quả kinh tế so với các phương pháp sử dụng vật liệu truyền thống, góp phần đưa ra các hướng nghiên cứu mới trong tương lai. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu cũng tiến hành nghiên cứu vi sinh để đánh giá khả năng vi khuẩn sinh trưởng và phát triển trên vật liệu mới chế tạo.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là tạo ra vật liệu làm giá thể từ nguồn nguyên liệu địa phương, có hiệu quả xử lý chất hữu cơ và chất dinh dưỡng trong nước thải cao, có độ bền, chi phí vật liệu hợp lý.

Cụ thể, sáng chế đề xuất quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp. Trong đó, giá thể di động được tạo ra bằng xơ mướp biến tính với dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và dung dịch polyme.

Các tác giả sáng chế sử dụng xơ mướp (*Luffa cylindrica*) do xơ mướp có cấu trúc rỗng đặc biệt. Quan sát bằng mắt thường cho thấy xơ mướp gồm hai thành phần chính là vỏ bao ngoài và lõi, được liên kết bởi tổ chức các dây hình trụ rỗng và linh hoạt. Xơ mướp có kết cấu nhiều lớp dạng mặt lưới, có lỗ thoáng dày, tuy bề mặt bên trong thô ráp nhưng mặt ngoài lại khá nhẵn. Cấu tạo bên trong, phần ruột, được cấu thành từ các bó sợi kết nối đan xen nhau theo phương ngang, kết nối kéo dài từ đuôi đến ngọn quả, tạo thành mạng lưới các lỗ rỗng dày đặc. Các bó sợi bên trong khi khô khá dai, tuy nhiên có thể bẻ ngang được dễ dàng. Bên trong xơ mướp có từ 3-4 trụ rỗng dọc theo chiều dài quả.

Quan sát mặt cắt ngang của xơ mướp dưới kính hiển vi có thể nhận thấy sợi xơ mướp được cấu tạo từ nhiều sợi xenluloza đan xen chặt chẽ với nhau và các sợi tự do. Xenluloza chiếm 55% - 90% thành phần xơ mướp, được đo bằng phương pháp Kurschner và Hoffnere. Lignin chiếm 10 – 23%, được đo bằng sulfuric thủy phân với xúc tác dimethylanillin. Còn lại là thành phần hemixenluloza, tro, v.v., thành phần hóa học còn phụ thuộc yếu tố như nguồn gốc thực vật, điều kiện thời tiết (*Laidani và nck, 2011*).

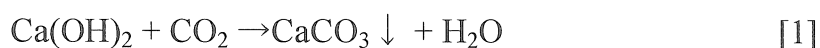
Ngoài ra, do có diện tích bề mặt lớn, sẽ tạo điều kiện cho vi sinh vật dễ dàng dính bám và phát triển, tạo điều kiện cho quá trình xử lý sinh học diễn ra tốt hơn. Về cơ bản, cấu tạo mạng lưới dày đặc của xơ mướp khá tương đồng với các loại giá thể di động hiện đang được sử dụng.

Nghiên cứu với xơ mướp làm vật liệu mang cho xử lý nước thải cho thấy đây là vật liệu giá thể tiềm năng trong xử lý nước thải sinh hoạt, với hiệu suất xử lý COD và nitơ lần lượt là 79% và 53% (*Phạm Thành Đạt và nck, 2018*). Theo tổng kết của Barwal và Chaudhary (*Barwal và nck, 2014*), hiệu suất của công nghệ MBBR trong xử lý nước thải lần lượt là 60-90% đối với COD và 40-85% đối với TKN, như vậy xơ mướp có hiệu quả xử lý nằm trong khoảng trung bình.

Tuy nhiên, hạn chế lớn nhất khi sử dụng vật liệu này là sự không ổn định trong môi trường nước thải, dễ bị phân hủy và mủn rữa, tuổi thọ rất ngắn (vài ngày), nếu áp dụng làm vật liệu lọc thì phải tiến hành kiểm tra và thay thế thường xuyên.

Chính vì vậy, trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sáng chế đã thực hiện biến tính xơ mướp nhằm làm tăng độ bền của xơ mướp. Kết quả là tạo ra giá thể di động giá rẻ, hiệu quả cao, và có tính bền để sử dụng trong mô hình MBBR.

Dung dịch chứa canxi hydroxit gọi chung là nước vôi, có tính bazơ trung bình-mạnh, có phản ứng mạnh với các axit và ăn mòn nhiều kim loại khi có mặt nước. Nó trở thành dạng sữa nếu đioxit cacbon đi qua đó, do sự kết tủa của canxi cacbonat mới tạo ra.



Dung dịch Ca(OH)_2 cùng kết tủa CaCO_3 ở một nồng độ nhất định được tạo ra dự đoán sẽ bám dính trên các sợi xơ mướp, làm chắc lại và tăng tính cứng của vật liệu, tăng tuổi thọ sử dụng của xơ mướp trong quá trình sử dụng thực tế.

Ngoài ra, nhóm nghiên cứu sử dụng thêm dung dịch polyme chống thấm tồn tại ở dạng keo đặc, dễ dàng pha loãng với nước hay các dung môi khác. Bản chất của dung dịch là polyme tổng hợp tồn tại dạng nhũ tương (emulsion), khi pha với một lượng nhỏ nước tạo ra các thể huyền phù (dispersion) có tác dụng chính là dẻo hóa và tăng tính bám dính cho các thành phần vật liệu khác, như xi măng, vữa bê tông, v.v., thường được dùng cho các bề mặt vữa trát hay bê tông như sàn mái, sàn nhà, v.v.. Loại dung dịch này có tác dụng ngăn chặn sự thấm nước cho mặt trát phủ, chính vì vậy nghiên cứu hướng đến sử dụng dung dịch polyme như một loại chất gia cường để làm tăng tăng khả năng chống chịu của xơ mướp trong môi trường nước thải và đồng thời làm tăng số lỗ rỗng cũng như diện tích tiếp xúc bề mặt.

Từ cơ sở khoa học của nghiên cứu này là dựa trên đặc tính của hai chất nêu trên, nghiên cứu giả thiết rằng các chất này sẽ tạo lớp bọc từ kết tủa CaCO_3 và phần dư Ca(OH)_2 hay lớp phim polyme còn lại sau khi đã bay hơi hết nước của dung dịch polyme. Lớp kết tủa/lớp màng hình thành sau quá trình phơi khô này sẽ có tác dụng như một màng ngăn nhân tạo, đảm bảo ngăn ngừa sự tiếp xúc của xơ mướp với nước, góp phần tăng

cường tuổi thọ sử dụng của xơ mướp trong các hệ bể. Không những vậy, do kích thước nhỏ và bám dính trực tiếp lên bề mặt từng lỗ rỗng, lớp màng trên sẽ không chỉ gia tăng đáng kể diện tích tiếp xúc trực tiếp bề mặt mà vẫn đảm bảo được cấu trúc gồ ghề và khả năng bám dính của các vi sinh vật lên vật liệu. Ngoài ra, tính keo dính của dung dịch polyme sẽ làm tăng khả năng liên kết giữa các sợi xơ, đảm bảo các cấu trúc mắt rỗng của xơ mướp được vững bền hơn, tránh việc xơ mướp nhanh chóng bị mủn rữa khi sử dụng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 thể hiện hình ảnh các mẫu vật liệu xơ mướp. Trong đó, A: xơ mướp khô chưa qua xử lý; và B: vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình theo sáng chế.

Hình 2 thể hiện hình ảnh chụp qua kính hiển vi của xơ mướp khô chưa qua xử lý và vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình theo sáng chế. Trong đó, T – N: mặt cắt ngang xơ mướp khô chưa qua xử lý; B – N: mặt cắt ngang vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình theo sáng chế; T – D: mặt cắt dọc xơ mướp khô chưa qua xử lý; và B – D: mặt cắt dọc vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình theo sáng chế.

Hình 3 là biểu đồ thể hiện kết quả xử lý của mô hình MBBR sử dụng xơ mướp khô chưa xử lý. Trong đó, A: hiệu quả xử lý COD; và B: hiệu quả xử lý TN.

Hình 4 là biểu đồ thể hiện kết quả xử lý của mô hình MBBR sử dụng vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp. Trong đó, A: hiệu quả xử lý COD; và B: hiệu quả xử lý TN.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các bước của quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp được mô tả cụ thể dưới đây.

- (i) Chuẩn bị vật liệu xơ mướp thô

Xơ mướp *Luffa cylindrica* khô thu mua từ người nông dân, được rửa sạch và phơi khô một lần nữa, cắt thành miếng có chiều dày khoảng 5-6 cm, thu được vật liệu xơ mướp thô. Việc rửa sạch xơ mướp giúp loại bỏ các tạp chất hoặc chất bẩn bám vào xơ mướp trong quá trình thu hoạch và để khô của người nông dân, và sau đó phơi khô lại để đảm bảo thu được xơ mướp khô làm nguyên liệu cho các giai đoạn tiếp theo. Xơ mướp được cắt thành miếng có kích thước 5-6 cm để giúp tạo điều kiện thuận tiện cho việc ngâm trong các dung dịch, đảm bảo các dung dịch tiếp xúc với toàn bộ bề mặt của xơ mướp và đây cũng là kích thước phù hợp đối với vật liệu làm giá thể cho bể sinh học MBBR.

(ii) Ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch canxi hydroxit 30%

Ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch canxi hydroxit 30% được thực hiện như sau. Cho dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30% vào bình chứa với lượng khoảng 50% dung tích bình, sau đó cho vật liệu xơ mướp thô vào bình. Thời gian ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch là 48 giờ. Bình chứa có thể là bình bất kỳ làm bằng nguyên liệu bền trong dung dịch canxi hydroxit. Các loại bình như vậy có thể được mua sẵn trên thị trường và người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực hóa học sẽ biết cách lựa chọn bình chứa phù hợp.

Sau 48 giờ, vớt vật liệu xơ mướp thô sau khi ngâm ra và mang đi phơi khô trong 48 giờ tiếp theo, thu được vật liệu xơ mướp biến tính.

Vật liệu xơ mướp thô sau khi được ngâm trong dung dịch canxi hydroxit 30% và phơi khô được coi là hoàn thành quá trình biến tính. Vật liệu xơ mướp biến tính sẽ cứng hơn so với xơ mướp chưa biến tính và trên bề mặt và bên trong lõi xơ của vật liệu xơ mướp biến tính có nhiều bột mịn CaCO_3 bám dính trên các lỗ rỗng.

Thời gian thực hiện ngâm 48 giờ là để phản ứng kết tủa CaCO_3 của dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ với khí cacbonic trong không khí xảy ra với mức vừa đủ. Thời gian ngắn hơn thì lượng kết tủa CaCO_3 không đủ để bao phủ bề mặt lõi xơ, còn thời gian ngâm dài hơn thì cũng không hiệu quả do lượng CaCO_3 tạo ra dư thừa, cũng sẽ không bám vào lõi xơ nữa mà sẽ chỉ kết tủa trong dung dịch. Ngoài ra, nếu thời gian ngâm quá dài thì phản ứng tạo kết tủa này cũng sẽ kết thúc vào không tạo thêm CaCO_3 nữa.

(iii) Ngâm trong dung dịch polyme

Chuẩn bị dung dịch polyme bằng cách pha loãng dung dịch polyme với nước để tạo dung dịch polyme 30%, sau đó đổ dung dịch polyme vào bình chứa với lượng khoảng 40% dung tích bình chứa để ngâm vật liệu xơ mướp biến tính.

Dung dịch polyme được sử dụng là polyme chống thấm có thể mua sẵn trên thị trường. Loại polyme thích hợp để sử dụng trong quy trình theo sáng chế là dung dịch polyme có thành phần chủ yếu là acrylic-styren hoặc acrylic, chịu được nhiệt độ cao, độ nhớt ở 30°C là khoảng 3,5 – 8 kg/m.s, độ pH = 7 – 10. Polyme có thành phần chủ yếu là acrylic-styren hoặc acrylic có tính chất chống thấm tốt, các đặc tính phù hợp với mục đích ngâm vật liệu xơ mướp biến tính và giá thành phù hợp với mục tiêu giảm chi phí sản xuất. Polyme chống thấm sau khi bám lên vật liệu xơ mướp biến tính sẽ giúp ngăn chặn quá trình phân hủy hữu cơ, cũng như gia tăng tính kỵ nước của xơ mướp sau khi biến tính, từ đó làm tăng độ bền của xơ mướp.

Khoảng giá trị độ nhớt được chọn nằm trong khoảng 3,5 – 8 kg/m.s ở 30°C là khoảng độ nhớt phù hợp với cấu trúc của xơ mướp, giúp tạo điều kiện thuận lợi cho việc dung dịch polyme bám dính lên xơ mướp biến tính khi ngâm. Nếu độ nhớt quá thấp, lớp polyme bám dính lên vật liệu xơ mướp biến tính sẽ không giữ được độ đồng đều do tác động của trọng lực ở bước phơi khô vật liệu sau ngâm polyme. Còn nếu độ nhớt quá cao, do cấu trúc xốp của vật liệu xơ mướp biến tính, dung dịch polyme sẽ không tiếp xúc được các vùng sâu phía trong lõi của vật liệu, khiến cho lớp polyme sẽ không phủ lên được toàn bộ bề mặt của vật liệu xơ mướp biến tính. Hơn nữa, độ nhớt quá cao sẽ khiến cho lớp polyme được tạo thành trên bề mặt của vật liệu xơ mướp biến tính quá dày, mất độ thô ráp được tạo ra bởi các hạt bột mịn CaCO_3 bám dính trên các lỗ rỗng, khiến giảm bề mặt bám dính của vi sinh vật sau này.

Ngâm vật liệu xơ mướp biến tính vào bình chứa dung dịch polyme 30% trong thời gian khoảng 1 giờ, sau đó nhấc ra, thu được vật liệu sau ngâm polyme.

(iv) Phơi khô và thu vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp

Vật liệu sau ngâm polyme được mang đi phơi khô đến khi khô hoàn toàn, thu được vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp.

Thời gian phơi có thể kéo dài khoảng vài ngày để đạt độ khô hoàn toàn.

Qua quá trình phơi khô, dung môi (nước) trong dung dịch polyme sẽ bay hơi, khiến polyme cứng lại và đồng thời tạo ‘lớp nhựa bảo vệ’ cho xơ mướp. Quá trình phơi khô lần cuối này đảm bảo thời gian ổn định cấu trúc bề mặt vật liệu, đảm bảo các thành phần phụ gia ban đầu bám chặt vào xơ mướp, trở nên rắn và bền vững, đáp ứng được các yêu cầu cho sử dụng thực tế. Lớp kết tủa/lớp màng hình thành sau quá trình phơi khô này sẽ có tác dụng như một màng ngăn nhân tạo, đảm bảo ngăn ngừa sự tiếp xúc của xơ mướp với nước, góp phần tăng cường tuổi thọ sử dụng của xơ mướp trong các hệ bể. Không những vậy, do kích thước nhỏ và bám dính trực tiếp lên bề mặt từng lỗ rỗng, lớp màng trên sẽ không chỉ gia tăng đáng kể diện tích tiếp xúc trực tiếp bề mặt mà vẫn đảm bảo được cấu trúc gồ ghề và khả năng bám dính của các vi sinh vật lên vật liệu. Ngoài ra, tính keo dính của dung dịch polyme sẽ làm tăng khả năng liên kết giữa các sợi xơ, đảm bảo các cấu trúc mắt rỗng của xơ mướp được vững bền hơn, tránh việc xơ mướp nhanh chóng bị mủn rữa khi sử dụng.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Các tác giả sáng chế thực hiện sản xuất vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp *Luffa cylindrica* cho mô hình MBBR bằng quy trình theo sáng chế.

Thu mua xơ mướp *Luffa cylindrica* khô từ các hộ nông dân để làm nguyên liệu, rửa sạch và phơi khô lại một lần nữa. Cắt khúc xơ mướp sau khi phơi khô lại thành từng khúc dài 5 – 6 cm, thu vật liệu xơ mướp thô.

Chuẩn bị bình có dung tích 1 L, xếp 1 kg vật liệu xơ mướp thô vào trong bình và rót 500 ml dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30% vào bình. Thực hiện ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30% trong 48 giờ, sau đó vớt xơ mướp ra và phơi khô trong 48 giờ, thu được vật liệu xơ mướp biến tính.

Chuẩn bị bình có dung tích 1 L mới, xếp vật liệu xơ mướp biến tính thu được vào. Đồng thời, chuẩn bị dung dịch polyme. Dung dịch polyme được sử dụng là loại dung dịch

Bondex của Ấn Độ, có thành phần chủ yếu là acrylic – styren, độ nhớt ở 30°C là 3 – 8 (kg/m.s), độ pH = 8-10, có tính kháng kiềm. Pha loãng dung dịch polyme Bondex vào trong nước để đạt nồng độ 30%, đổ từ từ 200 ml dung dịch polyme vừa pha vào trong bình đã xếp vật liệu xơ mướp biến tính, thực hiện ngâm trong 1 giờ, sau đó nhấc ra để mang đi phơi khô.

Phơi khô vật liệu xơ mướp sau khi ngâm trong dung dịch polyme đến khi khô hoàn toàn (phơi khô tự nhiên trong 2 ngày), thu được vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp.

Để đánh giá chính xác hiệu quả của quy trình, các tác giả thực hiện thử nghiệm đánh giá so sánh các mẫu xơ mướp gồm:

- Mẫu 1: xơ mướp khô chưa qua xử lý; và
- Mẫu 2: vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình trên.

Về mặt cảm quan, mẫu 2 có độ cứng hơn mẫu 1 nhiều lần, có thể quan sát thấy mẫu 2 có bề mặt thô ráp hơn, cùng với lớp màng nhựa bảo vệ khác chắc chắn (Hình 1, trong đó A : mẫu 1 và B : mẫu 2).

Các mẫu được đem phân tích theo phương pháp BET, chụp kính hiển vi và đánh giá khối lượng riêng. Sau đó so sánh các mẫu 1 và 2. Kết quả được thể hiện trong Bảng 1 dưới đây.

Bảng 1

STT	Chỉ tiêu	Mẫu 1	Mẫu 2
1	Kích thước vật liệu (mm)	30-50	30-50
2	Khối lượng riêng (g/cm ³)	0,02519	0,02574
3	Thể tích rỗng (%)	87,5% ± 3%	82,5% ± 3%
4	Tổng diện tích hấp phụ bề mặt (m ² /g)	0,018	0,875
5	Đơn vị diện tích hấp phụ bề mặt tại p/p ² =0,15 (m ² /g)	0,002	0,849

Từ kết quả thu được, thấy giá trị tổng diện tích bề mặt hấp phụ của mẫu 2 có kết quả vượt trội gấp nhiều lần so với các mẫu 1, diện tích bề mặt các lỗ rỗng lớn đồng nghĩa với việc tạo môi trường bám dính cho các vi sinh vật tốt hơn, giúp nâng cao hiệu quả xử lý của hệ thống MBBR.

Hình ảnh mặt cắt ngang và cắt dọc của mẫu 1 và 2 khi quan sát dưới kính hiển vi được thể hiện trên Hình 2, trong đó T – N: mặt cắt ngang mẫu 1; B – N: mặt cắt ngang mẫu 2; T – D: mặt cắt dọc mẫu 1; và B – D: mặt cắt dọc mẫu 2. Qua đó, có thể thấy rõ mẫu 2 có lớp bọc quanh cấu trúc xơ mướp ban đầu.

Để đánh giá thêm về hiệu quả của quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp, thực hiện xử lý nước thải sử dụng vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình trên theo mô hình MBBR sử dụng tại Nhà máy xử lý nước thải Kim Liên – Hà Nội và đánh giá các chỉ tiêu xử lý nước cũng như độ bền của vật liệu khi sử dụng trong việc xử lý nước thải theo mô hình MBBR.

Điều kiện thử nghiệm: Công suất thiết kế của mô hình MBBR là $0,5\text{m}^3/\text{ngđ}$. Mô hình MBBR thử nghiệm bao gồm ngăn thiếu khí, ngăn xử lý MBBR, và ngăn lắng. Mô hình được duy trì sao cho độ pH trong bể thiếu khí và bể hiếu khí ở mức 6,5-8. Nồng độ oxy hoà tan DO ở các ngăn được đo hàng ngày để đảm bảo DO ở trong ngăn thiếu khí luôn duy trì ở mức 0,5-2 mg/l, và đối với ngăn hiếu khí, DO được duy trì ở mức >2 mg/l. Chỉ số thể tích bùn SVI (chỉ số đánh giá khả năng lắng của bùn) duy trì ở mức 100-150 mg/l. Trong trường hợp chỉ số SVI thấp hơn mức cho phép, bổ sung thêm đường đỏ (theo tỷ lệ khoảng C:N = 40:1) vào ngăn hiếu khí để tăng chất dinh dưỡng, tạo điều kiện cho vi sinh vật phát triển. Đây là các điều kiện luôn được chú ý trong quá trình vận hành thực tế vì ảnh hưởng lớn đến hoạt động của các vi sinh vật hiếu khí và thiếu khí, và từ đó ảnh hưởng đến kết quả xử lý chất hữu cơ và nitơ.

Quy trình thử nghiệm: Nước đầu vào được lấy từ bể lắng đợt 1 của Trạm xử lý nước thải Kim Liên. Sau đó, nước đầu vào được bơm đến ngăn thiếu khí. Trong ngăn thiếu khí có đặt máy khuấy để đảm bảo bùn không bị lắng. Nước thải sau đó được dẫn chảy tràn sang ngăn hiếu khí có đặt các giá thể xơ mướp (ngăn MBBR). Ngoài ra, còn có đường tuần hoàn nước từ ngăn hiếu khí và tuần hoàn bùn từ ngăn lắng 2 sang ngăn thiếu

khí để tăng cường quá trình xử lý nitơ. Trong ngăn hiếu khí MBBR, hệ thống cấp khí được cung cấp để tạo điều kiện cho vi sinh vật hiếu khí sinh trưởng và phát triển. Đồng thời quá trình cấp khí phải liên tục với tốc độ cấp khí $0,1 \text{ m}^3/\text{phút}$ để đảm bảo được các vật liệu luôn ở trạng thái lơ lửng và chuyển động xáo trộn liên tục trong suốt quá trình phản ứng. Vi sinh vật có khả năng phân giải các hợp chất hữu cơ sẽ dính bám và phát triển trên bề mặt các vật liệu. Thời gian thử nghiệm là 1 tháng, trong đó thực hiện thử nghiệm với mô hình MBBR sử dụng xơ mướp khô chưa qua xử lý (mẫu 1) và mô hình MBBR sử dụng vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình trên (mẫu 2). Các mẫu thí nghiệm được lấy từ đầu vào, ngăn thiếu khí và sau ngăn lắng, sau đó được phân tích COD, TN, DO, độ pH và nhiệt độ.

Nước thải từ trạm xử lý nước thải Kim Liên có độ pH dao động trong khoảng $7,4 \pm 0,25$, nhiệt độ dao động từ $25 \pm 4,5^\circ\text{C}$, tuy nhiên COD và TN dao động trong khoảng tương đối cao, lần lượt là $175,2 \pm 32,5 \text{ mg/L}$ và $45,7 \pm 1,9 \text{ mg/L}$. Sự dao động về nồng độ TN và COD là do đôi khi nước thải bị pha loãng.

Kết quả thử nghiệm với mô hình MBBR sử dụng xơ mướp khô chưa xử lý (mẫu 1): hiệu quả xử lý COD và TN của mẫu 1 lần lượt là $79 \pm 13\%$ và $53 \pm 22\%$ (Hình 3).

Kết quả thử nghiệm với mô hình MBBR sử dụng vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình trên (mẫu 2): hiệu quả xử lý COD và TN của mẫu 2 lần lượt là $76 \pm 15\%$ và $71 \pm 8\%$ (Hình 4).

Ngoài ra, kết quả ban đầu cho thấy, với cùng điều kiện nước thải sinh hoạt và điều kiện vận hành (tốc độ thổi khí), vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình trên (mẫu 2) có độ bền tốt hơn nhiều so với xơ mướp khô chưa xử lý (mẫu 1). Sau một tháng, mẫu 2 mới có hiện tượng bắt đầu bị phân hủy, trong khi mẫu 1 có hiện tượng phân hủy sau khoảng 5 ngày.

Ngoài ra, phân tích vi sinh đối với mẫu xơ mướp sử dụng các kỹ thuật sinh học phân tử cho thấy mật độ vi sinh vật bám được trên vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp thu được từ quy trình theo sáng chế ($6,2 \times 10^5 \text{ CFU/g}$), và cao hơn xấp xỉ 14 lần so với mật độ vi sinh vật phát triển trong nước thải bể chứa xơ mướp khô

chưa xử lý ($4,4 \times 10^4$ CFU/ml). Có ít nhất 5 loài khác nhau trong quần xã vi sinh vật khi dựa trên quan sát hình thái.

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Sáng chế đề xuất quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp *Luffa cylindrica*, quy trình theo sáng chế đã tận dụng được các loại vật liệu rẻ tiền, có sẵn tại địa phương, tạo ra vật liệu làm giá thể cho bể MBBR chi phí thấp, hiệu quả cao.

Tài liệu tham khảo

1. Đỗ Thị Thi, Trần Long Vương, Bùi Thị Khánh Vân, Nguyễn Thị Quyên, *Nghiên cứu khả năng ứng dụng vật liệu tự nhiên làm giá thể sinh học trong xử lý nước thải sản xuất ngành bia bằng công nghệ MBBR*, Đề tài NCKH. 2014.
2. Trần Thị Thanh Hiếu, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ xơ mướp và khảo sát khả năng hấp phụ ion Zn^{2+} trong môi trường nước*, 2015.
3. Laidani. Y, Hanini S., Morthar. G, Heninia. 2012. *Study of a fibrous annual plant luffa cylindryca for paper application*. Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 31, No. 4.
4. Laidani. Y, Hanini S., Morthar. G, Heninia. 2011. *Use of fiber Luffa Cylindrica for waters traitement charged in copper. Study of the possibility of its regeneration by desorption chemical*, Energy Procedia. Volume 6, 381-388
5. Phạm Thành Đạt, Đặng Thị Thanh Huyền, Nguyễn Mạnh Khải, Phạm Thị Thuý. *Nghiên cứu đánh giá vật liệu mang dạng xơ mướp sử dụng trong bể MBBR để xử lý nước thải sinh hoạt*. Tạp chí Xây dựng. Số 4-2018. 38-41.
6. Barwal A., Chaudhary R., 2014. *To study the performance of biocarriers in moving bed biofilm reactor (MBBR) technology and kinetics of biofilm for retrofitting the existing aerobic treatment systems: a review*. Rev. Envi. Sci. Biotech. Vol.13, 285-299.
7. Calderón, K., Martín-Pascual, J., Poyatos, J. M., Rodelas, B., González-Martínez, A., & González-López, J. (2012), *Comparative analysis of the bacterial diversity in a lab-scale moving bed biofilm reactor (MBBR) applied to treat urban wastewater under different operational conditions*, Bioresource Technology, 121, 119-126.
8. Inaam N. Ali, Hussein A. Sabtie., Khalid F. Hassan., Shaima. F., Amal H. Hmood, Saba, H. Ubeed. (2014), *Moving bed biofilm reactor technology as batch system in wastewater treatment*, Ministry of Science and Technology.
9. Kamstra, A., Blom, E., & Terjesen, B. F. (2017), *Mixing and scale affect moving bed biofilm reactor (MBBR) performance*, Aquacultural Engineering, 78, 9-17.
10. Công ty vật liệu lọc Đức Phát – Greentech website
<http://giathebamvisinh.com/san-pham/dem-vi-sinh-d100/>
11. <http://doc.edu.vn/tai-lieu/de-tai-danh-gia-nguon-nguyen-lieu-muop-huongva-ca-chua-tu-mot-so-dia-phuong-thuoc-khu-vuc-phia-nam-10610/>
12. Bernd Jürgen Rauch. 2014. *Choosing a suitable biofilm carrier media*. Feature: Filtration & Separation, 32-34.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình chế tạo vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp bao gồm các bước:

(i) chuẩn bị vật liệu xơ mướp thô

thu mua xơ mướp *Luffa cylindrica* khô, rửa sạch và phơi khô một lần nữa;

cắt xơ mướp khô thành miếng có chiều dày khoảng 5-6 cm, thu được vật liệu xơ mướp thô;

(ii) ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch canxi hydroxit 30%

cho dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 30% vào bình chứa với lượng khoảng 50% dung tích bình;

cho vật liệu xơ mướp thô vào và ngâm vật liệu xơ mướp thô trong dung dịch 48 giờ ;

vớt vật liệu xơ mướp thô sau khi ngâm ra và mang đi phơi khô trong 48 giờ tiếp theo, thu được vật liệu xơ mướp biến tính;

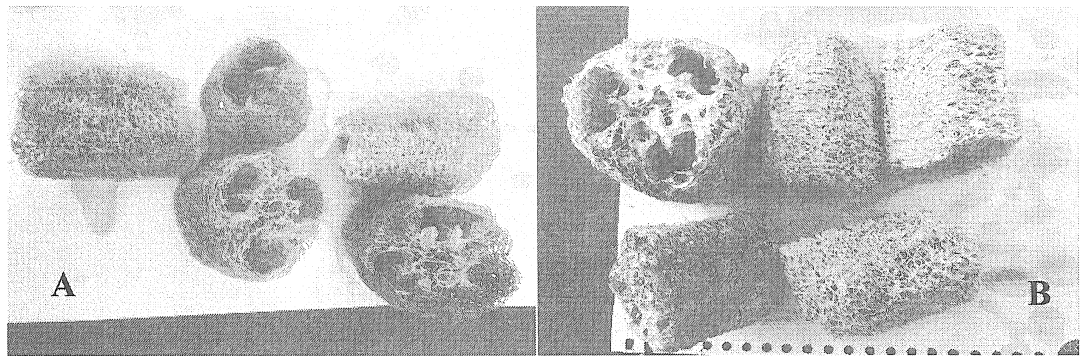
(iii) ngâm trong dung dịch polyme

chuẩn bị dung dịch polyme bằng cách pha loãng dung dịch polyme với nước để tạo dung dịch polyme 30%, sau đó đổ dung dịch polyme vào bình chứa với lượng khoảng 40% dung tích bình chứa để ngâm vật liệu xơ mướp biến tính; trong đó, dung dịch polyme được sử dụng là polyme chống thấm có thành phần chủ yếu là acrylic-styren hoặc acrylic, chịu được nhiệt độ cao, độ nhớt ở 30°C là khoảng 3,5 – 8 kg/m.s, và độ pH = 7 – 10;

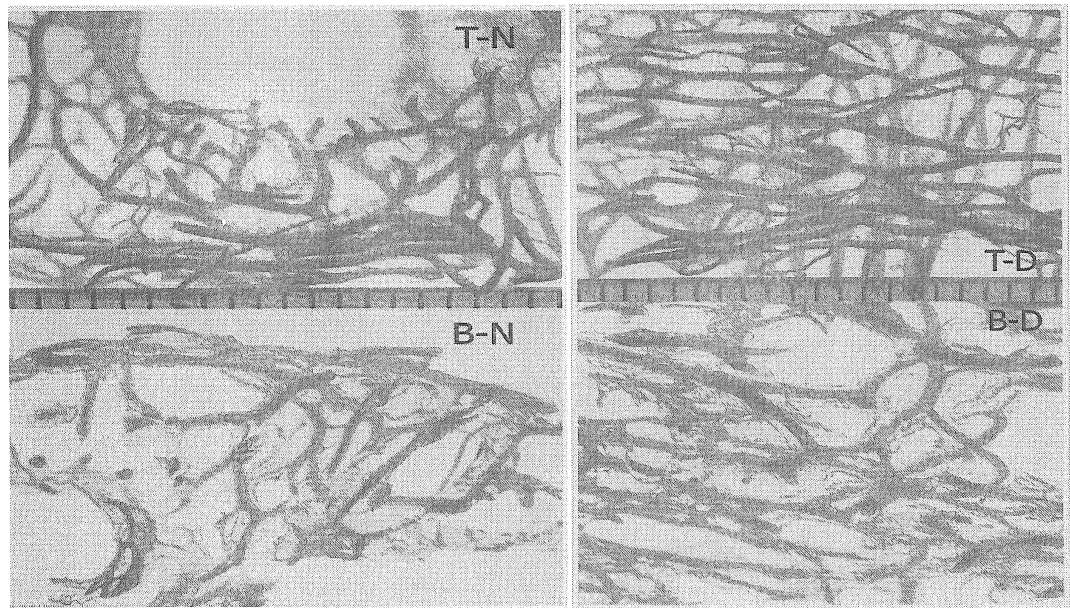
ngâm vật liệu xơ mướp biến tính vào bình chứa dung dịch polyme 30% trong thời gian khoảng 1 giờ, sau đó nhấc ra, thu được vật liệu sau ngâm polyme; và

(iv) phơi khô và thu vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp

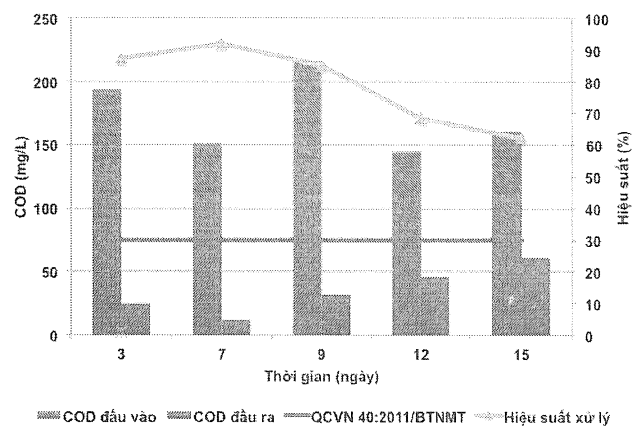
phơi khô vật liệu sau ngâm polyme đến khi khô hoàn toàn, thu được vật liệu làm giá thể di động cho bể lọc sinh học từ xơ mướp.



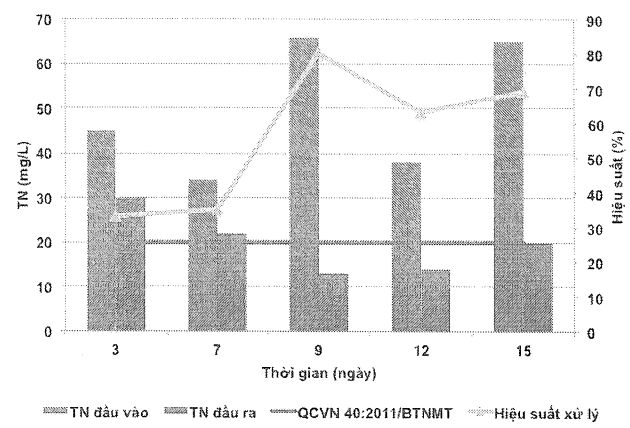
Hình 1



Hình 2

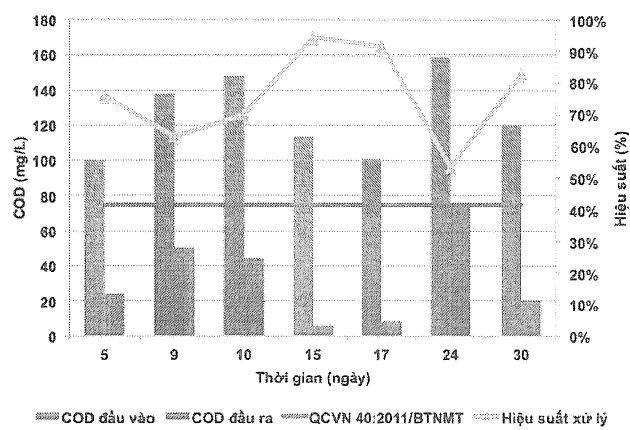


A

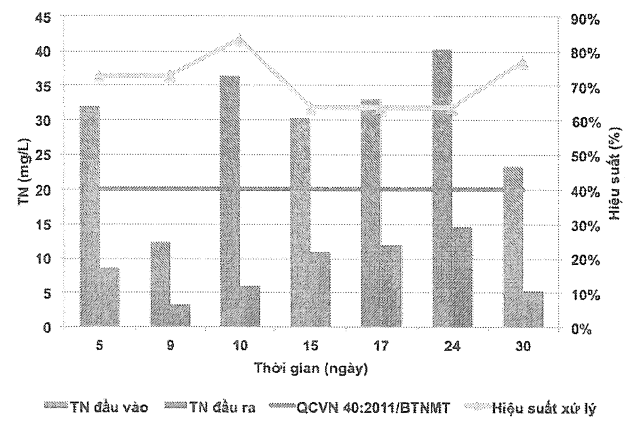


B

Hình 3



A



B

Hình 4