

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN PH ĐẾN QUÁ TRÌNH PHÂN HỦY KỶ KHÍ HAI PHA CHẤT THẢI RẮN HỮU CƠ CÓ KHẢ NĂNG PHÂN HỦY SINH HỌC

Phạm Văn Định^{a,*}, Nguyễn Đình Mạnh^b, Trần Hoài Lê^a

^aKhoa Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội,
55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

^bHọc viện cao học, Khoa Kỹ thuật Môi trường, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội,
55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 17/11/2022, Sửa xong 07/03/2023, Chấp nhận đăng 07/03/2023

Tóm tắt

Điều kiện pH là yếu tố cơ bản ảnh hưởng tới quá trình phân hủy kỵ khí, nhưng chưa được nghiên cứu nhiều trong các hệ thống phân hủy kỵ khí hai pha với cơ chất là chất thải sinh hoạt. Do đó, mục tiêu nghiên cứu này nhằm khảo sát ảnh hưởng của điều kiện pH đến hệ thống hai pha phân hủy chất thải rắn sinh hoạt hữu cơ. Hệ thống gồm một bể thủy phân và một bể mê-tan. Chất thải rắn hữu cơ thu thập từ nguồn chất thải rắn sinh hoạt được thủy phân trong bể thủy phân ở các điều kiện pH khác nhau trong khoảng 4,5 đến 6,0. Sau đó, thành phần dịch thủy phân được tách khỏi chất nền và bơm vào bể mê-tan. Các bể phản ứng được duy trì ở nhiệt độ ấm (36-37°C). Kết quả thu nhận ở bể thủy phân cho thấy pH trong khoảng 4,5 – 6,5 không ảnh hưởng nhiều đến quá trình thủy phân. Chỉ 72-74% cơ chất chuyển hóa thành các thành phần trong dịch thủy phân với 62-63% cơ chất ở dạng hòa tan. Ngược lại, pH là yếu tố ảnh hưởng rõ ràng đến quá trình sản sinh khí sinh học ở bể mê-tan. Ở điều kiện cơ chất có pH 6,5, sản lượng và chất lượng khí ổn định lần lượt là 485 m³/kg-VS với 71,6% CH₄. Các giá trị này lần lượt cao hơn 8% và 8,5% so với các kết quả thu nhận được ở điều kiện cơ chất pH 4,5. Nguyên nhân là do điều kiện pH thấp làm ức chế hoạt động của vi sinh.

Từ khoá: chất thải rắn hữu cơ; mê-tan; phân hủy kỵ khí; phân pha; thủy phân.

EFFECTS OF PH CONDITIONS ON TWO-STAGE ANAEROBIC DIGESTION OF BIODEGRADABLE ORGANIC SOLID WASTE

Abstract

The pH condition is the fundamental factor affecting the anaerobic digestion, but has not been studied much in two-stage anaerobic digestion of municipal solid waste. Therefore, the objective of this study is to investigate the effect of the pH on the two-stage anaerobic digestion system to deal with organic municipal solid waste. The system contained one hydrolysis tank and one methane reactor. The organic solid waste from source of municipal solid waste was hydrolyzed in the hydrolysis tank at different pH conditions in the range of 4.5-6.5. The liquid hydrolysate component was then separated from the substrate and pumped into the methane reactor. The reactors were maintained at a temperature of 36-37°C. The results obtained in the hydrolysis tank showed that the pH in the range 4.5 – 6.5 did not significantly affect the hydrolysis process. Only 72-74% of the substrate is converted to components in the liquid phase with 62-63% in the soluble form. In contrast, pH affected clearly on biogas quality and quantity in the methane reactor. For substrate condition with pH 6.5, the yield and gas quality were stable at 485 m³/kg-VS with 71.6% CH₄, respectively. These values were 8% and 8.5% higher than those obtained at pH 4.5. The reason is due to low pH conditions inhibit microbial activity.

Keywords: anaerobic digestion; hydrolysis; methane; organic solid waste; two-stage.

[https://doi.org/10.31814/stce.huce2023-17\(3V\)-13](https://doi.org/10.31814/stce.huce2023-17(3V)-13) © 2023 Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (ĐHXDHN)

*Tác giả đại diện. Địa chỉ e-mail: dinhpv@huce.edu.vn (Định, P. V.)

1. Giới thiệu

Quá trình phân hủy kỵ khí (PHKK) ngày càng trở thành mắt xích quan trọng trong các hệ thống quản lý chất thải bền vững, đặc biệt là quản lý chất thải rắn sinh hoạt [1]. Riêng chất thải rắn sinh hoạt (CTRSH) hiện đang phát sinh hơn một tỉ tấn mỗi năm trên toàn thế giới và không ngừng tăng lên hàng năm [2]. Thành phần chủ yếu (50-60%) của CTRSH là chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học (CTRHC) với đặc tính có độ ẩm cao [1, 2, 3]. Theo thống kê ở Việt Nam, thành phần CTRHC cũng chiếm tỉ trọng cao trong khoảng 46-72% với độ ẩm trong khoảng 65-95% [4]. Việc chôn lấp thành phần chất thải này đang dần phải hạn chế do các yếu tố gây ô nhiễm môi trường nước mặt, nước ngầm và làm phát sinh khí nhà kính [1]. Áp dụng công nghệ oxy hóa nhiệt độ cao (đốt) hoặc sử dụng quá trình phân hủy hiếu khí (composting) sẽ tiêu tốn nhiều năng lượng [5]. Bên cạnh đó, để đảm bảo không phát sinh ô nhiễm môi trường thứ cấp ở các dạng công nghệ này, yêu cầu phải có thêm hệ thống xử lý khí thải hoặc xử lý mùi. Trong khi đó, thông qua quá trình PHKK, thành phần hữu cơ được chuyển hóa thành năng lượng tái tạo dưới dạng bio-hythane (biogas) [1]. Vì vậy, việc ứng dụng quá trình PHKK trong xử lý CTRHC ngày càng được chú trọng nghiên cứu.

Quá trình PHKK là chuỗi các bước phản ứng sinh hóa tuần tự bao gồm thủy phân, lên men axit, axetat hóa, và sinh mê-tan [1]. Các sản phẩm của bước chuyển hóa trước là cơ chất đầu vào cho bước chuyển hóa tiếp theo. Do đó, cả quá trình sẽ hoạt động tốt khi có sự cân bằng giữa các bước chuyển hóa này [5, 6, 7]. Hiện nay, dạng công nghệ phân hủy kỵ khí đang được ứng dụng phổ biến rộng rãi nhất là công nghệ PHKK đơn tầng (Single-stage anaerobic digestion - SAD). Ở đây, toàn bộ các bước phản ứng sinh hóa được thực hiện trong cùng một bể phản ứng [1, 6]. Đặc điểm của loại hình công nghệ này là thiết bị có cấu tạo đơn giản [6]. Tuy nhiên, các bước phản ứng được thực hiện bởi các nhóm vi sinh có các điều kiện sinh trưởng khác nhau. Nhóm lên men axit là các vi khuẩn tùy tiện có thể hoạt động trong điều kiện có mặt của Oxy và môi trường pH thấp. Trong khi đó, vi khuẩn axetat và sinh mê-tan lại là các vi sinh kỵ khí nghiêm ngặt (môi trường không có Oxy), chỉ sinh trưởng với điều kiện pH >6,2 (tối ưu ở khoảng pH 7,0-7,5) [7]. Vì vậy, sự dao động về tải lượng hay tính chất của cơ chất nền sẽ làm mất cân bằng hoạt động giữa các nhóm vi sinh, kết quả là hệ thống không thể chuyển hóa cơ chất [1]. Do đó, người ta đưa ra ý tưởng phân tách quá trình thủy phân/ lên men axit và lên men axetat/ sinh mê-tan diễn ra ở hai bể phản ứng khác nhau (two-stage anaerobic digestion – TAD). Theo đó, công nghệ TAD được cho là ổn định hơn, cung cấp nhiều chế độ vận hành hơn, và hiệu suất chuyển hóa năng lượng cao hơn [1, 7]. Begum và cs. [8] chứng minh rằng TAD hiệu quả hơn 21% trong việc loại bỏ COD (như cầu oxy hóa hóa học) so với SAD đối với cơ chất nước rỉ rác. Phạm Văn và cs. [9] báo cáo rằng SAD chỉ chuyển hóa thành công 17,8-22,3% lượng carbon ban đầu thành khí CH₄, trong khi đó, TAD đã chuyển hóa được 41,7% lượng carbon trong cơ chất thành CH₄ khi thực hiện thí nghiệm với chất thải nông nghiệp. Ganesh và cs. [10] cho thấy rằng TAD cho phép chuyển hóa cơ chất tốt hơn SAD khi phân hủy chất thải rau củ quả. Văn và cs. [1] đánh giá các nghiên cứu gần đây về PHKK chất hữu cơ, đã chỉ ra rằng phần lớn các nghiên cứu thực nghiệm đều cho kết quả TAD cho hiệu suất sinh học cao hơn SAD trong việc xử lý chất thải rắn hữu cơ. Điều kiện pH tác động trực tiếp đến hoạt động của các hệ vi sinh, nên nó được coi là thông số cơ bản quyết định sự thành công trong vận hành của các hệ thống PHKK [6, 11]. Do đó, ảnh hưởng của pH đến hệ thống TAD đã nhận được nhiều quan tâm nghiên cứu với nhiều cơ chất khác nhau như: chất thải nhà bếp [12], củ cải đường [13], chất thải thực vật [14] và nước rỉ rác [8]. Tuy nhiên, những nghiên cứu tương tự với nguồn cơ chất là CTRHC vẫn còn hạn chế thông tin. Hơn nữa, CTRHC thường được báo cáo có độ pH thấp (3,9-6,2), do đó việc điều chỉnh pH trong hệ thống TAD là cần thiết [3].

Việc ứng dụng PHKK để xử lý CTRHC đồng thời thu hồi năng lượng ở Việt nam gần đây cũng nhận được nhiều quan tâm khi mà công nghệ composting chưa thực sự mang lại kết quả như mong

đội [4]. Tuy nhiên, các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào quá trình SAD với chế độ vận hành theo mẻ, các nghiên cứu về hệ thống PHKK phân pha còn rất hạn chế ở Việt Nam [6].

Do đó, nghiên cứu này nhằm bước đầu đánh giá ảnh hưởng của pH đến hệ thống TAD sử dụng cơ chất là thành phần hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học của CTRSH. Trong đó, hiệu suất của quá trình được đánh giá thông qua sản lượng khí biogas thu được và sự loại bỏ chất hữu cơ tính theo COD.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Phương pháp phân tích hóa lý

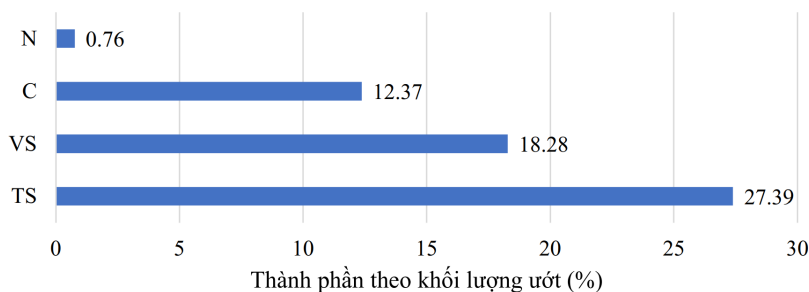
Thành phần tổng chất rắn (TS) và chất rắn dễ bay hơi (VS) của cơ chất được tiến hành đo lường ở điều kiện nhiệt độ lần lượt ở 105°C và 550°C [15]. Điều kiện pH được đo lường bằng máy đo pH (Total Meter - Đài Loan). Hàm lượng Carbon (C) của cơ chất được đo trực tiếp bằng thiết bị phân tích các-bon SSM-500 dựa trên nguyên lý đốt khô ở nhiệt độ 900°C [16]; Hàm lượng nitơ (N) của cơ chất được chiết thành dạng tan trong dung dịch theo phương pháp EPA 1687, và sau đó được phân tích bằng thiết bị phân tích ni tơ TN. Cả hai mô-đun SSM-500 và TN đều được trang bị trên máy phân tích TOC-Vcph (Shimadzu - Nhật Bản);

Nhu cầu oxy hóa hóa học (COD) tổng và COD hòa tan (SCOD) của các mẫu chất lỏng được đo bằng máy quang phổ (DR890, HACH) bằng phương pháp so màu, trong đó SCOD được đo sau khi mẫu được lọc qua màng lọc cỡ 0,45 µm.

Thành phần khí sinh học được xác định bằng máy sắc ký khí (GC-2014, Shimadzu - Nhật Bản) có trang bị detector độ dẫn điện và cột nhồi (Shincarbon ST 60/80). Thành phần khí được phân tích hai ngày một lần.

2.2. Đặc tính cơ chất

Nguồn cơ chất là thành phần CTRHC được thu gom và phân loại từ nguồn CTR sinh hoạt. CTRHC được đồng nhất (cắt nhỏ cỡ 0,5 mm bằng dao cắt và kéo cắt, sau đó được trộn đều) trước khi đem phân tích các đặc tính theo mục 2.1. Kết quả đặc tính của cơ chất được thể hiện trong Hình 1, trong đó tỉ lệ C/N = 16,3 nằm trong khoảng tỉ lệ dinh dưỡng tối ưu thường được báo cáo trong các nghiên cứu gần đây. Do đó, việc điều chỉnh tỉ lệ dinh dưỡng đối với nguồn cơ chất là không cần thiết. Cơ chất tiếp tục được xay nhỏ bằng máy nghiền trước khi thực hiện quá trình phân hủy.



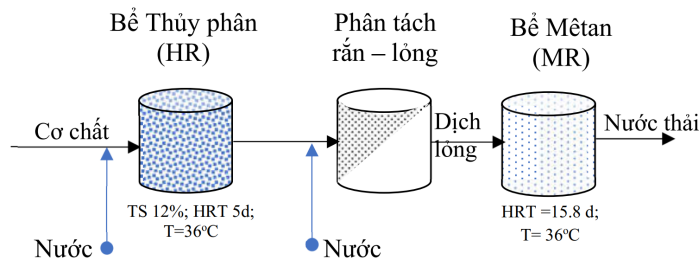
Hình 1. Đặc tính của CTRHC được sử dụng

Quá trình thủy phân/ lên men axit được thực hiện nhờ các enzyme ngoại bào và vi sinh tùy tiện, những vi sinh này sẵn có trong chất thải. Do đó, việc bổ sung vi sinh cho quá trình thủy phân ít được đề cập. Xu và cs. [17] khảo sát ảnh hưởng tỉ lệ bùn vi sinh trên cơ chất (inoculum to substrate ratio, ISR) đến quá trình thủy phân. Nghiên cứu khuyến nghị rằng với ISR 7% VS thì đảm bảo cho quá trình thủy phân. Trong nghiên hiện, nhóm tác giả sử dụng tỉ lệ ISR cao hơn một là 1:9 (khối lượng ướt, tương đương 9-10% VS). Với quá trình sinh mê-tan, bùn vi sinh được lấy từ bể phản ứng kỵ khí của trạm xử lý nước thải sinh hoạt thành phố vĩnh yên (theo công nghệ kỵ khí/hiếu khí AO), đã được cô

đặc và bảo quản trong điều kiện lạnh 4°C. Đặc tính của cơ chất (sau trộn bùn vi sinh): pH 5,2; TS = 27,1%; VS = 67,63%TS; C = 45,09%TS và N = 2,63%TS. Ở bước lên men mê-tan, được thực hiện theo quá trình liên tục, cơ chất được bơm vào bể mê-tan sẽ tương tác với vi sinh có sẵn trong bể phản ứng. Do đó không cần phải thực hiện quá trình trộn vi sinh với cơ chất trước khi được bơm vào bể phản ứng mê tan.

2.3. Mô hình thí nghiệm và quy trình khảo cứu

Hệ thống phân hủy kỵ khí hai pha bao gồm một bể thủy phân (HR), một bể mê-tan (MR) và một thiết bị trung gian tách pha rắn-lỏng được đặt giữa hai bể phản ứng trên. Trong khi bể HR là một bể khuấy trộn liên tục có kết cấu hình trụ, thể tích 5 L, được vận hành theo cơ chế dạng mẻ, thì bể MR là một bể dòng chảy ngược, hình trụ, có thể tích 2,4 L – được vận hành theo cơ chế liên tục. Bể trung gian cũng có kết cấu hình trụ, thể tích 5 L. Sơ đồ hệ thống được thể hiện trong Hình 2. Cơ chất sau khi được trộn với vi sinh được đưa vào bể HR. Điều kiện TS > 15% dẫn tới sự khuấy trộn tiêu tốn nhiều năng lượng (bởi hệ số nhớt cao) và quá trình thủy phân/axit hóa diễn ra chậm do bão hòa sản phẩm thủy phân [1]. Ngược lại, điều kiện TS thấp thì sẽ tiêu tốn nước cho quá trình pha loãng. Do đó, nghiên cứu này thiết lập điều kiện TS 12% ở bể HR. Nhiệt độ bể HR được duy trì ở điều kiện ấm (35-37°C) bằng máy ổn nhiệt. Điều kiện pH được duy trì trong suốt thời gian thủy phân/ lên men axit (5 ngày) bằng dung dịch NaOH 10M và máy đo pH. Sau khi thủy phân, cơ chất được pha loãng với nước theo tỉ lệ 1:3, đồng thời thành phần không thủy phân được tách ra khỏi hệ thống ở bể trung gian. Dịch thủy phân thu được tiếp tục được bơm lên bể MR với thời gian lưu thủy lực 16 ngày. Bể MR được duy trì ở điều kiện nhiệt ấm bởi lớp nước nóng bao xung quanh bể.



Hình 2. Sơ đồ quá trình phân hủy hai pha

Vi sinh trong bể thủy phân/axit là những vi sinh ưa axit [7]. Tuy nhiên, nếu pH < 4,5 lại làm ức chế hoạt động các vi sinh trong bể HR, dẫn tới yêu cầu thời gian thủy phân kéo dài tận 15 ngày [1]. Do đó nghiên cứu này khảo sát pH trong bể HR trong khoảng 4,5-6,5. Có tất cả 5 giai đoạn thử nghiệm tương ứng với các điều kiện pH ở 4,5, 5,0, 5,5, 6,0 và 6,5. Mỗi giai đoạn thử nghiệm được duy trì trong thời gian 12 ngày.

2.4. Phương pháp đánh giá

Hiệu quả xử lý của hệ thống trước tiên được đánh giá dựa trên sự chuyển hóa cơ chất thành khí biogas thông qua thông số sản lượng khí gas trên một đơn vị cơ chất ($Y \text{ m}^3/\text{kg-VS}$).

$$Y = \frac{V}{m} \left(\text{m}^3/\text{kg} - \text{VS} \right) \quad (1)$$

trong đó, V là thể tích khí thu được hằng ngày được quy đổi ra điều kiện chuẩn (20°C); m là khối lượng cơ chất đưa vào hệ thống mỗi ngày (g-VS).

Đối với riêng bể MR, hiệu quả của bể phản ứng còn được đánh giá thông qua hiệu suất loại bỏ COD.

$$COD_{\text{loại bỏ}} = \frac{COD_{in} - COD_{eff}}{C_{eD}} \cdot 100(\%) \quad (2)$$

3. Kết quả và thảo luận

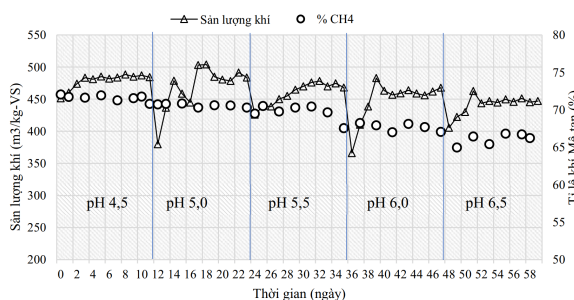
3.1. Quá trình thủy phân

Sản phẩm thủy phân bao gồm phần dịch thủy phân và phần cơ chất không thủy phân. Phần cơ chất không thủy phân được tách riêng để xác định khối lượng khô. Kết quả là thành phần này không có sự khác biệt đáng kể ở các điều kiện pH khác nhau, chiếm 26% đến 28% khối lượng khô của chất nền. Như vậy, 72-74% cơ chất chuyển hóa thành các thành phần trong dịch thủy phân. Kết quả này có thể so sánh với nghiên cứu của Dinh và cs. [18], Wu và cs. [19] và Ganesh và cs. [10], lần lượt chỉ ra rằng hàm lượng chất không thủy phân trong bể HR là 25%, 30% và 24%. Điều này có thể được giải thích bởi CTRSH thường chứa một hàm lượng lớn các chất xơ (13,6 - 40%) [3], các chất này có cấu trúc lignocellulose, có tốc độ thủy phân rất chậm trong điều kiện thông thường [10]. Tỷ lệ thủy phân hoàn toàn có thể được nâng cao bằng cách sử dụng các phương pháp tiền xử lý như cơ lý, hóa lý và sinh học [20].

Phần dịch thủy phân thu được sau khi tách bỏ các chất rắn ở các điều kiện khác nhau về pH không có quá nhiều sự khác biệt. Đặc tính dịch thủy phân có nồng độ TCOD và SCOD lần lượt là 24 g/l và 15 g/l, tương đương với sản lượng 0,74 g-SCOD/g-VS. Nhìn chung, SCOD chiếm 62,5% TCOD đồng nghĩa với việc phần lớn các cơ chất vẫn ở dạng có cấu trúc đại phân tử, khó thủy phân dù đã được nghiền nhỏ. Năng suất của các sản phẩm thủy phân trong nghiên cứu này có thể so sánh với kết quả thu được bởi Jiang và cs. [21]. Họ thực hiện quá trình thủy phân trong cùng điều kiện về nồng độ chất rắn với nghiên cứu này, HRT 5 ngày và pH 6, họ được dịch với sản lượng 0,76 g-SCOD/g-VS (nồng độ 84,2 g-COD/l). Thủy phân ở điều kiện nồng độ chất rắn cao hơn (20-29%), Sans và cs. [22] và Bolzonella và cs. [23] thu được sản lượng dịch thủy phân thấp hơn nhiều với giá trị lần lượt là 0,07-0,16 g-SCOD/g-VS (HRT = 1,8-6 ngày) và 0,27 g-SCOD/g-VS (HRT = 4,5 ngày). Trong khi ở điều kiện nồng độ chất rắn thấp hơn (6,8-7,8%), Cheah và cs. [24] chỉ thu được sản lượng thủy phân 1,5-1,6 g-SCOD/g-VS ở điều kiện pH 6 và HRT 3,5 ngày. Như vậy rõ ràng hiệu quả quá trình thủy phân càng lớn khi điều kiện nồng độ chất rắn càng thấp. Tuy nhiên, việc thủy phân ở điều kiện chất rắn thấp sẽ có thể tiêu tốn thêm lượng nước đáng kể. Do đó, cần cân nhắc lợi ích chi phí cho điều kiện cụ thể.

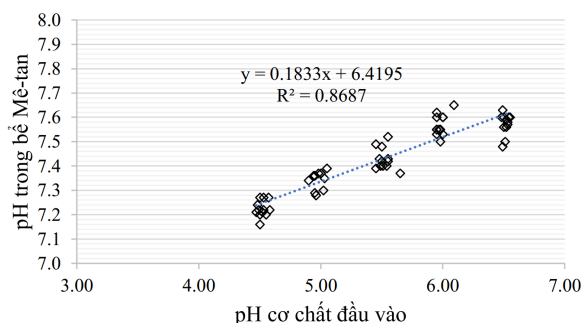
3.2. Quá trình chuyển hóa mê-tan

Với thời gian lưu HRT = 16 ngày thì tải lượng hữu cơ ở bể mê-tan trong suốt các giai đoạn thí nghiệm là $1,5 \text{ kg-COD.m}^{-3}.\text{d}^{-1}$. Kết quả chất lượng và sản lượng khí sinh học thu được trong các điều kiện vận hành với pH đầu vào khác nhau được thể hiện trong Hình 3. Nhìn chung, chất lượng và sản lượng khí biogas có xu hướng giảm theo pH của cơ chất. Ở điều kiện cơ chất có pH 6,5, sản lượng và chất lượng khí ổn định lần lượt là $484,5 \pm 2,5 \text{ m}^3/\text{kg-VS}$ với $71,6 \pm 0,2\% \text{ CH}_4$. Các giá trị này cao hơn 8% và 8,5% so với kết quả thu nhận được ở điều kiện cơ chất pH 4,5.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến sản lượng và chất lượng khí sinh học

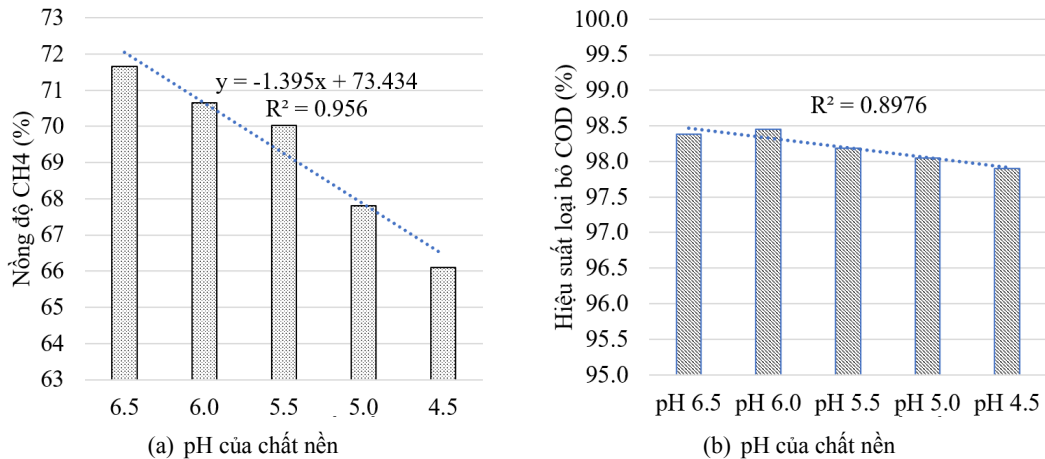
Mỗi khi thay đổi điều kiện pH, sản lượng khí giảm đáng kể (Hình 3). Kết quả này phản ánh hiện tượng sốc của hệ thống vi sinh khi đặc tính pH của chất nền thay đổi đột ngột. Tuy nhiên, ngay sau đó thì sản lượng khí tăng dần đến trạng thái cân bằng (mất khoảng 2 đến 4 ngày). Như vậy, hệ thống vi sinh có khả năng thích nghi nhanh chóng cả khi cơ chất có điều kiện pH thấp như 4,5. Ở giai đoạn này, môi trường cơ chất đầu vào gây bất lợi cho sự sinh trưởng của các vi sinh sinh mê-tan, nhưng điều kiện pH trong bể phản ứng vẫn nằm trong khoảng tối ưu (7,0-7,5). Do đó, các vi sinh vật kỵ khí trong bể phản ứng vẫn hoạt động tốt. Điều này được giải thích bởi: trong bể mê-tan đồng thời xảy ra hai quá trình gồm (1) sự chuyển hóa VFAs thành mê-tan (chuyển hóa axit) và (2) sự hình thành đệm amoni (NH_4^+) [1]. Mỗi liên hệ giữa pH của cơ chất và pH trong bể phản ứng là mối tương quan tuyến tính dương với giá trị $P < 0,05$. Theo đó, pH trong bể phản ứng hoàn toàn có thể được dự báo thông qua pH của cơ chất.



Hình 4. Mối liên hệ giữa pH cơ chất và pH trong bể phản ứng Mê-tan

Mối liên hệ giữa pH chất nền và nồng độ CH_4 trong hỗn hợp khí biogas được thể hiện trong Hình 5(a). Mối liên hệ này là một đường tuyến tính với hệ số tương quan cao ($R^2 = 0,9560$). Tuy nhiên, nồng độ CH_4 chỉ giảm 8,5% khi pH giảm từ 6,5 xuống 4,5, như vậy ở điều kiện tải lượng hiện tại $1,5 \text{ kg-COD} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ thì mối liên hệ này dường như không mạnh mẽ. Hay nói cách khác, ở tải lượng thấp tỉ lệ chuyển hóa giữa các con đường hình thành mê-tan hầu như không có sự biến động trước sự thay đổi của pH. Ở các nghiên cứu có tải lượng lớn hơn, sự giao động của sản lượng và chất lượng khí biogas theo điều kiện pH là rất rõ ràng. Latif và cs. [25] đánh giá ảnh hưởng của pH đến bể phản ứng mê-tan trên nền cơ chất bùn hoạt tính. Nhóm tác giả cho thấy sản lượng mê-tan cũng có mối tương quan thuận với điều kiện pH. Ở điều kiện pH 5,3 và 6,2 sản lượng CH_4 giảm lần lượt 27% và 18% so với điều kiện trung tính. Kumanowska và cs. [13] cũng cho thấy sản lượng CH_4 ($\text{m}^3 \cdot \text{kg-COD}^{-1}$) tuyến tính với điều kiện pH cơ chất pH 4,5: $140,58 \pm 70,08$, pH 5: $181,21 \pm 55,71$, pH 5,5: $218,32 \pm 51,01$, pH 6: $256,47 \pm 28,78$. Ở một nghiên cứu khác, Yao và cs. [26] nghiên cứu sự ảnh hưởng ở một khoảng pH rộng hơn (pH 6,5-8,5). Họ chỉ ra rằng tăng pH từ 6,5 đến 7,5 làm tăng sản lượng khí mê-tan, tuy nhiên tiếp tục tăng pH lại làm ức chế quá trình sinh mê-tan, và ở điều kiện pH 7,5 cho năng suất methane cao nhất. Như vậy, pH trung tính vẫn là điều kiện tốt nhất cho quá trình methane hóa. Tuy nhiên, việc điều chỉnh pH sau bể lên men axit tiêu thụ một lượng kiềm đáng kể. Do đó, việc điều chỉnh pH chất nền cần phải cân nhắc với từng trường cụ thể để có lợi ích kinh tế là cao nhất.

Hiệu quả của quá trình loại bỏ TCOD ở các điều kiện pH khác nhau của cơ chất được thể hiện ở Hình 5(b). Phân tích hồi quy cho thấy, pH của cơ chất có mối liên hệ chặt với hiệu quả loại bỏ COD, tuy nhiên ở điều kiện tải lượng hiện tại thì mức độ ảnh hưởng là không đáng kể. Hiệu quả cao nhất là 98,5% ở điều kiện pH 6,0 và thấp nhất là 97,9% ở điều kiện pH 4,5. Đặc biệt ở điều kiện pH 6,5 và 6,0 hầu như không có sự khác biệt về hiệu quả xử lý. Ở một tải lượng cao hơn, Kumanowska và cs. [13] báo cáo khả năng loại bỏ COD trong bể mê-tan trong điều kiện pH 4,5, pH 5,5 và pH 6,0 khác



Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến chất lượng khí gas (a) và khả năng loại bỏ COD (b)

nhau rõ rệt, lần lượt là 46,43%, 89,24% và 97,60%. Như vậy khả năng loại bỏ COD trong bể mê-tan ở các điều kiện pH khác nhau cũng phụ thuộc vào điều kiện tải lượng.

4. Kết luận

Sau quá trình thủy phân, chỉ 72-74% cơ chất chuyển hóa thành các thành phần trong dịch thủy phân. Trong đó, chỉ 62-63% cơ chất ở dạng hòa tan, phần lớn lượng cơ chất trong dịch thủy phân vẫn ở dạng cấu trúc đại phân tử. Nhìn từ các thông số trên thì pH trong khoảng 4,5 – 6,5 không ảnh hưởng nhiều đến quá trình thủy phân.

Kết quả phân tích tương quan cho thấy rõ ràng pH là yếu tố ảnh hưởng đến quá trình sản xuất khí sinh học. Sản lượng và chất lượng khí biogas đạt giá trị cao nhất lần lượt là 485 m³/kg-VS và 71,8% với cơ chất pH 6,5. Việc giảm pH của cơ chất dẫn đến ức chế quá trình sinh mê-tan. Mỗi khi thay đổi pH, sản lượng khí giảm đáng kể, nhưng nó lại nhanh chóng tăng dần đến giá trị ổn định sau 3 đến 4 ngày. Chứng tỏ hệ vi sinh lên men mê-tan cũng có khả năng thích nghi tốt với sự thay đổi của môi trường. Quá trình có hiệu suất thấp nhất trong điều kiện cơ chất pH 4,5 với sản lượng khí 449 m³/kg-VS và 66,2% CH₄. Tuy nhiên, ở tải lượng 1,5 kg-COD.m⁻³.d⁻¹, ảnh hưởng của pH đến sản lượng/chất lượng khí biogas là không đáng kể.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua đề tài mã số B2021-XDA-03.

Tài liệu tham khảo

- [1] Van, D. P., Fujiwara, T., Tho, B. L., Toan, P. P. S., Minh, G. H. (2019). [A review of anaerobic digestion systems for biodegradable waste: Configurations, operating parameters, and current trends](#). *Environmental Engineering Research*, 25(1):1–17.
- [2] Hoornweg, D., Bhada-Tata, P. (2012). [What a waste: a global review of solid waste management](#). World bank.
- [3] Campuzano, R., González-Martínez, S. (2016). [Characteristics of the organic fraction of municipal solid waste and methane production: A review](#). *Waste Management*, 54:3–12.
- [4] Bộ Tài Nguyên và Môi Trường (2019). [Báo cáo hiện trạng môi trường quốc gia](#). Chuyên đề Quản lý chất thải rắn.
- [5] Reddy, P. J. (2011). [Municipal Solid Waste Management](#), volume 9. CRC Press.
- [6] Abbasi, T., Tauseef, S. M., Abbasi, S. A. (2012). [Biogas Energy](#), volume 2. Springer New York.
- [7] De Lemos, C., Carlos, A. (2007). [Anaerobic reactors](#). IWA publishing.

- [8] Begum, S., Anupaju, G. R., Sridhar, S., Bhargava, S. K., Jegatheesan, V., Eshtiaghi, N. (2018). [Evaluation of single and two stage anaerobic digestion of landfill leachate: Effect of pH and initial organic loading rate on volatile fatty acid \(VFA\) and biogas production](#). *Bioresource Technology*, 251:364–373.
- [9] Van, D. P., Takeshi, F., Minh, G. H., Phu, S. T. P. (2019). [Comparison Between Single and Two-Stage Anaerobic Digestion of Vegetable Waste: Kinetics of Methanogenesis and Carbon Flow](#). *Waste and Biomass Valorization*, 11(11):6095–6103.
- [10] Ganesh, R., Torrijos, M., Sousbie, P., Lugardon, A., Steyer, J. P., Delgenes, J. P. (2014). [Single-phase and two-phase anaerobic digestion of fruit and vegetable waste: Comparison of start-up, reactor stability and process performance](#). *Waste Management*, 34(5):875–885.
- [11] Bách, L. T., Định, P. V., Điệp, N. H. (2014). [Cổ định vi khuẩn kỵ khí thành dạng hạt bằng pylyvinyl alcohol ứng dụng trong xử lý nước thải](#). *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng (KHCN XD)-ĐHXDH*, 8(3):25–33.
- [12] Zhang, B., Zhang, L.-L., Zhang, S.-C., Shi, H.-Z., Cai, W.-M. (2005). [The Influence of pH on Hydrolysis and Acidogenesis of Kitchen Wastes in Two-phase Anaerobic Digestion](#). *Environmental Technology*, 26(3):329–340.
- [13] Kumanowska, E., Saldaña, M. U., Zielonka, S., Oechsner, H. (2017). [Two-stage anaerobic digestion of sugar beet silage: The effect of the pH-value on process parameters and process efficiency](#). *Bioresource Technology*, 245:876–883.
- [14] Ravi, P. P., Lindner, J., Oechsner, H., Lemmer, A. (2018). [Effects of target pH-value on organic acids and methane production in two-stage anaerobic digestion of vegetable waste](#). *Bioresource Technology*, 247: 96–102.
- [15] USEPA (2001). *Total, Fixed, and Volatile Solids in Water, Solids and Biosolids*. Method 1684; EPA-821-R-01-015. In.
- [16] DIN (1995). *10694: Soil quality-Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis)(ISO 10694:1995)*. In International Organization for Standardization (ISO), Geneva, Switzerland.
- [17] Xu, S. Y., Karthikeyan, O. P., Selvam, A., Wong, J. W. C. (2012). [Effect of inoculum to substrate ratio on the hydrolysis and acidification of food waste in leach bed reactor](#). *Bioresource Technology*, 126:425–430.
- [18] Dinh, P. V., Fujiwara, T., Giang, H. M., Phu, S. T. P. (2019). [The fate of carbon in two-stage anaerobic digestion of vegetable waste](#). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 307(1):012019.
- [19] Wu, Y., Wang, C., Liu, X., Ma, H., Wu, J., Zuo, J., Wang, K. (2016). [A new method of two-phase anaerobic digestion for fruit and vegetable waste treatment](#). *Bioresource Technology*, 211:16–23.
- [20] Ariunbaatar, J., Panico, A., Esposito, G., Pirozzi, F., Lens, P. N. L. (2014). [Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste](#). *Applied Energy*, 123:143–156.
- [21] Jiang, J., Zhang, Y., Li, K., Wang, Q., Gong, C., Li, M. (2013). [Volatile fatty acids production from food waste: Effects of pH, temperature, and organic loading rate](#). *Bioresource Technology*, 143:525–530.
- [22] Sans, C., Mata-Alvarez, J., Cecchi, F., Pavan, P., Bassetti, A. (1995). [Volatile fatty acids production by mesophilic fermentation of mechanically-sorted urban organic wastes in a plug-flow reactor](#). *Bioresource Technology*, 51(1):89–96.
- [23] Bolzonella, D., Fatone, F., Pavan, P., Cecchi, F. (2005). [Anaerobic Fermentation of Organic Municipal Solid Wastes for the Production of Soluble Organic Compounds](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(10):3412–3418.
- [24] Cheah, Y.-K., Vidal-Antich, C., Dosta, J., Mata-Álvarez, J. (2019). [Volatile fatty acid production from mesophilic acidogenic fermentation of organic fraction of municipal solid waste and food waste under acidic and alkaline pH](#). *Environmental Science and Pollution Research*, 26(35):35509–35522.
- [25] Latif, M., Mehta, C., Batstone, D. (2014). [Improved Phosphorus Solubility During Acidic Anaerobic Digestion](#). AWA Biosolids Conference.
- [26] Yao, Y., Zhang, R., Wang, B., Zhang, S. (2017). [Modeling and optimization of anaerobic digestion of corn stover on biogas production: Initial pH and carbon to nitrogen ratio](#). *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 39(14):1497–1503.