

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

---



ISO 9001:2008

# **KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : HOÀNG THỊ THU HẰNG  
Giảng viên hướng dẫn: ThS TÔ THỊ LAN PHƯƠNG**

**HẢI PHÒNG – 2013**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ DỊCH HÈM SẢN XUẤT  
RƯỢU**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY  
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên :Hoàng Thị Thu Hằng  
Giảng viên hướng dẫn:ThS Tô Thị Lan Phương**

**HẢI PHÒNG – 2013**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

---

**NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

Sinh viên: Hoàng Thị Thu Hằng Mã SV: 1353010022

Lớp: MT1301 Ngành: Kỹ Thuật Môi Trường

Tên đề tài: Nghiên cứu xử lý dịch hèm sản xuất rượu

# NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp

( về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

## CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

### Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

### Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 25 tháng 03 năm 2013

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 29 tháng 06 năm 2013

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

*Sinh viên*

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

*Người hướng dẫn*

*Hải Phòng, ngày ..... tháng.....năm 2013*

**Hiệu trưởng**

**GS.TS.NGƯT *Trần Hữu Nghị***

## PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

**1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:**

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):**

.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):**

.....  
.....  
.....

*Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2013*

**Cán bộ hướng dẫn**

*(Ký và ghi rõ họ tên)*

## LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn giảng viên Tô Thị Lan Phương đã tận tình giúp đỡ em hoàn thành khóa luận này.

Em cũng xin chân thành cảm ơn tới các Thầy Cô trong ban lãnh đạo nhà trường, các thầy cô trong Bộ môn kỹ thuật Môi trường đã tạo điều kiện giúp đỡ cho em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Vì khả năng và sự hiểu biết còn có hạn nên đề tài của em không tránh khỏi sự sai sót. Vậy em kính mong các Thầy Cô góp ý để đề tài của em được hoàn thiện hơn.

*Em xin chân thành cảm ơn!*

Sinh viên

Hoàng Thị Thu Hằng

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

BOD	Biochemical oxygen Demand - Nhu cầu oxy hóa sinh học là lượng oxy cần thiết để vi sinh vật oxy hoá các chất hữu cơ
COD	Chemical Oxygen Demand - Nhu cầu oxy hóa học là lượng oxy cần thiết để oxy hoá các hợp chất hoá học trong nước bao gồm cả vô cơ và hữu cơ
DO	Oxy hòa tan
H	Hiệu suất xử lý (%)
KHP	Kali hydro phtalat
KNL	Kim loại nặng
MT	Môi trường
SS	Chất rắn dạng huyền phù, chất rắn lơ lửng
T-N	Tổng nitơ
T-P	Tổng phosphor
TS	Tổng chất rắn
VSV	Vi sinh vật



# MỤC LỤC

## LỜI CẢM ƠN

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

<b>MỞ ĐẦU</b> .....	1
<b>CHƯƠNG I: TỔNG QUAN</b> .....	3
1.1. Tổng quan về sản xuất rượu.....	3
1.1.1 Tình hình sản xuất và tiêu thụ rượu trên thế giới.....	3
1.1.2 Tình hình sản xuất và tiêu thụ rượu tại Việt Nam .....	4
1.2. Sản xuất rượu và các vấn đề liên quan.....	7
1.2.1 Quy trình sản xuất rượu truyền thống.....	7
1.2.2 Quy trình sản xuất rượu công nghiệp.....	9
1.2.3 Các vấn đề ô nhiễm MT do sản xuất rượu.....	13
1.3. Nước thải và cơ sở khoa học phương pháp xử lý yếm khí nước thải .....	13
1.3.1 Phân loại nước thải.....	13
1.3.2. Các thông số đánh giá chất lượng nước.....	14
1.3.3. Cơ sở khoa học phương pháp xử lý yếm khí. ....	20
<b>CHƯƠNG II: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	25
2.1. Đối tượng nghiên cứu.....	25
2.2. Mục tiêu nghiên cứu.....	25
2.3. Nội dung nghiên cứu.....	25
2.4. Phương pháp nghiên cứu.....	25
2.4.1. Phương pháp lấy mẫu.....	25
2.4.2. Phương pháp phân tích COD .....	25
2.4.3. Phương pháp phân tích $\text{NH}_4^+$ .....	28
2.4.4. Phương pháp xác định pH.....	31
2.4.5. Phương pháp xử lý yếm khí nước thải.....	31

<b>CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b> .....	36
3.1 Kết quả nghiên cứu đặc trưng của nước thải .....	36
3.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu và hiệu suất của quá trình.....	37
3.3. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH và hiệu suất của quá trình.....	40
3.4 Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tải trọng COD dòng vào .....	44
<b>KẾT LUẬN</b> .....	47
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	48

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Công nghệ sản xuất rượu thủ công truyền thống .....	7
Hình 1.2: Quy trình công nghệ sản xuất cồn từ nguyên liệu chứa tinh bột.....	10
Hình 2.1: Đồ thị biểu diễn đường chuẩn COD .....	28
Hình 2.2: Đồ thị biểu diễn đường chuẩn amoni.....	31
Hình 3.1: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian lưu đến hiệu suất xử lý COD.....	38
Hình 3.2: Đồ thị ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất xử lý $\text{NH}_4^+$ .....	40
Hình 3.4: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý COD .....	41
Hình 3.5: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý $\text{NH}_4^+$ .....	43
Hình 3.3: Ảnh hưởng của tải trọng COD tới hiệu suất xử lý .....	45

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Mức tiêu thụ đồ uống có cồn của một số nước .....	4
Bảng 1.2: Doanh thu và doanh số các loại đồ uống có cồn tại Việt Nam .....	5
Bảng 1.3: Hiện trạng đầu tư vào ngành công nghiệp rượu ở Việt Nam [1] .....	6
Bảng 2.1: Bảng thể tích các dung dịch sử dụng để xây dựng đường chuẩn COD.....	27
Bảng 2.2: Số liệu đường chuẩn COD.....	27
Bảng 2.3: Bảng thể tích các dung dịch để xây dựng đường chuẩn $\text{NH}_4^+$ : .....	30
Bảng 2.4: Bảng kết quả xác định đường chuẩn $\text{NH}_4^+$ :.....	30
Bảng 3.1: Đặc trưng dịch hèm rượu nghiên cứu:.....	36
Bảng 3.2: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất xử lý COD: .....	37
Bảng 3.3: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất xử lý $\text{NH}_4^+$ .....	39
Bảng 3.4: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý COD .....	41
Bảng 3.5: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý $\text{NH}_4^+$ .....	42
Bảng 3.4: Ảnh hưởng của tải trọng COD tới hiệu suất xử lý COD .....	45

**MỞ ĐẦU**

Nền kinh tế nước ta đang trên đường hội nhập với nền kinh tế thế giới. Hiện nay nhà nước ta đang có chính sách khuyến khích nhiều ngành phát triển để cạnh tranh với các sản phẩm từ nước ngoài, trong đó có ngành bia rượu nước giải khát. Cùng với sự phát triển ngành bia rượu nước giải khát kéo theo một vấn đề báo động là ô nhiễm môi trường.

Ngành bia rượu nước giải khát là ngành hoạt động rất hiệu quả, mỗi năm góp vào ngân sách nhà nước trên 3000 tỷ đồng[1], giải quyết cho 2 vạn người có việc làm ổn định trong các cơ sở sản xuất. Ngoài ra, còn hàng vạn người tham gia các dịch vụ cung ứng vật tư, dịch vụ tiêu thụ sản phẩm. Bên cạnh các thành tựu trên, sự phát triển nhanh và mạnh của ngành dẫn đến các hạn chế tiêu cực là sự phát triển tràn lan không theo quy hoạch, phát huy công suất thấp, đầu tư thua lỗ, sản phẩm chất lượng kém và đặc biệt là ô nhiễm môi trường.

Ngành bia rượu nước giải khát là ngành có tải trọng ô nhiễm khá cao so với các ngành khác. Nguồn gây ô nhiễm chủ yếu là nước thải sinh ra sau quá trình sản xuất, đặc biệt là nước thải sau quá trình chưng cất (dịch hèm). Dịch hèm trong sản xuất rượu có COD  $\approx 30000 - 45000$  mg/l. Tuy nhiên, hầu hết các cơ sở sản xuất rượu tại Việt Nam chưa có hệ thống xử lý nước thải. Đây là nguyên nhân góp phần làm nghiêm trọng thêm mức độ ô nhiễm môi trường tiếp nhận.

Nhằm góp phần cải thiện môi trường trong sạch hơn cùng với sự phát triển của ngành bia rượu nước giải khát, trong khóa luận này tôi chọn đề tài: ***“Nghiên cứu xử lý dịch hèm sản xuất rượu”***.

**Nội dung khóa luận bao gồm:**

- Mở đầu
- Chương 1: Tổng quan
- Chương 2: Đối tượng và phương pháp nghiên cứu
- Chương 3: Kết quả và thảo luận
- Kết luận và kiến nghị
- Tài liệu tham khảo

**CHƯƠNG I: TỔNG QUAN****1.1. Tổng quan về sản xuất rượu****1.1.1 Tình hình sản xuất và tiêu thụ rượu trên thế giới**

Rượu gắn liền với đời sống văn hóa, tâm linh, kinh tế, xã hội của mỗi cộng đồng. Sản xuất rượu trên thế giới có tốc độ tăng trưởng mạnh trong vài năm trở lại đây, do nhiều nguyên nhân khác nhau, nhưng chủ yếu do mức sống người dân tăng lên, tốc độ tăng dân số, tiến bộ của khoa học công nghệ làm cho chất lượng, sản lượng rượu tăng, giá thành hạ, do tập tính tiêu dùng thay đổi.

Tổng sản lượng rượu trên thế giới năm 1998 là 32290 triệu lít, năm 2001 là 38050 triệu lít. Trong đó, hai loại rượu được tiêu thụ nhiều nhất là rượu vang và rượu mạnh. Các nước Châu Âu và Nam Mỹ luôn đứng đầu về sản xuất và tiêu thụ rượu. [4]

- Rượu vang: Chỉ tính 28 nước có sản lượng rượu vang lớn – năm 1998 là 25 tỷ lít, đến năm 2001 đã tăng lên 29 tỷ lít. [4]
- Rượu mạnh: Các nước có sản lượng rượu mạnh đứng đầu thế giới là Hoa Kỳ, năm 1986 đạt 1475 triệu lít; Liên Xô (cũ) năm 1992 đạt 1366 triệu lít; Vương quốc Anh năm 1990 là 1287 triệu lít; Nhật Bản năm 1992 đạt 613,5 triệu lít. [4]

*Bảng 1.1: Mức tiêu thụ đồ uống có cồn của một số nước**(Quy theo số gallon 100°/người/năm)*

Tên nước	Rượu vang		Rượu mạnh	
	1999	2000	1999	2000
Pháp	8,24	8,25	2,95	2,96
Italia	7,2	7,18	0,58	0,58
Mỹ	0,15	0,14	1,32	1,34
Brazil	0,39	0,36	2,07	2,03
Chile	3,73	4,25	0,64	0,63
Nam Phi	3,62	5,04	3,81	3,41
Trung Quốc	0,08	0,09	3,80	4,04
Hàn Quốc	0,02	0,02	2,24	2,01
Nhật Bản	0,42	0,40	2,82	2,81
Thái Lan	0,01	0,01	12,67	12,45

***1.1.2 Tình hình sản xuất và tiêu thụ rượu tại Việt Nam******a. Sơ lược sự phát triển ngành rượu Việt Nam***

Cũng giống như các quốc gia khác trên thế giới, người Việt Nam đã biết nấu rượu và uống rượu từ xa xưa. Đối với người Việt Nam, rượu ngoài là một dạng đồ uống thực phẩm còn là một vị thuốc chữa bệnh (rượu ngâm, rượu thuốc).

Nguyên liệu nấu rượu tại Việt Nam thường là gạo, ngô, sắn và bánh men thuốc bắc cổ truyền. Ở một số vùng núi còn sử dụng các loại men từ lá cây với sản phẩm truyền thống là rượu Cần. Với công nghệ thủ công truyền thống, chúng ta cũng đã có một số sản phẩm rượu nổi tiếng như rượu làng Vân, Bàu Đá, Kim Sơn, rượu Cần...



Triển vọng đối với ngành rượu của Việt Nam khá sáng sủa, có tốc độ tăng trưởng nhanh. Sản xuất rượu công nghiệp từ chỗ chỉ có nhà máy rượu Hà Nội và nhà máy rượu Bình Tây cách đây trên 100 năm, thì nay có 63 cơ sở sản xuất. Sản lượng rượu công nghiệp năm 1998 ước tính là 95 triệu lít/năm (theo niên giám thống kê 1998). Song phải kể đến lượng rượu dân tự nấu rất lớn, có tới trên 200 triệu lít/năm. Như vậy bình quân tiêu thụ rượu của Việt Nam lên tới 3,4 lít/người/năm. Người Việt Nam uống rượu vào loại nhiều so với các nước.[1]

*Bảng 1.2: Doanh thu và doanh số các loại đồ uống có cồn tại Việt Nam*

Năm	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>
Doanh thu			
Doanh thu đồ uống có cồn (triệu đồng)	33.234.049	40.460.583	52.030.494
Doanh thu đồ uống có cồn (triệu USD)	1.737	1.952	2.280
Doanh số đồ uống có cồn (triệu lít)	2.105	2.269	2.479

*b. Các cơ sở sản xuất rượu.[1]*

Các cơ sở sản xuất rượu chủ yếu ở Việt Nam bao gồm: các công ty rượu quốc doanh, các doanh nghiệp rượu có vốn đầu tư nước ngoài, các cơ sở tư nhân và cổ phần, rượu ngoại nhập, rượu do dân tự nấu...

Nước ta hiện nay có 28 đơn vị sản xuất rượu quốc doanh nhưng do công nghệ thiết bị lạc hậu, không được đầu tư nâng cấp nên sản lượng hàng năm chỉ đạt khoảng 50 – 60% công suất thiết kế. Chất lượng sản phẩm của các doanh nghiệp này chỉ đạt mức trung bình và sản xuất theo thời vụ, chủ yếu vào dịp tết.

Trong tổng số 63 cơ sở sản xuất rượu công nghiệp trên cả nước, có 8 doanh nghiệp có vốn đầu tư nước ngoài. Số vốn đầu tư của 8 doanh nghiệp này gấp 7 lần 28 doanh nghiệp quốc doanh trong nước và gấp 51 lần các

doanh nghiệp tư nhân và cổ phần công. Theo thống kê số liệu năm 1998, cả nước có 2 doanh nghiệp sản xuất rượu có 100% vốn nước ngoài là: Rượu Sake – Công ty thực phẩm Huế (công suất thiết kế 0,5 triệu lít/năm, vốn đầu tư 64,4 tỷ đồng) và rượu Champagnen – Maxcova (công suất thiết kế 3,75 triệu lít/năm, vốn đầu tư 128,9 tỷ đồng). Tổng công suất của 6 doanh nghiệp liên doanh còn lại là 17,168 triệu lít/năm và tổng vốn đầu tư là 355,081 tỷ đồng.

Số liệu thống kê của Bộ Công nghiệp cho thấy, cả nước có 27 cơ sở tư nhân và cổ phần tham gia sản xuất rượu. Hầu hết công suất của các cơ sở đều nhỏ hơn 1 triệu lít/năm, tổng công suất đạt 4,55 triệu lít/năm, tổng vốn đầu tư gần 7 tỷ đồng. Các cơ sở này chủ yếu hoạt động theo thời vụ, đặc biệt vào dịp tết đến.

Ngoài các cơ sở sản xuất rượu công nghiệp trên phải kể đến các cơ sở sản xuất rượu thủ công do dân tự nấu ở các làng nghề hoặc hộ gia đình. Rượu do dân tự nấu có sản lượng thực tế lớn nhất, chiếm tới 91,7% lượng rượu tiêu thụ trên toàn quốc, tổng sản lượng ước tính khoảng 250 triệu lít/năm.

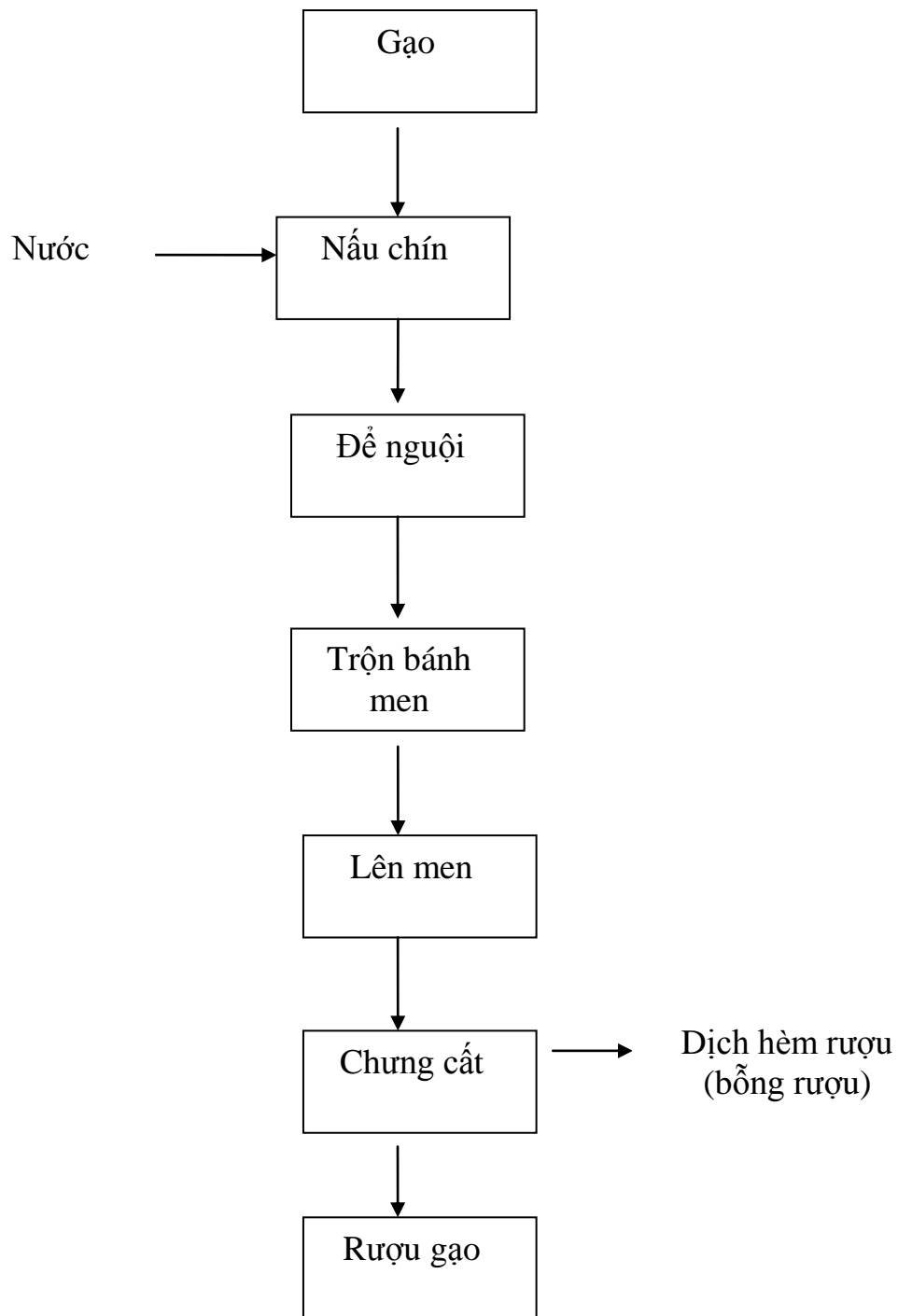
*Bảng 1.3: Hiện trạng đầu tư vào ngành công nghiệp rượu ở Việt Nam [1]*

TT	Loại hình doanh nghiệp	Số đơn vị	Vốn đầu tư (triệu đồng)	Nộp ngân sách (tỷ đồng)
1	Rượu quốc doanh (TW và địa phương)	28	1.802	22,115
2	DN vốn đầu tư nước ngoài	8	355.081	1,146
3	DN tư nhân và cổ phần	27	6.952	0,250
4	Dân tự nấu	-	-	231.505

**1.2. Sản xuất rượu và các vấn đề liên quan**

**1.2.1 Quy trình sản xuất rượu truyền thống**

Từ xưa cho tới nay, rượu sản xuất theo phương pháp thủ công truyền thống vẫn chiếm số lượng lớn trong tiêu dùng sản phẩm rượu ở Việt nam. Dưới đây là công nghệ sản xuất rượu theo phương pháp thủ công:



Hình 1.1: Công nghệ sản xuất rượu thủ công truyền thống

- *Thuyết minh công nghệ sản xuất rượu:*

a. *Nấu chín:* Gạo nguyên liệu được ngâm nhằm rửa sạch chất bẩn bám bên ngoài hạt, đồng thời làm cho hạt gạo mềm, trương nở giúp dễ dàng cho quá trình nấu. Sau đó gạo được để ráo và được cho vào nồi, thêm nước và nấu chín. Lượng nước cho vào được tính toán sao cho cơm sau khi nấu không được quá nhão hoặc quá khô. Tỷ lệ gạo nước là 1:1 theo thể tích. Mục đích của việc làm chín hạt gạo là hồ hóa tinh bột gạo, giúp cho vi sinh vật dễ sử dụng tinh bột này để lên men rượu.

b. *Làm nguội:* Cơm sau khi nấu chín được trải đều trên một bề mặt phẳng để làm nguội đến nhiệt độ thích hợp (khoảng 35 – 40°C) cho việc trộn bánh men rượu. Bánh men rượu được trộn vào bằng cách bóp nhỏ, rắc đều trên bề mặt lớp cơm với tỷ lệ thích hợp tùy theo hướng dẫn trên từng loại men. Sau đó cho tất cả vào khay lớn, đậy nắp để bắt đầu quá trình lên men rượu.

c. *Lên men:* Lên men rượu là quá trình lên men yếm khí (không có mặt oxy) diễn ra rất phức tạp, bao gồm các quá trình sinh hóa học và các quá trình vi sinh vật. Quá trình lên men diễn ra ở nhiệt độ thường, trong khoảng thời gian này có 3 quá trình diễn ra song song với những mức độ khác nhau. Trước tiên là quá trình tăng sinh khối nấm men. Quá trình đường hóa có sự phân cắt tinh bột thành đường nhờ men amylase và glucoamylase trong nấm mốc. Đường vừa tạo ra trở thành thức ăn để nấm men thực hiện quá trình lên men rượu.

Sau 2 ngày đầu lên men, có thể bổ sung nước vào khối lên men với tỷ lệ nước : cơm khoảng 3 : 1, sau đó đậy nắp và tiếp tục lên men khoảng 3 ngày nữa.

d. *Chưng cất:* Khi quá trình lên men kết thúc, ta tiến hành chưng cất để thu được rượu thành phẩm.

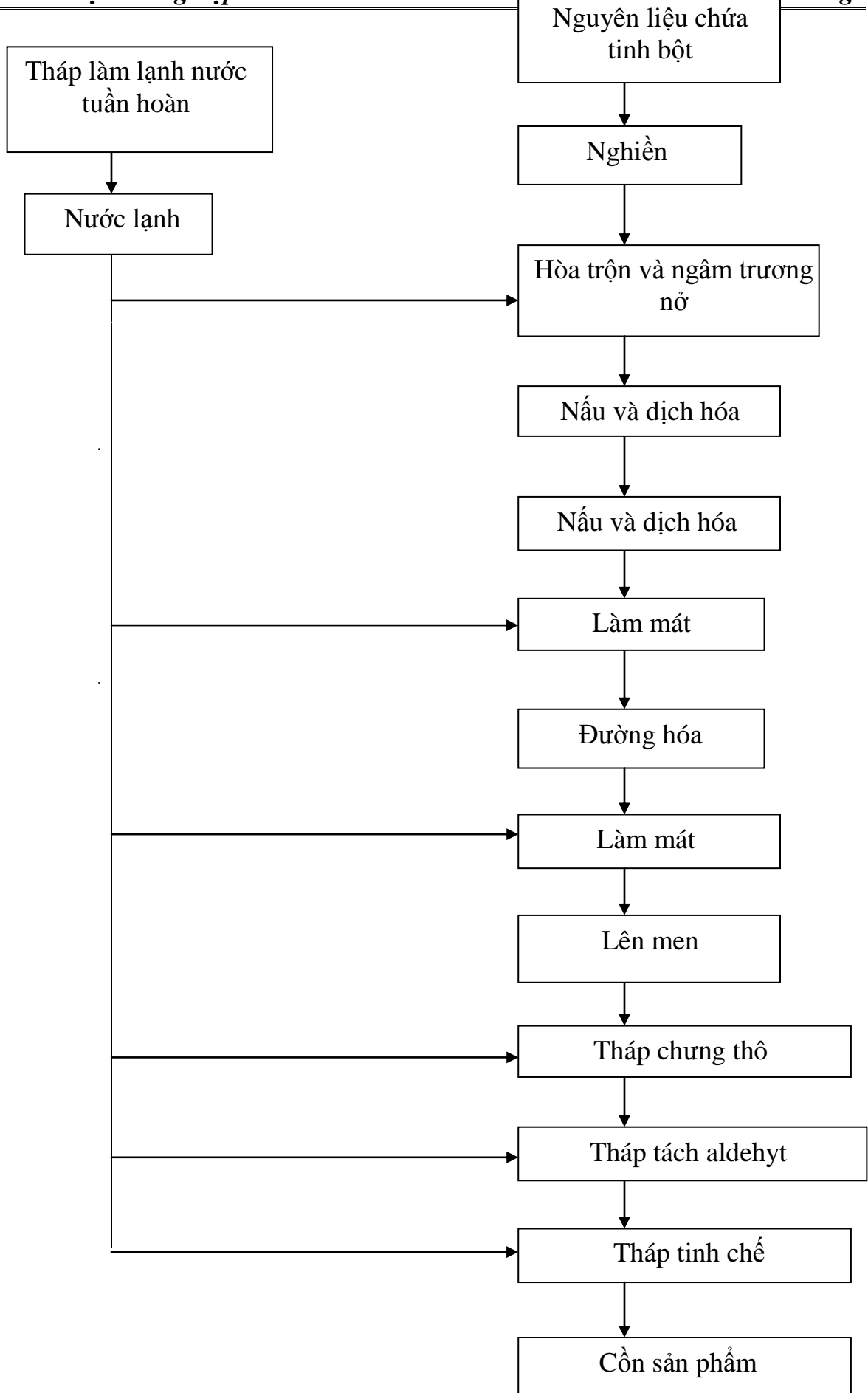
Quá trình chưng cất rượu nhằm tách hỗn hợp rượu và nước có nhiệt độ sôi khác nhau. Ở áp suất thường, rượu sôi và bốc hơi ở 78°C, còn nước ở 100°C. Khi chưng cất rượu được tách ra khỏi nước nhờ bay hơi dễ hơn nước. Quá trình chưng cất được tiến hành bằng cách đun sôi hỗn hợp lên men, hơi bay lên được dẫn qua ống dẫn và được làm lạnh bằng cách cho qua bồn nước để ngưng tụ rượu. Dung dịch rượu thu được trong suốt có mùi thơm đặc trưng

và nồng độ rượu sẽ giảm dần theo thời gian chưng cất. Dung dịch còn lại là dịch hèm rượu gồm nước và bã rượu, được dùng trong chăn nuôi hoặc thải ra môi trường.

### *1.2.2 Quy trình sản xuất rượu công nghiệp*

Trong sản xuất rượu quy mô công nghiệp, có nhiều dây chuyền sản xuất rượu khác nhau tùy vào từng loại sản phẩm và nguồn nguyên liệu, ví dụ: rượu mùi, rượu hoa quả, cồn – rượu từ tinh bột hoặc rỉ đường. Sau đây là dây chuyền sản xuất cồn – rượu từ tinh bột:

#### *a. Sơ đồ công nghệ:*



Hình 1.2: Quy trình công nghệ sản xuất cồn từ nguyên liệu chứa tinh bột

**b. Thuyết minh công nghệ:****- Chuẩn bị nguyên liệu và nấu bột:**

Nguyên liệu chứa tinh bột (gạo, ngô, sắn, khoai...) được nghiền mịn thành bột sau đó hòa trộn với nước theo tỷ lệ 1 bột: 4 nước, khuấy đảo và ngâm trương nở trong 30 phút. Dịch bột được bơm sang nồi nấu có cánh khuấy. Dịch bột được bổ sung enzyme dịch hóa để tránh vón cục, khô khét. Quá trình hồ hóa thực hiện gián đoạn theo mẻ. Mỗi mẻ nấu thường là 2800kg bột với 11.200 lít nước và bổ sung 610ml chế phẩm enzyme termamyl. Quá trình nấu được cấp nhiệt trực tiếp bằng hơi quá nhiệt.

Quá trình nấu gồm 3 giai đoạn: đầu tiên, tăng nhanh nhiệt độ nồi nấu lên 50 – 60°C để hồ hóa tinh bột. Sau 2 giờ, nhiệt độ đạt 90°C, đóng om trong 30 phút để dịch hóa dưới tác dụng của termamyl. Tiếp tục nâng nhiệt độ cho tới khi dung dịch sôi, duy trì nhiệt độ 100°C khoảng 30 phút để dịch bột chín hoàn toàn. Trong quá trình nấu, khi dịch hồ hóa sôi phải mở hé van để dịch không tràn ra ngoài.

**- Đường hóa:**

Sau khi nấu, tinh bột đã được hồ hóa tạo dextrin nhưng chưa thể lên men trực tiếp thành rượu. Dịch nấu được chuyển sang nồi đường hóa để thủy phân thành đường. Quá trình đường hóa được xúc tác bởi chế phẩm enzyme sansuper với tỷ lệ 1,07 lít cho một mẻ nấu 2800kg bột sắn. Để chống nhiễm khuẩn, người ta thường Florsilicat ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) với tỷ lệ 0,05%. Quá trình đường hóa đóng vai trò quyết định trong công nghệ sản xuất cồn, nó quyết định hiệu suất thu hồi rượu do gia tăng độ đường và hạn chế tối đa lượng tinh bột sót sau lên men.

Để đường hóa, hạ nhiệt độ dịch nấu xuống còn khoảng 55°C tạo điều kiện tốt cho phản ứng thủy phân tinh bột thành đường. Giữ nhiệt độ môi trường trong 30 phút, kiểm tra hàm lượng đường  $\geq 30\text{g/l}$ , hàm lượng axit 0,44 – 0,68g/l. Sau đó mở nước dội nguội, hạ nhiệt độ xuống còn 36 – 37°C, bổ sung urê với tỷ lệ 2 – 5 ‰ rồi chuyển sang thùng lên men.

**- Lên men:**

Dịch sau quá trình đường hóa được bơm sang thùng lên men. Dưới tác dụng của nấm men, dung dịch đường hóa sẽ được lên men thành rượu và khí CO<sub>2</sub> cùng các sản phẩm trung gian khác. Hỗn hợp thu được gồm rượu, nước, bã gọi là dấm chín.

Quá trình lên men được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ 30 – 32°C trong khoảng 72 – 80 giờ, pH = 4,5 – 5. Thùng lên men có dạng hình trụ, dung tích 20m<sup>3</sup> và có cánh khuấy giúp tăng cường quá trình lên men. Lượng men khô sử dụng khoảng 1,4kg men khô/thùng. Sau khi lên men từ 20 – 40 giờ có khoảng 80% đường chuyển hóa thành rượu. Quá trình lên men tạo nhiều khí CO<sub>2</sub> do đó cần phải thu hồi tránh nổ thùng do áp suất cao.

64 giờ sau khi lên men, đường sẽ được chuyển hóa thành rượu, kiểm tra độ đường sót nếu đạt yêu cầu.

- *Chưng cất và tinh chế cồn:*

Chưng cất là quá trình tách rượu và các hợp chất dễ bay hơi khỏi dấm chín, sản phẩm thu được là rượu thô và cồn thô. Tạp chất trong cồn thô bao gồm aldehyt, rượu bậc cao, este, axit hữu cơ... Tạp chất trong dấm chín gồm rượu, tinh bột sót, protit, axit hữu cơ...

Tinh chế hay tinh luyện là quá trình tách các hợp chất khỏi cồn thoovaf nâng cao nồng độ cồn. Sản phẩm thu được là cồn tinh chế hay cồn thực phẩm có nồng độ cao 95,5 – 96,5% thể chất và chứa ít tạp chất. Hàm lượng các tạp chất không vượt quá 0,5% so với lượng cồn etylic. Cồn tinh chế trong suốt, không màu, có mùi đặc trưng, không có mùi lạ.

Quá trình chưng cất và tinh chế cồn được thực hiện trong hệ thống gồm 3 tháp: tháp chưng thô, tháp tách aldehyt và tháp tinh chế.

Tại tháp chưng thô, etanol và các chất hữu cơ dễ bay hơi sẽ được tách khỏi dấm chín do có nhiệt độ sôi thấp hơn nước và bã. Dịch ra khỏi tháp chưng thô gồm nước và bã rượu – gọi là dịch hèm. Sản phẩm thu được là cồn thô được đưa sang tháp tách andehyt.

Tại tháp tách aldehyt, các tạp chất như aldehyt, este..., cồn đầu sẽ tiếp tục được loại khỏi cồn thô. Cồn thu được vẫn còn lẫn dầu fusel – là các rượu



cao phân tử sẽ được tách tiếp tại tháp tinh chế. Sản phẩm ra khỏi tháp tinh chế là cồn tinh chế hay còn gọi là cồn thực phẩm. Nồng độ cồn sau khi tinh chế đạt 96 – 96,5% thể tích.

### **1.2.3 Các vấn đề ô nhiễm MT do sản xuất rượu**

#### **a. Nước thải**

Nước thải ra trong quá trình sản xuất rượu chủ yếu là ở khâu ngâm gạo, bã rượu, nước làm mát của quá trình chưng cất. Nước thải gây ra ô nhiễm chủ yếu là dịch hèm rượu (bông rượu), nước thải này có COD  $\approx$  45000 mg/l, pH  $\approx$  5 – 6, lượng nước này chứa rất nhiều tinh bột của bã rượu và các tạp chất khác, ngoài ra nó còn có mùi chua.

#### **b. Khí thải**

Bụi, nhiệt độ, khí thải( CO, CO<sub>2</sub>,NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> ) do quá trình nấu và chưng cất chủ yếu sử dụng nguyên liệu than.

#### **c. Chất thải rắn**

Chất thải rắn phát sinh trong quá trình sản xuất rượu chủ yếu là xỉ than trong quá trình luộc chín, nguyên liệu thất thoát trong quá trình sản xuất và các loại bao bì sử dụng cho sản phẩm.

## **1.3. Nước thải và cơ sở khoa học xử lý yếm khí nước thải. [9,10]**

### **1.3.1 Phân loại nước thải.**

#### **a. Định nghĩa:**

Hiến chương Châu Âu đã định nghĩa nước ô nhiễm như sau: “Ô nhiễm nước là sự biến đổi nói chung do con người đối với chất lượng nước, làm nhiễm bẩn nước và gây nguy hiểm cho con người, cho công nghiệp, cho nông nghiệp, nuôi cá, nghỉ ngơi, giải trí, cho động vật nuôi và các loài hoang dã”.

Theo tiêu chuẩn Việt Nam 5980 – 1995 và ISO 6107/1-1980: “Nước thải là nước đã được thải ra sau khi đã sử dụng hoặc được tạo ra trong một quá trình công nghệ và không còn giá trị trực tiếp đối với quá trình đó”.

Người ta còn định nghĩa nước thải là chất lỏng được thải ra sau quá trình sử dụng của con người và đã bị thay đổi tính chất ban đầu của chúng.

**b. Phân loại nước thải:**

- + Nước thải sinh hoạt: nước thải sinh hoạt là nước thải được thải bỏ sau khi sử dụng cho các mục đích sinh hoạt như tắm giặt, vệ sinh cá nhân... được thải ra từ các trường học, bệnh viện, cơ quan, hộ gia đình, trung tâm thương mại...
- + Nước thải công nghiệp: nước thải công nghiệp là nước thải được sinh ra trong quá trình sản xuất công nghiệp tại các nhà máy, xí nghiệp, xưởng sản xuất công nghiệp.
- + Nước thải bệnh viện: là nước thải phát sinh từ các bệnh viện, trung tâm y tế, phòng khám bệnh...
- + Nước mưa: là nước mưa chảy tràn, thường được thu gom bằng hệ thống riêng.
- + Nước thải đô thị: là hỗn hợp các loại nước thải trên chảy trong hệ thống thoát nước chung trong khu vực đô thị.

**1.3.2. Các thông số đánh giá chất lượng nước.[2,6]****a. Chỉ tiêu vật lý**

- **Độ pH**

Giá trị pH của nước thải có một ý nghĩa quan trọng trong quá trình xử lý. Giá trị pH cho phép ta quyết định xử lý nước theo phương pháp thích hợp, hoặc điều chỉnh lượng hóa chất cần thiết trong quá trình xử lý nước. Các công trình xử lý nước thải áp dụng các quá trình sinh học hoạt động ở pH nằm trong giới hạn từ 6,5 đến 9,0. Môi trường thuận lợi nhất để vi khuẩn phát triển thường có pH từ 7 – 8. Các nhóm vi khuẩn khác nhau có giới hạn pH hoạt động khác nhau. Ví dụ: vi khuẩn nitrit phát triển thuận lợi nhất với pH từ 4,8 – 8,8; còn vi khuẩn nitrat với pH từ 6,5 – 9,3. Vi khuẩn lưu huỳnh có thể tồn tại trong môi trường có pH từ 1 – 4. Ngoài ra pH còn ảnh hưởng đến khả năng tạo bông cặn của quá trình keo tụ sử dụng phèn nhôm.

- **Nhiệt độ**

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học do quần thể vi sinh vật hoạt động, mỗi nhóm vi sinh vật sẽ sinh trưởng và phát triển tốt ở miền nhiệt độ thích hợp. Nhiệt độ tối ưu cho vi sinh vật metal là khoảng từ 35 – 55°C.

Dưới 10°C các chủng này hoạt động rất kém. Về mùa hè với nhiệt độ cao các vi sinh vật hoạt động mạnh hơn do đó quá trình xử lý cũng tốt hơn. Về mùa đông nhiệt độ giảm xuống thấp, các vi sinh vật bị ức chế hoạt động do đó hiệu suất xử lý thấp (78,3%) hơn nhiều so với mùa hè (92,8%). Trong hệ thống xử lý nước thải công suất lớn có thể sử dụng khí CH<sub>4</sub> để gia nhiệt dòng nước thải đầu vào, làm tăng nhiệt độ môi trường vào mùa đông làm hiệu suất xử lý sẽ tốt hơn. Trong khoảng nhiệt độ 40 – 55°C, hiệu suất xử lý sẽ cao hơn rất nhiều so với ở nhiệt độ thường.

- *Màu sắc*

Nước nguyên chất không có màu. Màu sắc gây nên bởi các tạp chất trong nước (thường là do chất hữu cơ: chất mùn hữu cơ – acid humic), một số ion vô cơ (sắt, crom...), một số loài thủy sinh vật...Màu sắc mang tính chất cảm quan và gây nên ấn tượng tâm lý cho người sử dụng. Độ màu thường được so sánh với dung dịch chuẩn trong ống Nesler, thường dùng là dung dịch K<sub>2</sub>PtC<sub>16</sub> + CaC<sub>12</sub> (1mg K<sub>2</sub>PtC<sub>16</sub> tương đương với 1 đơn vị chuẩn màu). Độ màu của mẫu nước nghiên cứu được so sánh với dãy dung dịch chuẩn bằng phương pháp trắc quang.

- *Độ đục*

Nước tự nhiên sạch thường không chứa những chất rắn lơ lửng nên trong suốt và không màu. Độ đục do chất rắn lơ lửng gây ra. Những hạt vật chất gây đục thường hấp thụ các kim loại nặng cùng các vi sinh vật gây bệnh. Nước đục còn ngăn cản quá trình chiếu sáng của mặt trời xuống đáy làm giảm quá trình quang hợp và nồng độ oxy hòa tan trong nước.

- *Tổng hàm lượng chất rắn (TS)*

Các chất rắn trong nước có thể là những chất tan hoặc không tan. Các chất này bao gồm cả các chất vô cơ lẫn các chất hữu cơ. Tổng hàm lượng các chất rắn (TS: Total Solids) là lượng khô tính bằng mg của phần còn lại sau khi làm bay hơi 1 lít mẫu nước trên nồi cách thủy rồi sấy khô ở 105°C cho tới khi khối lượng không đổi (đơn vị tính bằng mg/l).

- *Tổng hàm lượng chất rắn lơ lửng (SS)*

Các chất rắn lơ lửng (các chất huyền phù) là những chất rắn không tan trong nước. Hàm lượng các chất lơ lửng (SS: Suspended Solids) là lượng khô của phần chất rắn còn lại trên giấy lọc sợi thủy tinh khi lọc 1 lít nước mẫu qua phễu lọc rồi sấy ở 105°C cho tới khi khối lượng không đổi. Đơn vị tính là mg/l.

- *Tổng hàm lượng chất rắn hòa tan (DS)*

Các chất rắn hòa tan là những chất tan được trong nước, bao gồm cả chất vô cơ lẫn chất hữu cơ. Hàm lượng các chất hòa tan (DS: Dissolved Solids) là lượng khô của phần dung dịch qua lọc khi lọc 1 lít nước mẫu qua phễu lọc có giấy lọc sợi thủy tinh rồi sấy khô ở 105°C cho tới khi khối lượng không đổi. Đơn vị tính là mg/l.  $DS = TS - SS$ .

- *Tổng hàm lượng các chất dễ bay hơi (VS)*

Để đánh giá hàm lượng các chất hữu cơ có trong mẫu nước, người ta còn sử dụng các khái niệm tổng hàm lượng các chất không tan dễ bay hơi (VSS: Volatile Suspended Solids), tổng hàm lượng các chất hòa tan dễ bay hơi (VDS: Volatile Dissolved Solids). Hàm lượng các chất rắn lơ lửng dễ bay hơi VSS là lượng mất đi khi nung lượng chất rắn huyền phù (SS) ở 550°C cho đến khi khối lượng không đổi (thường được quy định trong một khoảng thời gian nhất định). Hàm lượng các chất rắn hòa tan dễ bay hơi VDS là lượng mất đi khi nung lượng chất rắn hòa tan (DS) ở 550°C cho đến khi khối lượng không đổi (thường được quy định trong một khoảng thời gian nhất định).

*b. Các chỉ tiêu hóa học*

- *Độ kiềm toàn phần*

Độ kiềm toàn phần (Alkalinity) là tổng hàm lượng các ion  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  có trong nước. Độ kiềm trong nước tự nhiên thường gây nên bởi các muối của acids yếu, đặc biệt là các muối carbonat và bicarbonate. Độ kiềm cũng có thể gây nên bởi sự hiện diện của các ion silicat, borat, phosphat... và một số acid hoặc bazơ hữu cơ trong nước, nhưng hàm lượng của những ion này thường rất ít so với các ion  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  nên thường được bỏ qua. Khái niệm về độ kiềm (alkalinity – khả năng trung hòa acid) và

độ acid (acidity – khả năng trung hòa bazơ) là những chỉ tiêu quan trọng để đánh giá động thái hóa học của một nguồn nước vốn luôn luôn chứa carbon dioxid và các muối carbonat.

- *Độ cứng của nước*

Độ cứng của nước gây nên bởi các ion đa hóa trị có mặt trong nước. Chúng phản ứng với một số anion tạo thành kết tủa. Các ion hóa trị 1 không gây nên độ cứng của nước. Trên thực tế vì các ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$  chiếm hàm lượng chủ yếu trong các ion đa hóa trị nên độ cứng của nước xem như là tổng hàm lượng của các ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{Mg}^{2+}$ . Đơn vị đo độ cứng được dùng khác nhau ở nhiều nước.

Độ cứng Đức 1dH= 10 mg CaO/l

Độ cứng Anh 1eH= 10 mg  $\text{CaCO}_3/0,71$

Độ cứng Pháp 1fH= 10 mg  $\text{CaCO}_3/l$

Một đơn vị khác cũng hay được dùng để đánh giá độ cứng là ppm(Parts Per Million). 1dH= 17 ppm

- *Hàm lượng oxygen hòa tan (DO)*

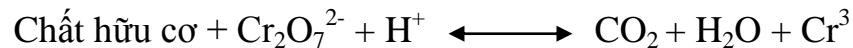
Hàm lượng oxi hòa tan là một trong những chỉ tiêu quan trọng nhất của nước thải vì oxi không thể thiếu được với các quá trình sống. Oxi duy trì quá trình trao đổi chất sinh ra năng lượng cho sự sinh trưởng, sinh sản và tái sản xuất. Khi thải các chất thải vào các nguồn nước quá trình oxi hóa chúng sẽ làm giảm nồng độ oxi hòa tan trong các nguồn nước này thậm chí có thể đe dọa sự sống của các loại cá cũng như các vi sinh vật trong nước.

Việc xác định thông số về hàm lượng oxy hòa tan có ý nghĩa quan trọng trong việc duy trì điều kiện hiếu khí trong quá trình xử lý nước thải. Mặt khác hàm lượng oxy hòa tan còn là cơ sở của phép phân tích xác định nhu cầu oxy sinh hóa. Có hai phương pháp xác định DO là phương pháp Winkler và phương pháp điện cực oxy.

- *Nhu cầu oxygen hóa học (COD)*

Nhu cầu oxy hóa học COD là lượng oxy cần thiết cho quá trình oxy hóa toàn bộ các chất hữu cơ trong mẫu nước thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O bằng tác nhân oxy hóa mạnh.

Trong thực tế COD được dùng rộng rãi để đánh giá mức độ ô nhiễm các chất hữu cơ có trong nước (do việc xác định chỉ số này nhanh hơn so với việc xác định BOD). Chỉ số COD được xác định bằng cách dùng một chất oxy hóa mạnh trong môi trường axit để oxy hóa chất hữu cơ.

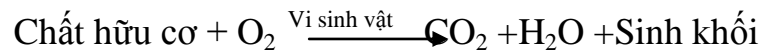


Sau đó đem đo mật độ quang của dung dịch phản ứng trên dựa vào đường chuẩn để xác định giá trị COD. Vì chỉ số COD biểu thị cả lượng chất hữu cơ không bị oxy hoá bởi vi sinh vật nên giá trị COD bao giờ cũng cao hơn giá trị BOD.

- *Nhu cầu oxygen sinh học (BOD)*

Nhu cầu oxy sinh hóa BOD là lượng oxy cần thiết mà vi sinh vật đã sử dụng trong quá trình oxy hóa các chất hữu cơ trong nước. Đơn vị tính theo mg/l.

Phương trình tổng quát của quá trình này có thể biểu diễn như sau:



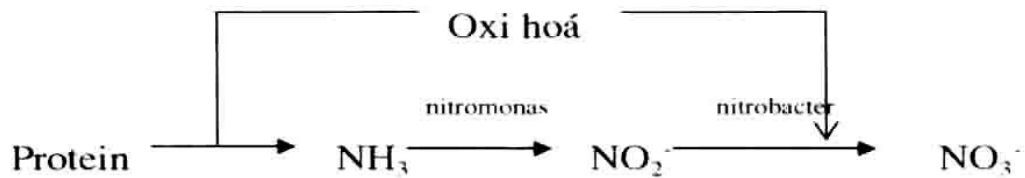
Chỉ số BOD là thông số quan trọng để đánh giá mức độ ô nhiễm của nước. Chỉ số BOD càng cao chứng tỏ lượng chất hữu cơ có khả năng phân huỷ sinh học trong nước ô nhiễm càng lớn.

Trong thực tế khó có thể xác định được toàn bộ lượng oxy cần thiết để các vi sinh vật phân huỷ hoàn toàn các chất hữu cơ trong nước mà chỉ xác định được lượng oxy cần thiết trong 5 ngày ở nhiệt độ 20°C trong bóng tối. Mức độ oxy hóa các chất hữu cơ không đều theo thời gian. Thời gian đầu, quá trình oxy hóa xảy ra với cường độ mạnh hơn và sau đó giảm dần.

- *Tổng nitơ*

Các hợp chất chứa nitơ trong nước thải thường là các hợp chất protein và các sản phẩm phân huỷ: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Trong nước thải cần có một lượng nitơ thích hợp, mối quan hệ giữa BOD<sub>5</sub> với N và P có ảnh hưởng rất lớn

đến sự hình thành và khả năng oxi hoá của bùn hoạt tính. Chỉ tiêu hàm lượng nitơ trong nước cũng được xem như các chất chỉ thị tình trạng ô nhiễm của nước vì NH<sub>3</sub> tự do là sản phẩm phân huỷ các chất chứa protein, nghĩa là ở điều kiện hiêm khí xảy ra quá trình oxi hoá theo trình tự sau:



Tổng nitơ là tổng các hàm lượng nitơ hữu cơ, amoniac, nitrit, nitrat. Hàm lượng nitơ hữu cơ được xác định bằng phương pháp Kendal. Tổng nitơ Kendal là tổng nitơ hữu cơ và nitơ amoniac. Chỉ tiêu amoniac thường xác định bằng phương pháp so màu hoặc chuẩn độ còn nitrit và nitrat được xác định bằng phương pháp so màu.

Để xác định tổng nitơ theo phương pháp Kendal người ta phá mẫu bằng axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> đặc nóng, khi đó các dạng nitơ hữu cơ chuyển về dạng ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Sau đó đưa pH của dung dịch lên cao để NH<sub>4</sub><sup>+</sup> chuyển thành NH<sub>3</sub> sau đó NH<sub>3</sub> được cất tách ra và xác định bằng cách chuẩn độ.

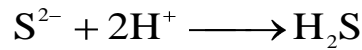
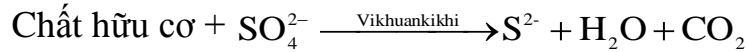
- *Tổng hàm lượng phospho*

Ngày nay người ta quan tâm đến việc kiểm soát hàm lượng các hợp chất chứa photpho trong nước bề mặt, nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp vì nguyên tố này là một trong những nguyên nhân chính gây ra sự phát triển bùng nổ của tảo ở một số nguồn nước mặt (hiện tượng phú dưỡng). Chỉ tiêu này có ý nghĩa quan trọng để kiểm soát sự hình thành cặn rỉ ăn mòn và xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. Vì photpho nằm ở các dạng khác nhau như photpho hữu cơ, photphat, pyrophotphat, ortho photphat nên cần chuyển tất cả các dạng này về dạng ortho photphat PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> bằng cách vô cơ hóa mẫu nước. Sau đó xác định PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> bằng phương pháp trắc quang với thuốc thử là Amoni Molipdat trong môi trường axit mạnh.



- *Hàm lượng sunfat*

Ion sunphat thường có trong nước cấp sinh hoạt cũng như trong nước thải. Lưu huỳnh cũng là nguyên tố cần thiết cho quá trình sinh tổng hợp protein và được giải phóng ra trong quá trình phân huỷ chúng. Sunphat bị phân huỷ kỵ khí theo phản ứng sau:



Khi hidrosunphua được giải phóng vào không khí một phần khí này tích tụ tại các hốc bề mặt nhám của ống dẫn và có thể bị oxi hoá sinh học tạo thành axit sunphuric làm ăn mòn các ống dẫn. Mặt khác khí hidrosunphua còn gây ra mùi khó chịu và độc hại cho con người ở nơi xử lý.

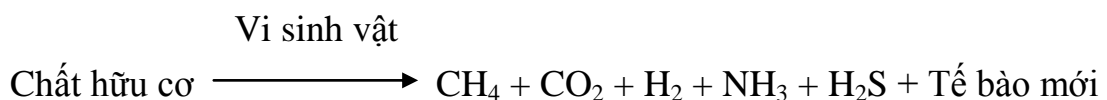
*c. Chỉ tiêu vi sinh của nước.*

Trong nước thải thường có rất nhiều loại vi khuẩn có hại, chúng là các vi trùng từ nguồn nước thải sinh hoạt, đặc biệt là nước thải bệnh viện. Trong đó vi khuẩn E-coli là loại vi khuẩn đặc trưng cho sự nhiễm trùng nước. Chỉ số E-coli chính là số lượng vi khuẩn này có trong 100 ml nước. Ước tính mỗi ngày mỗi người bài tiết khoảng  $2 \cdot 10^{11}$  E-coli.

Theo tiêu chuẩn WHO nguồn nước cấp cho sinh hoạt có chỉ số E-eoli  $\leq 10$  E-coli/100 ml nước, ở Việt Nam chỉ số này là 20 E-coli/100ml nước.

***1.3.3. Cơ sở khoa học phương pháp xử lý yếm khí. [10,11]***

Quá trình phân huỷ kỵ khí các chất hữu cơ là quá trình sinh hóa phức tạp tạo ra hàng trăm sản phẩm trung gian và phản ứng trung gian. Tuy nhiên phương trình phản ứng sinh hóa trong điều kiện kỵ khí có thể biểu diễn đơn giản như sau:



Một cách tổng quát quá trình phân huỷ kỵ khí xảy ra theo 4 giai đoạn:

- *Giai đoạn 1:* thủy phân, cắt mạch các hợp chất cao phân tử
- *Giai đoạn 2:* axit hóa
- *Giai đoạn 3:* axetat hóa



- *Giai đoạn 4: metan hóa.*

Các chất thải hữu cơ chứa nhiều chất hữu cơ cao phân tử như protein, chất béo, cacbohydrat, cellulose, lignin,... trong giai đoạn thủy phân, sẽ được cắt mạch tạo thành những phân tử đơn giản hơn, dễ phân hủy hơn. Các phản ứng thủy phân sẽ chuyển hóa protein thành axit amin, cacbohydrat thành đường đơn, và chất béo thành các axit béo. Trong giai đoạn axit hóa, các chất hữu cơ đơn giản lại được tiếp tục chuyển hóa thành các axit béo dễ bay hơi chủ yếu là axit axetic, axit propionic và axit lactic. Sau đó các axit này được oxi hóa thành axit axetic,  $H_2$ ,  $CO_2$ . Bên cạnh đó,  $CO_2$  và  $H_2$ , methanol, các rượu đơn giản khác cũng được hình thành trong quá trình cắt mạch cacbohydrat. Vi sinh vật chuyển hóa metan chỉ có thể phân hủy một số loại cơ chất nhất định như  $CO_2 + H_2$ , format, axetat, methanol, methylamin, và CO.

Tùy theo trạng thái của bùn, có thể chia quá trình xử lý kỵ khí thành:

- Quá trình xử lý kỵ khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng lơ lửng như quá trình tiếp xúc kỵ khí (Anaerobic Contact Process), quá trình xử lý bằng lớp bùn kỵ khí với dòng nước đi từ dưới lên. (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)

- Quá trình xử lý kỵ khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng dính bám như quá trình lọc kỵ khí (Anaerobic Filter Process).

- *Ưu điểm:*

- Quá trình phân hủy yếm khí dùng  $CO_2$  có sẵn như một tác nhân nhận điện tử làm nguồn oxy của nó.

- Quá trình phân hủy yếm khí tạo ra lượng bùn thấp hơn (từ 3 đến 20 lần so với quá trình hiếu khí), vì năng lượng do vi khuẩn yếm khí tạo ra tương đối thấp. Hầu hết năng lượng rút ra từ sự phân hủy chất nền là từ sản phẩm cuối cùng đó là  $CH_4$ .

- Quá trình phân hủy yếm khí tạo ra một loại khí có ích đó là metan. Chất khí này có chứa 90% năng lượng, có thể dùng để đốt tại chỗ cho các lò phân hủy chất thải, hay dùng để sản xuất điện năng. Khoảng 3 - 5% bị thải bỏ

dưới hình thức nhiệt. Việc tạo ra metan góp phần làm giảm BOD (nhu cầu oxy sinh hóa) trong bùn đã bị phân hủy.

- Năng lượng cần cho xử lý nước thải cũng giảm.
- Sự phân hủy yếm khí thích hợp cho chất thải có nồng độ ô nhiễm cao.

• *Nhược điểm:*

- Quá trình này xảy ra chậm hơn quá trình hiếu khí.
- Rất nhạy với chất độc.
- Đòi hỏi một thời gian dài để khởi đầu quá trình này.
- Vì được coi là phân hủy sinh học các hợp chất qua một quá trình đồng trao đổi chất, quá trình phân hủy yếm khí đòi hỏi nồng độ chất nền ban đầu cao.

• *Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý yếm khí [11]*

+ *Điều kiện yếm khí*

Đây là yếu tố ảnh hưởng lớn nhất đến quá trình phân hủy chất hữu cơ của vi sinh vật, vi sinh vật tạo khí vi sinh vật trong hầm ủ rất nhạy cảm với oxy, nếu hầm ủ có oxi thì hoạt động của vi sinh vật yếm khí yếu hay ngừng hẳn.

+ *Nhiệt độ*

Nhiệt độ là yếu tố điều tiết của quá trình. Nhiệt độ tối ưu cho quá trình này là 35°C. Như vậy quá trình có thể thực hiện ở điều kiện ấm 30 – 35°C hoặc nóng 50 – 55°C. Khi nhiệt độ dưới 10°C, vi khuẩn tạo metan hầu như không hoạt động.

+ *Thời gian ủ*

Thời gian ủ của nước thải tùy thuộc vào tính chất và điều kiện môi trường của nó, phải đủ lâu để các vi khuẩn yếm khí thực hiện việc trao đổi chất trong bồn phân hủy.

+ *Độ pH*

pH cũng góp phần quan trọng đối với hoạt động sống của vi khuẩn sinh

khí metan. Vi khuẩn sinh khí metan thích hợp ở pH= 6,5 – 7,5. Khi pH lớn hơn 8 hay nhỏ hơn 6 thì hoạt động của nhóm vi khuẩn giảm nhanh.

+ *Chất độc*

Rất nhiều loại chất độc ảnh hưởng đến về sự hoạt động trong một hệ thống phân hủy yếm khí. Sự ngăn cản việc tạo ra khí metan biểu hiện bằng lượng metan tạo ra giảm và nồng độ axit dễ bay hơi tăng.

+ *Độ ẩm*

Độ ẩm đạt 91,5 – 96% thì thích hợp cho vi khuẩn sinh metan phát triển, độ ẩm lớn hơn 96% thì tốc độ phân hủy chất hữu cơ có giảm, sản lượng khí sinh ra thấp.

+ *Thành phần dinh dưỡng*

Để đảm bảo quá trình sinh khí bình thường và liên tục phải cung cấp đầy đủ nguyên liệu cho sự sinh trưởng và phát triển của vi khuẩn. Thành phần chủ yếu của nguyên liệu phải cấp là N và C: với cacbon ở dạng là cacbohydrat, còn nitơ ở dạng nitrat, protein, amoniac. Ngoài việc cung cấp đầy đủ nguyên liệu C và N cần phải đảm bảo tỉ lệ tương ứng C/N. Tỉ lệ thích hợp sẽ đảm bảo cân đối dinh dưỡng cho hoạt động sống của vi sinh vật kỵ khí, trong đó C sẽ tạo năng lượng còn N sẽ tạo cơ cấu của tế bào. Nhiều thí nghiệm cho thấy với tỉ lệ C/N là 25/1 – 30/1 thì sự phân hủy kỵ khí xảy ra tốt.

+ *Vi sinh vật*

Vi sinh vật có vai trò rất quan trọng trong môi trường yếm khí.

- Giai đoạn thủy phân và giai đoạn lên men axit hữu cơ, tác nhân sinh học phụ thuộc vào bản chất chất hữu cơ bị phân hủy, có thể là các vi khuẩn hô hấp yếm khí hoặc tùy tiện.
  - Môi trường giàu tinh bột: Bacillus, Micrococcus
  - Môi trường giàu xenlulo: Bacterioides
  - Môi trường giàu pectin: Clostridium
  - Môi trường giàu protein: Bacillus, Proteus, Clostridium
  - Môi trường giàu lipid: Pseudomonas, Bacterioides, Bacillus,

Alcaligenes

- Giai đoạn metan hóa: tùy theo nhiệt độ môi trường có thể chia thành 2 nhóm ưa ấm (Mesophyl) và ưa nóng (Thermophyl).
  - Nhóm vi khuẩn ưa ấm (Mesophyl): ví dụ Mthanococcus, Methanobacterium, Methanosarcina hoạt động ở vùng nhiệt độ 35 – 37°C, pH = 6,6 – 7,5.
  - Nhóm vi khuẩn ưa nóng: ví dụ Methanobacillus, Methanospirillum, Methanotherix hoạt động ở vùng nhiệt độ 55 - 66°C.

## **CHƯƠNG II: ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Đối tượng nghiên cứu**

Đối tượng nghiên cứu là dịch hèm rượu được thải ra trong quá trình sản xuất rượu của cơ sở sản xuất rượu tư nhân ở Đồ Sơn – Hải Phòng.

### **2.2. Mục tiêu nghiên cứu**

Xử lý dịch hèm rượu bằng thiết bị UASB và lọc xuôi chiều đạt yêu cầu cho khâu xử lý bằng Aroten tiếp theo.

### **2.3. Nội dung nghiên cứu**

- Khảo sát đặc trưng dịch hèm rượu.
- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lưu, pH, tải lượng COD dòng vào tới hiệu quả xử lý của quá trình.

### **2.4. Phương pháp nghiên cứu**

#### **2.4.1. Phương pháp lấy mẫu**

- Dụng cụ lấy mẫu: can nhựa dung tích 5 lít – 10 lít
- Phương pháp lấy mẫu:
  - + Lấy dịch hèm rượu từ dụng cụ chứa bã rượu sau quá trình chưng cất của cơ sở sản xuất rượu.
  - + Tráng rửa thiết bị lấy mẫu bằng nước thường và dung dịch hèm rượu.

#### **2.4.2. Phương pháp phân tích COD**

Xác định COD bằng phương pháp kali dicromat.

##### *a. Nguyên tắc*

Oxi hoá các chất hữu cơ bằng dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  dư trong môi trường axit (có  $Ag_2SO_4$  xúc tác) bằng cách đun trong lò phản ứng COD ở  $150^\circ C$ . Nồng độ COD được xác định bằng cách đo quang ở bước sóng 600nm.

##### *b. Thiết bị*

- Bộ máy phá huỷ mẫu ở  $t^\circ = 150^\circ C$
- Máy so màu DR/4000, ( HACH )
- Cân phân tích

**c. Hóa chất**

- Kali dicromat ( $K_2Cr_2O_7$ )
- Bạc sunfat ( $Ag_2SO_4$ )
- Thuỷ ngân sunfat ( $HgSO_4$ )
- Axit sunfuric đậm đặc ( $H_2SO_4$ )
- Kali hydro phtalat (KHP)\_ chất chuẩn.

**d. Dụng cụ**

- Bình định mức 1000ml.
- Ống phá huỷ mẫu
- Pipet có vạch chia 2, 5, 10, 20ml.
- Phễu lọc, giấy lọc
- Bình tam giác 250ml

**e. Dung dịch**

- Dung dịch axit sunfuric: Cân 5,5g  $Ag_2SO_4$  hòa tan trong 1kg  $H_2SO_4$  (cần từ 1 đến 2 ngày cho sự hoà tan hoàn toàn)- dung dịch 1.
- Dung dịch  $K_2Cr_2O_7$ : cân 10,216g  $K_2Cr_2O_7$ ; 33,3g  $HgSO_4$  và 167ml  $H_2SO_4$  hoà tan và định mức tới 1000ml (dung dịch hoà tan)- dung dịch 2.
- Dung dịch KHP 1000ppm chuẩn. Cân 0,425g KHP hoà tan và định mức 1000ml (dung dịch này có COD= 500mg/l)- dung dịch 3.

**g. Lập đường chuẩn COD**

Để tiến hành lập đường chuẩn COD ta tiến hành thí nghiệm như sau:

- Cho vào 7 ống nghiệm (đánh số thứ tự từ 0-6) có nút kín 10 ml một lượng các dung dịch như bảng sau:

*Bảng 2.1: Bảng thể tích các dung dịch sử dụng để xây dựng đường chuẩn*

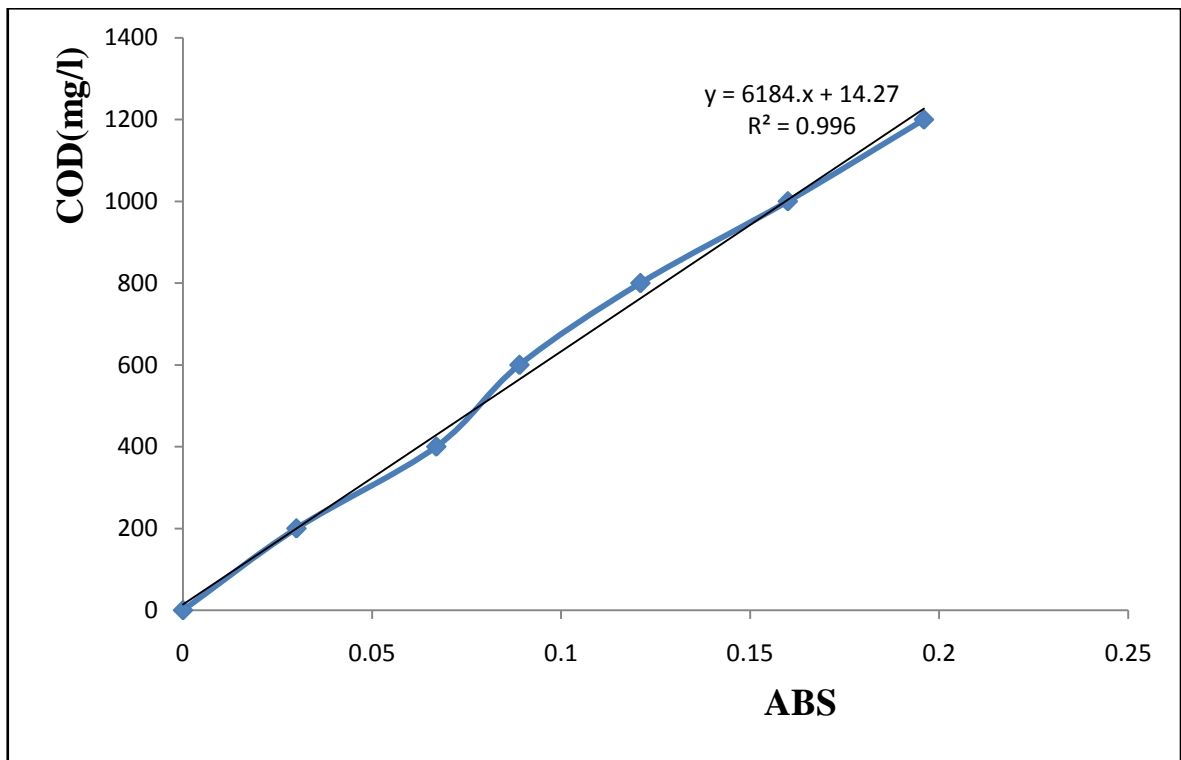
*COD*

TT	0	1	2	3	4	5	6
Dung dịch 1	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Dung dịch 2	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dung dịch 3	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5	1,8
H <sub>2</sub> O cất (ml)	2,5	2,2	1,9	1,6	1,3	1,0	0,7

- Đem đun ống nghiệm trong lò phản ứng trong thời gian 120 phút ở nhiệt độ 150°C
- Sau đó để nguội rồi đo trên máy đo quang tại bước sóng 600nm
- Ta thu được kết quả như sau:

*Bảng 2.2: Số liệu đường chuẩn COD*

STT	Nồng độ (mg/l)	ABS
1	0	0
2	200	0,030
3	400	0,067
4	600	0,089
5	800	0,121
6	1000	0,160
7	1200	0,196



Hình 2.1: Đồ thị biểu diễn đường chuẩn COD

#### ***h. Xác định COD***

- Dùng pipet lấy một lượng chính xác 2ml mẫu vào ống nghiệm đựng sẵn dung dịch oxi hoá (gồm 1,5ml dung dịch  $K_2Cr_2O_7$  và 3,5ml dung dịch  $Ag_2SO_4/H_2SO_4$ )
- Bật lò ủ COD đến  $150^\circ C$
- Đặt ống nghiệm vào lò ủ COD, thời gian 120 phút
- Lấy ống sau khi phá mẫu để nguội đến nhiệt độ phòng
- Bật máy so màu để ổn định trong 15 phút
- Đo ABS ở bước sóng 600nm
- Đối chiếu với phương trình đường chuẩn ta thu được kết quả đo COD

#### ***2.4.3. Phương pháp phân tích $NH_4^+$***

Phương pháp phân tích  $NH_4^+$  bằng phương pháp trắc quang.

##### ***a. Nguyên tắc***

Amoni trong môi trường kiềm phản ứng với thuốc thử Nessler ( $K_2HgI_4$ ) tạo phức có màu vàng hay màu nâu sẫm phụ thuộc vào hàm lượng amoni có trong mẫu nước.



Các ion  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  gây cản trở phản ứng được loại bỏ bằng dung dịch Xenhet.

**b. Thiết bị, dụng cụ**

- Máy so màu DR/4000 ( HACH )
- Cân phân tích
- Pipet
- Cốc 100 ml
- Bình tam giác 250 ml, phễu lọc, giấy lọc

**c. Hóa chất**

- Chuẩn bị dung dịch chuẩn  $\text{NH}_4^+$ : Hòa tan 0,2965 gam  $\text{NH}_4\text{Cl}$  tinh khiết hóa học đã sấy khô đến khối lượng không đổi ở 105 - 110°C trong 2 giờ bằng nước cất trong bình định mức dung tích 100 ml thêm nước cất đến vạch và thêm 1 ml clorofoc ( để bảo vệ ), 1ml dung dịch này có 1 mg  $\text{NH}_4^+$ . Sau đó pha loãng dung dịch này 100 lần bằng cách lấy 1 ml dung dịch trên pha loãng bằng nước cất 2 lần định mức đến 100 ml, 1 ml dung dịch này có 0,01 mg  $\text{NH}_4^+$ .
- Chuẩn bị dung dịch muối Xenhet: Hòa tan 50 gam  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  trong nước cất. Dung dịch lọc loại bỏ tạp chất, sau đó thêm 5 ml dung dịch NaOH 10% và đun nóng một thời gian để đuổi hết  $\text{NH}_3$ , cuối cùng thêm nước cất đến 100 ml
- Chuẩn bị dung dịch Nessler:
  - + Dung dịch A: Cân chính xác 3,6 gam KI hòa tan bằng nước cất sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml. Cân tiếp 1,355 gam  $\text{HgCl}_2$  cho vào bình trên lắc kỹ, thêm nước cất vừa đủ 100 ml.
  - + Dung dịch B: Cân chính xác 50 gam NaOH hòa tan bằng nước nguội định mức thành 100 ml.

Trộn đều hỗn hợp A và B theo tỉ lệ A:B là 100 ml dung dịch A và 30 ml dung dịch B, lắc đều gạn lấy phần nước trong.

**d. Lập đường chuẩn**

Lấy vào 7 cốc 100 ml lượng dung dịch chuẩn  $\text{NH}_4^+$  ( 0,01mg/ml ), nước cất, xenhet, nessler như bảng 2.3:

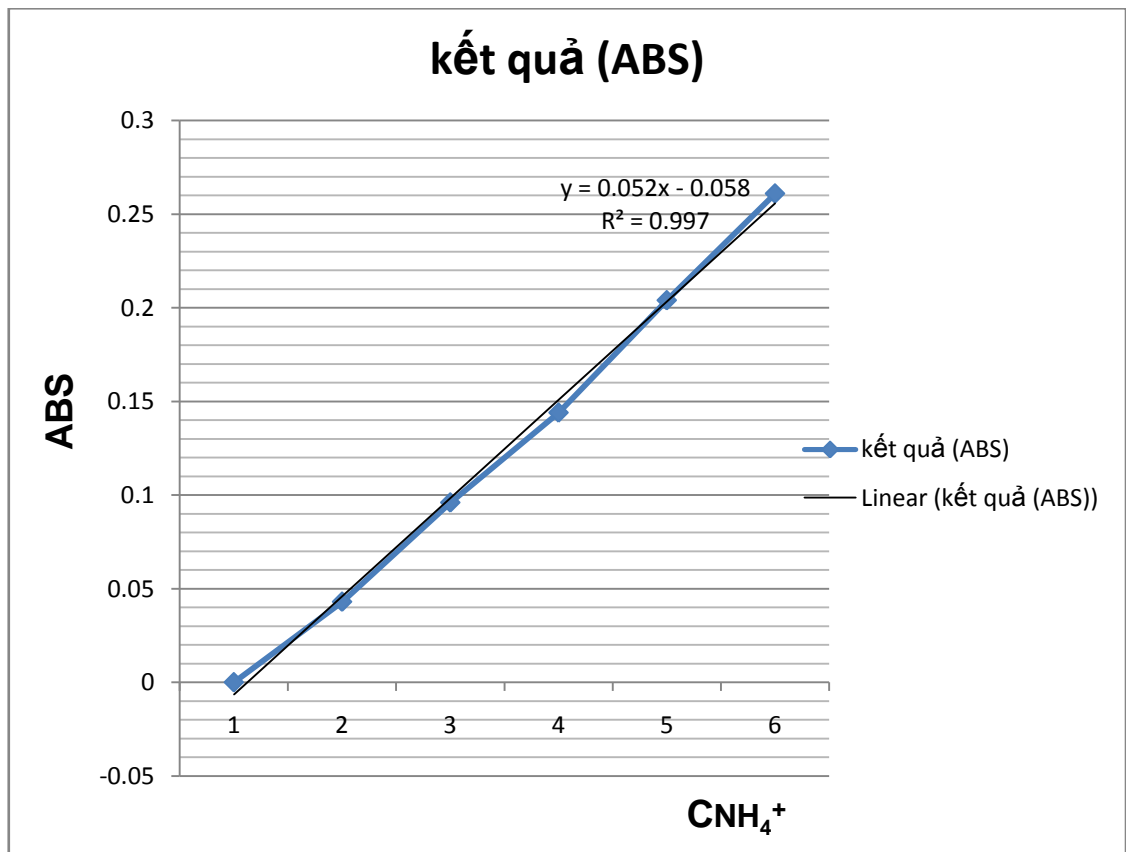
*Bảng 2.3: Bảng thể tích các dung dịch để xây dựng đường chuẩn  $\text{NH}_4^+$ :*

STT	$\text{NH}_4^+$ (ml)	Nước cất (ml)	Xenhet (ml)	Nessler(ml)
1	0	50	0,5	1
2	1	49	0,5	1
3	2	48	0,5	1
4	3	47	0,5	1
5	4	46	0,5	1
6	5	45	0,5	1
7	6	44	0,5	1

Sau khi cho vào các cốc với lượng dung dịch như trên khuấy đều, để yên 10 phút rồi đem đo quang ở 425 nm. Mật độ quang đo được tương ứng với lượng  $\text{NH}_4^+$  như sau:

*Bảng 2.4: Bảng kết quả xác định đường chuẩn  $\text{NH}_4^+$ :*

STT	1	2	3	4	5	6
$\text{NH}_4^+$ (ml)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05
ABS	0	0,043	0,096	0,144	0,204	0,261



Hình 2.2: Đồ thị biểu diễn đường chuẩn amoni

*e. Xác định NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*

Lấy 30 ml mẫu cho vào cốc thủy tinh 100ml, thêm 0.5ml xenhet, 1ml nessler khuấy đều để yên 10 phút đem đo quang ở bước sóng 425 nm. Khi tiến hành phân tích mẫu thực ta làm mẫu trắng song song. Từ giá trị mật độ đo quang đo được ta xác định được lượng amoni theo đường chuẩn. Khi đó nồng độ amoni mẫu thực được xác định theo công thức sau:

$$X = ( C \times 1000 ) / V$$

Trong đó:

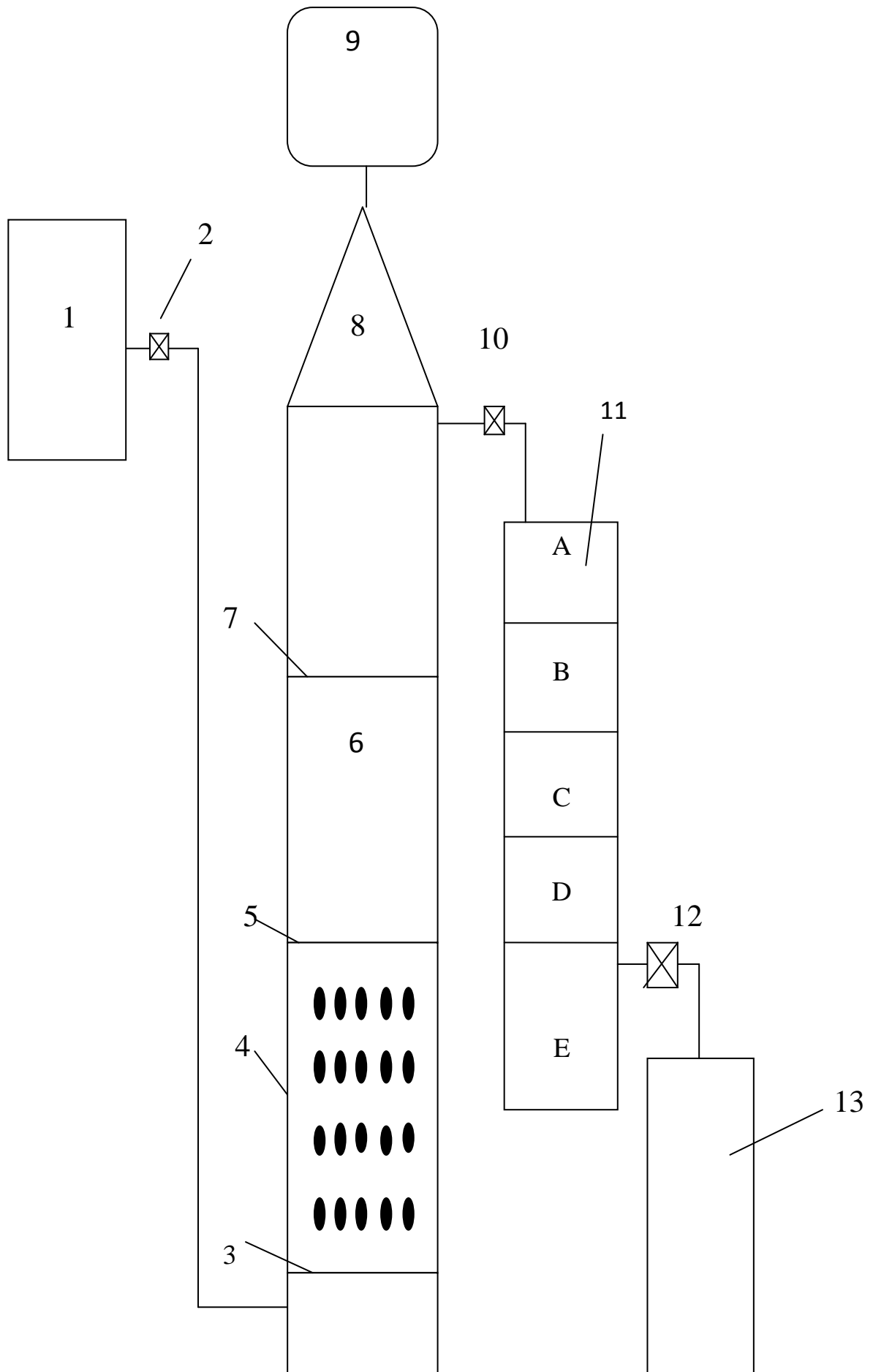
- + C là lượng amoni tính theo đường chuẩn
- + V là thể tích mẫu nước đem phân tích
- + X là hàm lượng amoni trong mẫu nước

**2.4.4. Phương pháp xác định pH**

Sử dụng giấy quỳ tím.

**2.4.5. Phương pháp xử lý yếm khí nước thải**

- *Mô hình thiết bị nghiên cứu*



Hình 2.3: Mô hình UASB

**Chú thích:**

- 1: Thùng tiếp liệu
- 2: Khóa điều chỉnh tốc độ dòng vào
- 3, 5, 7: Lưới chắn bùn
- 4: Khoang chứa bùn yếm khí
- 6: Khoang ổn định nước dòng ra
- 8: Phễu thu khí thải
- 9: Túi thu khí thải
- 10: Khóa điều chỉnh dòng ra của cột UASB
- 11: Cột lọc xuôi chiều.
12. Khóa điều chỉnh dòng ra của cột lọc.
- 13: Thùng thu nước dòng ra.
- A: lớp san hô chiều cao 20cm.
- B: lớp sỏi có kích thích lớn, đường kính mỗi viên sỏi khoảng 4 – 5 cm, chiều cao khoảng 30 cm.
- C: lớp sỏi nhỏ, đường kính mỗi viên sỏi khoảng 1 – 2 cm, chiều cao khoảng 30cm.
- D: lớp cát mịn có chiều cao khoảng 30cm.
- E: lớp sỏi nhỏ có chiều cao khoảng 20cm.

**b. Nguyên lý hoạt động của thiết bị**

Nước thải sau khi được điều chỉnh pH thích hợp ( $\approx 7$ ) sẽ được đưa vào thùng tiếp liệu (1). Điều chỉnh khóa (2) cho nước thải chảy xuống với tốc độ thích hợp vào cột yếm khí. Nước thải sẽ được lưu trong khoang chứa bùn (4). Sau khi được xử lý qua bùn kỵ khí, nước thải đi qua lưới chắn bùn (5) để ổn định tại khoang (6) trước khi được thải ra ngoài qua van số (10) và được thu lại trong cột lọc (11). Sau khi nước thải này được lọc qua cột lọc sẽ được thải ra ngoài qua van (12) và được thu lại trong thùng chứa (13).

Khí sinh ra trong quá trình xử lý được thu qua phễu thu khí (8) và được giữ lại trong túi khí (9).

*c. Khởi động thiết bị*

Thiết bị nghiên cứu được làm từ ống nhựa PVC Tiên phong, đường kính 20cm, chiều cao 1,2m với cách bố trí như hình vẽ ở trên. Trong khoang chứa bùn số 4 có đặt các hoa nhựa làm giá thể cho bùn bám dính. Bùn bổ sung vào thiết bị được lấy từ cống thải của hộ gia đình sản xuất rượu. Tổng thể tích nước chứa trong cột là 25 lít. Khởi động hệ thống trên với nước thải có COD dòng vào khoảng 3000mg/l được pha loãng từ nước thải làm thí nghiệm, thời gian khởi động khoảng 15 ngày (03 chu kỳ lưu nước 05 ngày), bổ sung thêm nguồn vi sinh vật từ phân trâu bò pha với nước đưa vào hệ thống. Khi hệ thống vận hành ổn định với nước thải dòng ra đạt 800 – 900 mg/l thì bắt đầu tiến hành thí nghiệm.

*d. Mô tả thí nghiệm*

*+) Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu đến hiệu suất xử lý nước thải:*

Nước thải lấy về bảo quản và để lắng tự nhiên trong khoảng 2h. Xác định đặc trưng nước dòng vào sau đó pha loãng tới giá trị COD khoảng 3000 mg/l. Cho 5000ml nước thải đã pha loãng vào thùng tiếp liệu, sau đó điều chỉnh pH đến 7 bằng dung dịch NaOH 10%. Mở khóa số (2) để nước thải chảy vào cột xử lý với tốc độ 208 ml/giờ. Sau 24h toàn bộ nước thải trong thùng tiếp liệu sẽ chảy hết vào cột UASB. Ba ngày tiếp theo làm tương tự. Sau 4 ngày, nước sẽ thoát ra ở van chảy tràn, đem nước thải đó đi phân tích chỉ số COD và  $\text{NH}_4^+$ . Chạy lặp lại 2 đến 3 chu kỳ như trên đến khi nước thải ra đạt tiêu chuẩn thì giảm thời gian lưu xuống còn 3 ngày (tương ứng với lưu lượng 8,33 lít/ngày). Tiếp tục thí nghiệm như trên với các thời gian lưu 2 ngày và 1 ngày (tương ứng với lưu lượng 12,50 – 25 lít/ngày). So sánh các giá trị COD,  $\text{NH}_4^+$  dòng vào và dòng ra, đánh giá hiệu suất xử lý của quá trình từ đó xác định thời gian lưu tối ưu.

*+) Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH dòng vào đến hiệu suất xử lý:*

Duy trì giá trị COD nước thải dòng vào như ở thí nghiệm trên, điều chỉnh pH của nước thải từ 4 - 9 bằng dung dịch NaOH 10%. Với mỗi một giá trị pH của

nước thải, chạy một chu kỳ tương ứng với thời gian lưu tối ưu đã xác định ở thí nghiệm trên. So sánh các giá trị COD,  $\text{NH}_4^+$  dòng vào và dòng ra, đánh giá hiệu suất xử lý của quá trình từ đó xác định pH tối ưu.

+) *Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tải trọng COD dòng vào đến hiệu suất xử lý:*

Sau khi xác định được pH tối ưu, tiến hành tăng dần tải trọng COD dòng vào thiết bị. Phân tích kết quả dòng ra, so sánh với dòng vào và lựa chọn giá trị tải trọng vào tối ưu.

**CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1 Kết quả nghiên cứu đặc trưng của nước thải**

Thông qua số liệu phân tích mẫu nước thải chúng tôi nghiên cứu được các thông số đặc trưng của dịch hèm rượu theo bảng sau:

*Bảng 3.1: Đặc trưng dịch hèm rượu nghiên cứu:*

<b>Ngày lấy mẫu</b>	<b>pH</b>	<b>COD (mg/l)</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (mg/l)</b>	<b>TSS (mg/l)</b>
15/3/2013	3,2	36421	41,5	2012
25/3/2013	3,5	38901	42,7	1908
5/4/2013	3,7	35896	40,1	2076
15/4/2013	3,5	35781	40,5	1895
25/4/2013	4,0	40524	43,9	1903
<b>QCVN 40:2011 (Cột B)</b>	<b>5,5-9</b>	<b>150</b>	<b>10</b>	<b>100</b>

*Nhận xét:*

- Về mặt cảm quan ta nhận thấy dịch hèm rượu có độ đục cao, có màu trắng đục, chứa nhiều cặn lơ lửng, có mùi chua.

- Kết quả phân tích cho thấy các chỉ tiêu của nước thải này đều cao gấp nhiều lần so với QC40/2011. Đặc biệt là chỉ tiêu COD cao hơn từ 238,54 đến 270,16 lần; NH<sub>4</sub><sup>+</sup> cao hơn từ 4,01 lần đến 4,39 lần và TSS cao hơn từ 18,95 lần đến 20,12 lần so với QCVN-40:2011.

- Về bản chất, dịch hèm rượu chứa nhiều tinh bột đã qua biến tính nên rất dễ lên men tạo ra mùi chua đặc trưng và có pH thấp.

Với đặc trưng ô nhiễm cao như vậy, ta không thể xử lý trực tiếp dịch hèm mà cần phải pha loãng.

Trong thời gian đầu, dịch hèm được pha loãng về giá trị COD dao động trong khoảng 2000 – 3000 mg/l để khởi động thiết bị. Khi vi sinh vật thích nghi với môi trường nước thải và hiệu quả xử lý tương đối ổn định, tiến hành



tăng dần giá trị COD dòng vào để nâng cao hiệu suất xử lý nước thải.

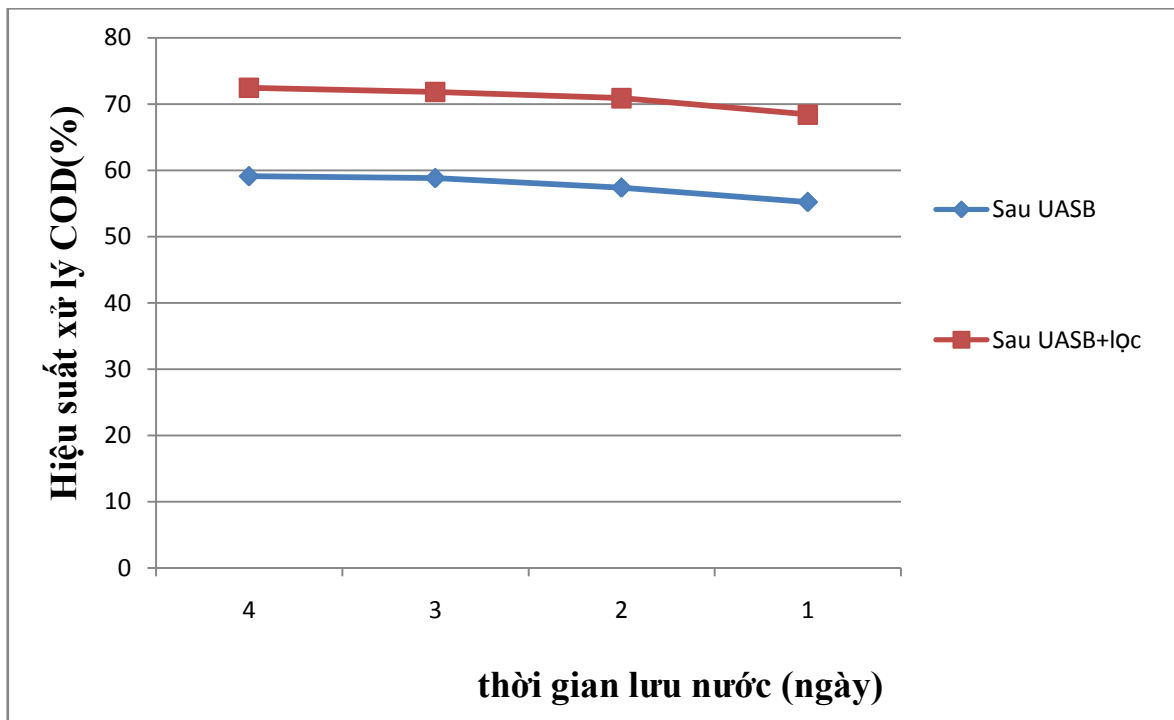
### **3.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian lưu và hiệu suất của quá trình.**

Điều kiện tiến hành thí nghiệm: pha loãng dịch hèm về các giá trị:

- COD<sub>v</sub> dao động trong khoảng 3012 – 3258 mg/l
- NH<sub>4</sub><sup>+</sup><sub>v</sub> dao động trong khoảng 3,48 – 4,16 mg/l.
- pH = 7
- Thời gian lưu thay đổi từ 1 đến 4 ngày.

*Bảng 3.2: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất xử lý COD:*

<b>Thời gian lưu (ngày)</b>	<b>Chỉ tiêu dòng vào</b>		<b>Chỉ tiêu dòng ra</b>		<b>Hiệu suất xử lý</b>	
	<b>pH</b>	<b>COD (mg/l)</b>	<b>COD<sub>UASB</sub> (mg/l)</b>	<b>COD<sub>UASB+lọc</sub> (mg/l)</b>	<b>COD<sub>USAB</sub> (%)</b>	<b>COD<sub>UASB+lọc</sub> (%)</b>
4	7	3012	1232	829	59,09	72,45
3	7	3198	1317	901	58,81	71,82
2	7	3258	1388	949	57,37	70,89
<b>1</b>	<b>7</b>	<b>3274</b>	<b>1466</b>	<b>1034</b>	<b>55,20</b>	<b>68,41</b>



Hình 3.1: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian lưu đến hiệu suất xử lý COD

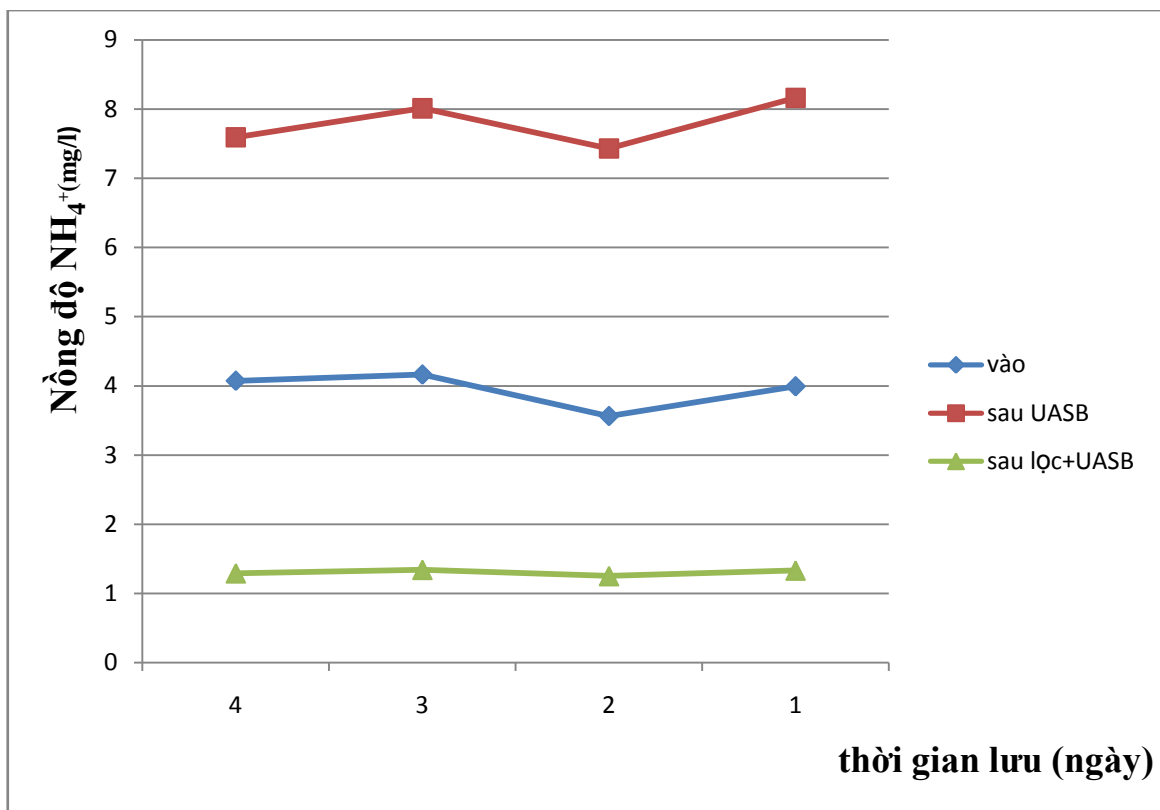
- Nhận xét:

Kết quả cho thấy, khi thời gian lưu giảm thì hiệu suất xử lý của thiết bị cũng giảm. Tuy nhiên mức chênh lệch hiệu suất khi thời gian lưu thay đổi 1 ngày là không đáng kể (chỉ khoảng 4%). Điều đó có thể giải thích do quá trình giảm thời gian lưu nước trong thiết bị được tiến hành rất từ từ tránh gây “sốc” cho VSV. Ứng với mỗi khoảng thời gian lưu tác giả thường cho chạy ổn định từ 2 - 3 chu kỳ với lưu lượng dòng vào nhỏ, tốc độ dòng chảy chậm nên VSV có đủ thời gian thích nghi và hiệu suất xử lý không bị dao động mạnh.

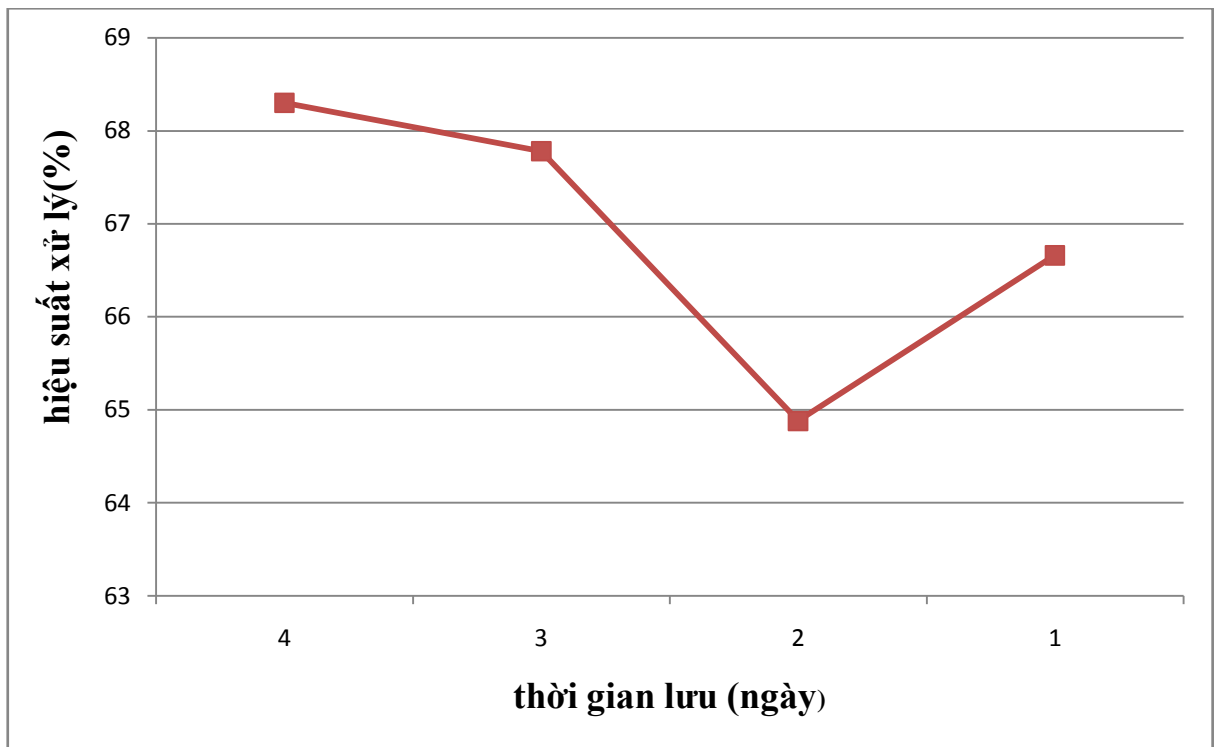
Tại thời gian lưu 4 ngày, hiệu quả xử lý COD của UASB đạt 59,09% và sau UASB kết hợp lọc đạt 70,45%. Khi giảm thời gian lưu xuống còn 1 ngày, hiệu quả xử lý COD đạt 55,2% sau UASB và 68,41% sau lọc. Như vậy, xét về mặt kinh tế, chọn thời gian lưu là 1 ngày do hiệu quả xử lý không chênh lệch nhiều.

Bảng 3.3: Ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất xử lý  $NH_4^+$

Thời gian lưu (ngày)	Chỉ tiêu dòng vào		Chỉ tiêu dòng ra		Hiệu suất xử lý	
	pH	$NH_4^+$ (mg/l)	$NH_4^+$ UASB (mg/l)	$NH_4^+$ UASB+lọc (mg/l)	$NH_4^+$ USAB (%)	$NH_4^+$ UASB+lọc (%)
4	7	4,07	7,59	1,29	–	68,30
3	7	4,16	8,01	1,34	–	67,78
2	7	3,56	7,43	1,25	–	64,88
<b>1</b>	<b>7</b>	<b>3,99</b>	<b>8,16</b>	<b>1,33</b>	–	<b>66,66</b>



Hình 3.2: Đồ thị biểu diễn sự dao động  $[NH_4^+]$  theo thời gian xử lý



Hình 3.3: Đồ thị ảnh hưởng của thời gian lưu tới hiệu suất xử lý  $NH_4^+$

- Nhận xét:

Dịch hèm sau khi pha loãng trong thí nghiệm này có giá trị  $NH_4^+$  dao động từ 3,56 – 4,16 mg/l. Theo dõi sự biến đổi  $NH_4^+$  theo thời gian lưu cho thấy trong quá trình phân giải yếm khí tại UASB,  $NH_4^+$  của dịch hèm tăng lên đáng kể. Điều này có thể giải thích như sau: trong giai đoạn đầu của quá trình phân giải các chất hữu cơ chứa nitơ ở điều kiện yếm khí xảy ra quá trình amôn hóa (chuyển N hữu cơ về dạng  $NH_4^+$  hoặc  $NH_3$ ) nên đã khiến nồng độ  $NH_4^+$  của nước thải trong thiết bị tăng lên. Tại cột lọc xuôi chiều, quá trình phân giải xảy ra theo cơ chế thiếu khí. Ở đây có mặt các VSV tùy nghi và hiếu khí cùng với khí oxy giúp tăng cường quá trình nitrit và nitrat hóa nên nồng độ  $NH_4^+$  giảm đi rõ rệt. Hiệu quả xử lý  $NH_4^+$  so với nước thải dòng vào đạt 64,88 – 68,3%. Tại thời gian lưu 4 ngày hiệu quả khử  $NH_4^+$  đạt cao nhất là 68,3% và tại thời gian lưu 1 ngày hiệu quả khử  $NH_4^+$  đạt 66,66%. Như vậy chọn thời gian lưu 1 ngày là tối ưu để tiến hành các thí nghiệm sau.

### 3.3. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH và hiệu suất của quá trình

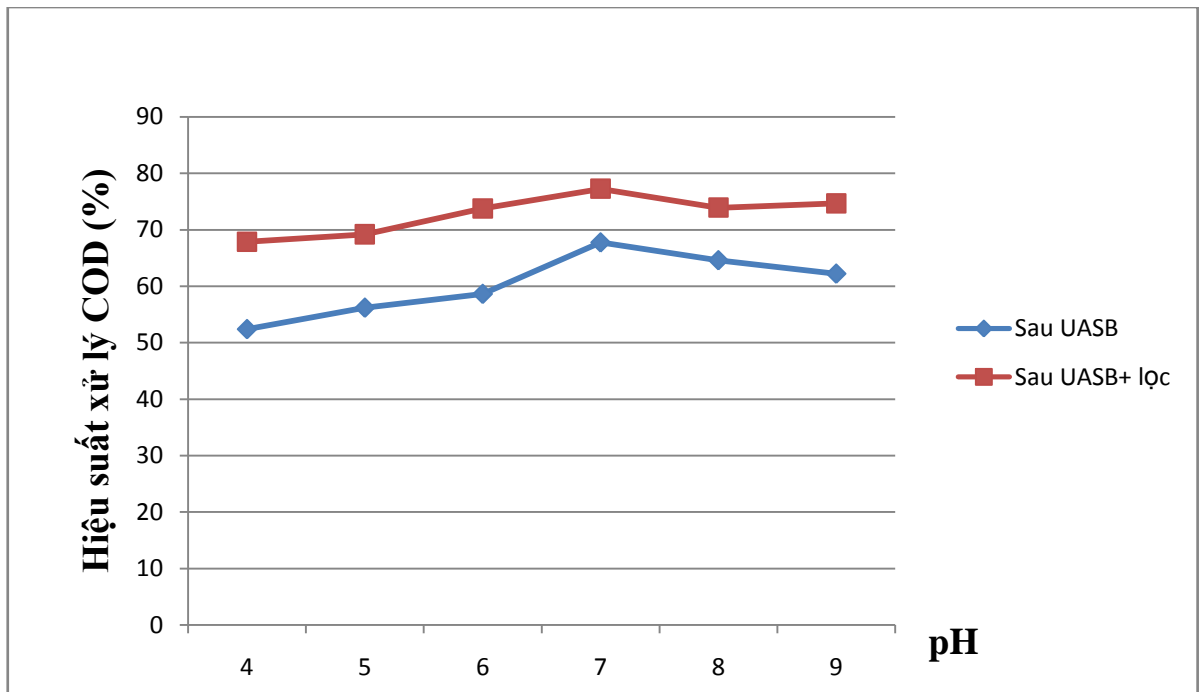
Điều kiện tiến hành: pha loãng dịch hèm về các giá trị:

- $COD_v = 3029 - 3564$  mg/l

- $\text{NH}_4^+ = 3,45 - 4,05 \text{ mg/l}$
- Thời gian lưu: 1 ngày (24 h)
- pH= 4 – 9

Bảng 3.4: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý COD

Chỉ tiêu dòng vào		Chỉ tiêu dòng ra		H xử lý	H xử lý
pH	$\text{COD}_v$ (mg/l)	$\text{COD}_{\text{UASB}}$ (mg/l)	$\text{COD}_{\text{UASB+lọc}}$ (mg/l)	$\text{COD}_{\text{UASB}}$ (%)	$\text{COD}_{\text{UASB+lọc}}$ (%)
4	3029	1443	973	52,36	67,87
5	3212	1408	989	56,16	69,20
6	3460	1432	908	58,61	73,75
<b>7</b>	<b>3274</b>	<b>1056</b>	<b>745</b>	<b>67,74</b>	<b>77,24</b>
8	3357	1196	876	64,58	73,90
9	3564	1347	903	62,20	74,66



Hình 3.4: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý COD

• Nhận xét:

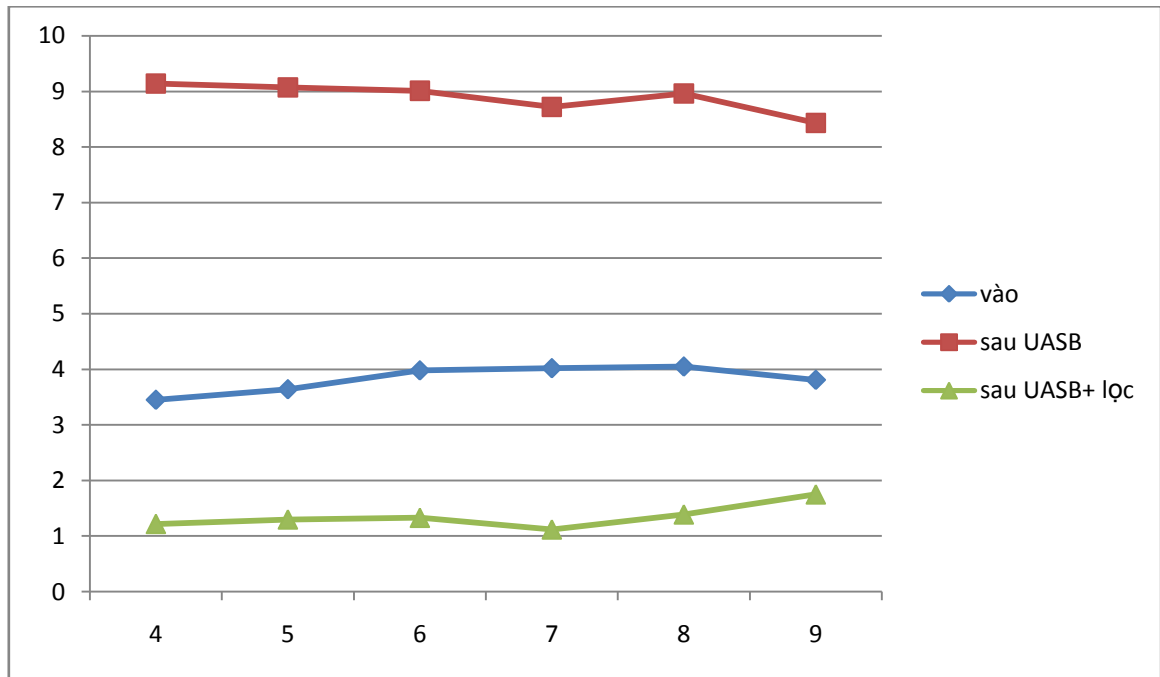
pH có ảnh hưởng khá rõ nét tới hiệu quả xử lý COD của thiết bị. Trong

giai đoạn đầu của quá trình xử lý trong thiết bị UASB, các hợp chất hữu cơ được thủy phân và lên men, sản phẩm tạo thành là các axit hữu cơ khiến pH nước thải giảm khá nhanh. Nếu pH nước đầu vào thấp sẽ không đủ duy trì pH cho giai đoạn lên men metan hóa tiếp theo vì các VSV lên men metan hóa ưa môi trường trung tính và kiềm nhẹ. Các axit hữu cơ nếu không được metan hóa sẽ gây đình trệ quá trình sinh trưởng của vi sinh vật và do đó nồng độ cơ chất còn lại cao, hiệu suất quá trình giảm.

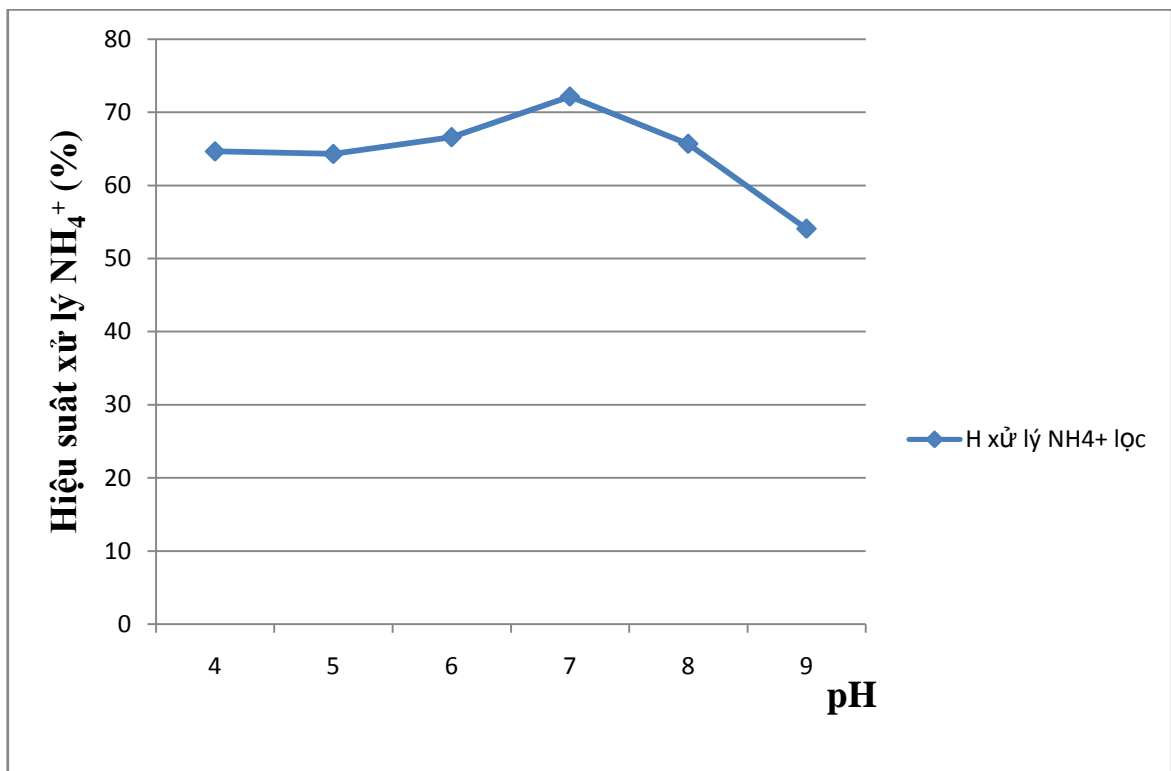
Tại thời gian lưu 1 ngày, khi pH tăng từ 4 – 7, hiệu quả xử lý tăng dần và đạt cao nhất tại pH= 7 với  $H_{COD}$  sau UASB= 67,74% và sau UASB kết hợp lọc là 77,24%. Tiếp tục tăng pH lên 8 và 9 thấy rằng hiệu suất xử lý bị giảm đi do lúc này môi trường chuyển sang tính kiềm cao hơn nên không còn phù hợp với sự sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật. Vậy lựa chọn giá trị pH= 7 để tiến hành các thí nghiệm sau.

*Bảng 3.5: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý  $NH_4^+$*

Chỉ tiêu dòng vào		Chỉ tiêu dòng ra		H xử lý $NH_4^+$ UASB (%)	H xử lý $NH_4^+$ UASB+lọc (%)
pH	$NH_4^+$ (mg/l)	$NH_4^+$ UASB (mg/l)	$NH_4^+$ UASB+lọc (mg/l)		
4	3,45	9,14	1,22	–	64,63
5	3,64	9,07	1,30	–	64,28
6	3,98	9,01	1,33	–	66,58
<b>7</b>	<b>4,02</b>	<b>8,72</b>	<b>1,12</b>	–	<b>72,13</b>
8	4,05	8,96	1,39	–	65,67
9	3,81	8,43	1,75	–	54,06



Hình 3.5: Đồ thị biểu diễn sự dao động  $[NH_4^+]$  theo pH



Hình 3.6: Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý  $NH_4^+$

• Nhận xét:

Dịch hèm sau khi pha loãng trong thí nghiệm này có giá trị  $NH_4^+$  dao động từ 3,45 – 4,05 mg/l. Theo dõi sự biến đổi  $NH_4^+$  theo thời gian lưu cho thấy trong quá trình phân giải yếm khí tại UASB,  $NH_4^+$  của dịch hèm tăng lên đáng kể. Điều này có thể giải thích như sau: trong giai đoạn đầu của quá trình

phân giải các chất hữu cơ chứa nitơ ở điều kiện yếm khí xảy ra quá trình amôn hóa (chuyển N hữu cơ về dạng  $\text{NH}_4^+$  hoặc  $\text{NH}_3$ ) nên đã khiến nồng độ  $\text{NH}_4^+$  của nước thải trong thiết bị tăng lên. Tại cột lọc xuôi chiều, quá trình phân giải xảy ra theo cơ chế thiếu khí. Ở đây có mặt các VSV tùy nghi và hiếu khí cùng với khí oxy giúp tăng cường quá trình nitrit và nitrat hóa nên nồng độ  $\text{NH}_4^+$  giảm đi rõ rệt. Hiệu quả xử lý  $\text{NH}_4^+$  so với nước thải dòng vào đạt 54,16 – 72,13%. Tại pH = 7, hiệu suất xử lý  $\text{NH}_4^+$  đạt cao nhất là 72,13%. Với pH ≤ 6, hiệu suất xử lý  $\text{NH}_4^+$  đạt 66,58%. Với pH ≥ 8, hiệu suất  $\text{NH}_4^+$  đạt cao nhất là 65,67%. Như vậy, ta chọn pH = 7 là pH tối ưu để tiến hành thí nghiệm sau.

### **3.4 Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tải trọng COD dòng vào**

Điều kiện tiến hành thí nghiệm: pha loãng dịch hèm về các giá trị:

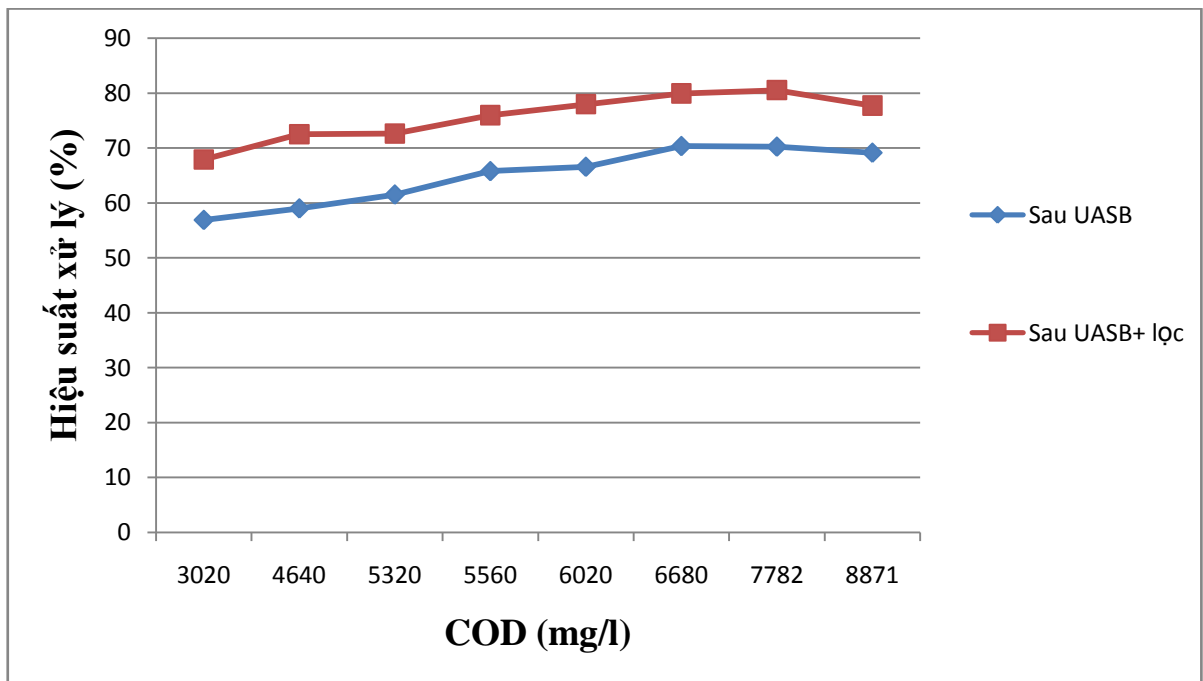
- $\text{COD}_v = 3020 - 8871 \text{ mg/l}$
- $\text{pH}_v = 7$
- Thời gian lưu: 24 tiếng ( 1 ngày )

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tải trọng COD dòng vào tới hiệu quả xử lý được thể hiện trong bảng:



Bảng 3.6: Ảnh hưởng của tải trọng COD tới hiệu suất xử lý COD

Chỉ tiêu dòng vào		Chỉ tiêu dòng ra		H xử lý COD <sub>UASB</sub> (%)	H xử lý COD <sub>UASB+lọc</sub> (%)
pH	COD <sub>v</sub> (mg/l)	COD <sub>UASB</sub> (mg/l)	COD <sub>UASB+lọc</sub> (mg/l)		
7	3020	1302	970	56,88	67,88
7	4640	1398	1277	58,98	72,47
7	5320	2047	1457	61,51	72,60
7	5560	1902	1337	65,78	75,94
7	6020	2012	1327	66,57	77,95
<b>7</b>	<b>6680</b>	<b>1980</b>	<b>1342</b>	<b>70,35</b>	<b>79,90</b>
7	7782	2315	1517	70,24	80,50
7	8871	2737	1980	69,14	77,68



Hình 3.7: Ảnh hưởng của tải trọng COD tới hiệu suất xử lý

• Nhận xét:

Thông thường, theo lý thuyết khi tải trọng hữu cơ dòng vào tăng thì hiệu suất quá trình sẽ giảm dần ở cùng một điều kiện thí nghiệm. Tuy nhiên

trong nghiên cứu này, kết quả cho thấy, khi tăng tải trọng COD dòng vào, hiệu suất xử lý của quá trình tăng khá đều đặn.

Khi tăng COD<sub>v</sub> từ 3020 – 7782 mg/l, hiệu suất xử lý thiết bị tăng khá đều đặn. Điều này được giải thích như sau:

VSV trong thiết bị UASB phản ứng rất nhạy với các chất độc khi điều kiện môi trường thay đổi. Để tránh tạo các phản ứng “sốc” cho VSV, các thay đổi điều kiện thí nghiệm được tiến hành rất từ từ. Mỗi lần tăng giá trị COD<sub>v</sub>, thiết bị được chạy với 2 chu kỳ liên tiếp để ổn định hiệu suất. Chính vì sự thay đổi điều kiện môi trường trong khoảng an toàn diễn ra dần dần, mặt khác lưu lượng nước thải vào thiết bị khá thấp (1,04 l/h) nên VSV có đủ thời gian thích nghi với điều kiện môi trường mới, chính vì vậy hiệu suất khá ổn định và chỉ tăng nhẹ lên theo thời gian.

Sau khi tăng COD<sub>v</sub> lên 8871mg/l, ta thấy hiệu suất xử lý của thiết bị bắt đầu giảm xuống do tải trọng hữu cơ dòng vào khá cao, để thích hợp cho quá trình xử lý tiếp theo bằng thiết bị Aroten, tác giả lựa chọn tải trọng dòng vào UASB là 6680 mg/l với COD dòng ra sau xử lý UASB kết hợp lọc là 1342 mg/l.

## **KẾT LUẬN**

Qua quá trình, chúng tôi đã rút ra được một số kết luận sau:

1. Đã tiến hành phân tích một số chỉ tiêu cơ bản của dịch hèm rượu. Kết quả cho thấy nước thải có giá trị COD, pH và TSS đều vượt tiêu chuẩn cho phép theo QC 40:2011. Trong nước thải có chứa hàm lượng hữu cơ cao, thích hợp cho xử lý bằng sinh học.

2. Đã tiến hành xử lý dịch hèm rượu bằng phương pháp kỵ khí trên cột UASB kết hợp lọc xuôi chiều với vật liệu lọc là cát, sỏi, san hô. Quá trình xử lý đạt hiệu quả tối ưu tại điều kiện pH=7, thời gian lưu 24 tiếng, Q= 25l/ngày, COD<sub>vmax</sub>= 6680mg/l – COD<sub>r</sub>= 1980mg/l - hiệu suất xử lý COD đạt 70,35%. Sau quá trình lọc, COD<sub>r</sub>= 1342mg/l – hiệu suất đạt 79,90%.

3. Nước thải sau xử lý có thể xử lý tiếp bằng hệ thống Aeroten để rút ngắn thời gian cũng như nâng cao hiệu quả xử lý triệt để hơn.

### **Kiến nghị:**

- Do hạn chế về thời gian và thiết bị, khóa luận chưa nghiên cứu được ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, chất vi lượng và hoạt lực VSV đến hiệu quả xử lý.

- Đề tài chưa nghiên cứu được hiệu quả tạo biogas và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả tạo khí của thiết bị.

- Đánh giá hiệu quả xử lý chỉ mới dựa trên 2 chỉ tiêu COD và NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Cần có thêm các phân tích về chỉ tiêu BOD<sub>5</sub>, TN, TP để kết luận chính xác hơn hiệu quả xử lý của thiết bị.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. **Bộ công nghiệp – Tổng công ty bia rượu nước giải khát Việt Nam.** Dự án quy hoạch tổng thể phát triển ngành Rượu – Bia – Nước giải khát và Bao bì Việt Nam đến năm 2020, Hà Nội 1999.
2. **Nguyễn Đình Bảng.** Giáo trình các phương pháp xử lý nước, nước thải. ĐHKHTN Hà Nội, 2004
3. **Lê Văn Cát.** Cơ sở hóa học và kỹ thuật xử lý nước. NXB Thanh Niên Hà Nội, 1999
4. **Phạm Xuân Đà.** Nghiên cứu tình hình sản xuất và tiêu thụ rượu ở một số nước trên thế giới. Cục An toàn vệ sinh thực phẩm – Bộ y tế
5. **Trần Tứ Hiếu, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Văn Nội.** Hóa học môi trường cơ sở, Khoa Hóa Học ĐHKHTN Hà Nội, 1999.
6. **Hoàng Huệ.** Xử lý nước thải. NXB Xây Dựng Hà Nội, 1996.
7. **Trịnh Lê Hùng.** Kỹ thuật xử lý nước thải. NXB Giáo dục, 2005
8. **Trịnh Xuân Lai.** Tính toán thiết kế các công trình xử lý nước thải. NXB Xây dựng HN, 2000
9. **Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga.** Giáo trình công nghệ xử lý nước thải, NXB KHKT, 2005.
10. **Nguyễn Xuân Nguyên, Phạm Hồng Hải.** Lý thuyết và mô hình hóa quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. NXB KHKT, 2003.
11. **PGS.TS Lương đức Phẩm.** Công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học- Nhà xuất bản giáo dục, Hà Nội- 2002.
12. **Lê Thị Thanh Thủy.** Nghiên cứu xử lý nước thải sản xuất bia bằng phương pháp sinh học. Luận văn thạc sĩ. ĐHKHTN Hà Nội, 2005.
13. **Tiêu chuẩn nhà nước Việt Nam về Môi trường.** NXB KHKT, 1996.
14. **Google.com**