

BỘ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG HÀ NỘI

## BÁO CÁO TỔNG HỢP

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
CẤP CƠ SỞ HỖ TRỢ KINH PHÍ NĂM 2024  
NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG POLYVINYL ALCOHOL (PVA GEL)  
LÀM GIÁ THỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI SINH HOẠT BẰNG HỆ BỂ  
MBBR QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

Mã số: 13.01.24.K.06

**Tổ chức chủ trì:** Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

**Chủ nhiệm đề tài:** Nguyễn Xuân Lan

Hà Nội - 2024

BỘ TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG HÀ NỘI

## BÁO CÁO TỔNG HỢP

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ  
CẤP CƠ SỞ HỖ TRỢ KINH PHÍ NĂM 2024  
NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG POLYVINYL ALCOHOL (PVA GEL)  
LÀM GIÁ THỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI SINH HOẠT BẰNG HỆ BỂ  
MBBR QUY MÔ PHÒNG THÍ NGHIỆM

Mã số: 13.01.24.K.06

CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI  
(ký, ghi rõ họ tên)

Nguyễn Xuân Lan

TRƯỜNG ĐẠI HỌC  
TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG HÀ NỘI  
KT. HIỆU TRƯỞNG  
PHÓ HIỆU TRƯỞNG



Lê Thị Trinh

Hà Nội - 2024

# THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

## 1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: *Nghiên cứu ứng dụng Polyvinyl Alcohol (PVA gel) làm giá thể xử lý nước thải sinh hoạt bằng hệ bể MBBR quy mô phòng thí nghiệm*

- Mã số: 13.01.24.K.06

- Chủ nhiệm đề tài: Nguyễn Xuân Lan

- Tổ chức chủ trì: Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

- Thời gian thực hiện: từ tháng 1 đến tháng 11, năm 2024

## 2. Mục tiêu:

Mục tiêu tổng quát: Đánh giá khả năng chế tạo hạt giá thể từ PVA gel thuận lợi cho quá trình phát triển dính bám của vi sinh vật, tăng hiệu quả xử lý sinh học đối với nước thải sinh hoạt trong hệ bể MBBR quy mô phòng thí nghiệm.

Mục tiêu cụ thể: Chế tạo được hạt giá thể từ PVA gel có khả năng xử lý nước thải sinh hoạt trong hệ bể MBBR quy mô phòng thí nghiệm

## 3. Tính mới và sáng tạo:

- Hướng nghiên cứu về cơ sở khoa học, kỹ thuật chế tạo hạt giá thể ứng dụng cho vi sinh vật dính bám và xử lý nước thải là hướng nghiên cứu có tính thực nghiệm và ứng dụng cao nhưng còn mới mẻ ở Việt Nam do các loại giá thể vi sinh ở Việt Nam hiện nay còn phụ thuộc vào việc nhập khẩu từ nước ngoài với giá thành cao.

- Trong nghiên cứu này, hạt giá thể PVA gel được sản xuất từ vật liệu thân thiện, sẵn có là Polyvinyl alcohol (PVA), một polyme tổng hợp màu trắng, không mùi, không độc, với công thức đơn giản hóa là  $C_2H_4O$ , sau đó sẽ được thử nghiệm xử lý nước thải trong bể MBBR quy mô phòng thí nghiệm. Các chỉ tiêu chất lượng nước TSS, COD, N, P sẽ được phân tích để đánh giá hiệu quả của nghiên cứu.

- Các số liệu thu thập được từ các kết quả nghiên cứu tổng quan và các nội dung thực nghiệm sẽ phản ánh tính sáng tạo và duy nhất của đề tài. Từ đó đánh giá lựa chọn được công thức chế tạo hạt giá thể PVA gel phù hợp cho bể MBBR tại phòng thí nghiệm Môi trường, trường Đại học Tài nguyên và môi trường Hà Nội.

#### **4. Kết quả nghiên cứu:**

- Nội dung 1. Tổng quan sơ bộ về chế tạo và ứng dụng hạt giá thể PVA gel trong xử lý nước thải sinh hoạt

- Nội dung 2. Nghiên cứu thiết kế thí nghiệm chế tạo hạt giá thể xử lý nước thải từ PVA gel

- Nội dung 3. Thử nghiệm chế tạo hạt giá thể PVA gel phù hợp cho hệ bể MBBR để xử lý nước thải sinh hoạt trong phòng thí nghiệm

+ Thực hiện thí nghiệm chế tạo hạt giá thể xử lý nước thải từ PVA gel

+ Thử nghiệm xử lý nước thải sinh hoạt bằng hệ bể MBBR sử dụng hạt giá thể PVA gel đã chế tạo

#### **5. Sản phẩm:**

- Báo cáo tổng hợp kết quả nghiên cứu, trình bày đầy đủ theo quy định,

- Báo cáo tóm tắt kết quả nghiên cứu, trình bày đầy đủ theo quy định,

- Bài báo khoa học được chấp nhận đăng trên số tiếng Anh của tạp chí trong nước, có chỉ mục trích dẫn tại cơ sở dữ liệu ACI (ASEAN Citation Index), được đánh giá 1,25 điểm theo Quyết định số 25/QĐ-HĐGSNN ngày 05/07/2024 của Hội đồng Giáo sư Nhà nước cho ngành Xây Dựng – Kiến Trúc.

+ Tên tạp chí: Journal of Science and Technology in Civil Engineering (JSTCE), p-ISSN 1859-2996, e-ISSN 2734-9268, tập 18, số 4, xuất bản tháng 12/2024

+ Chủ quản: Trường Đại học Xây Dựng Hà Nội (HUCE)

#### **6. Phương thức chuyển giao, địa chỉ ứng dụng, tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu:**

- Kết quả của đề tài sẽ được sử dụng làm tài liệu học tập cho môn học Kỹ thuật xử lý nước thải tại trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội;

- Sản phẩm của đề tài sẽ được chuyển cho Trung tâm thư viện và công nghệ thông tin, trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội để lưu trữ và tham khảo cho môn học Kỹ thuật xử lý nước thải tại trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội.

- Tác động và lợi ích mang lại của kết quả nghiên cứu

+ Cung cấp thông tin, đánh giá sơ bộ về các phương pháp chế tạo và ứng dụng hạt giá thể PVA gel trong hệ bể MBBR để xử lý nước thải sinh hoạt

+ Kết quả thử nghiệm chế tạo và ứng dụng hạt giá thể PVA gel góp phần nghiên cứu về vật liệu mới, chi phí rẻ, phù hợp cho hệ bể MBBR để xử lý nước thải sinh hoạt ở Việt Nam.

+ Nâng cao trình độ nghiên cứu khoa học của cán bộ và giảng viên trong nhà trường

+ Phục vụ cải tiến công nghệ xử lý nước thải theo hướng sử dụng vật liệu thân thiện môi trường với chi phí hợp lý

## **INFORMATION ON RESEARCH RESULTS**

### **1. General information:**

- Project title: Research on the application of Polyvinyl Alcohol (PVA gel) as a carrier for domestic wastewater treatment using MBBR tank system at laboratory scale

- Code number: 13.01.24.K.06

- Coordinator: Nguyen Xuan Lan

- Implementing institution: Ha Noi University of Natural Resources and Environment

- Duration: 2024

### **2. Objective(s):**

General objective: To evaluate the ability to manufacture carrier beads from PVA gel that are favorable for the development of microbial adhesion, increasing the efficiency of biological treatment of domestic wastewater in laboratory-scale MBBR tank systems.

Specific objective: To manufacture carrier beads from PVA gel that are capable of treating domestic wastewater in laboratory-scale MBBR tank systems.

### **3. Creativeness and innovativeness:**

- The research direction on the scientific basis and techniques for manufacturing substrates for microorganisms to adhere and treat wastewater is a research direction with high experimental and application characteristics but is still new in Vietnam because the types of microbial substrates in Vietnam currently depend on imports from foreign countries with high costs.

- In this study, PVA gel substrates are produced from environmentally friendly and readily available materials such as Polyvinyl alcohol (PVA), a white, odorless, non-toxic synthetic polymer with a simplified formula of  $[CH_2CH(OH)]_n$ , then will be tested to treat wastewater in a laboratory-scale MBBR tank. Water quality indicators TSS, COD, N, P will be analyzed to evaluate the effectiveness of the study.

- The data collected from the overall research results and experimental contents will reflect the creativity and uniqueness of the topic. From there, we evaluated and selected the formula for manufacturing PVA gel media beads suitable for MBBR tanks at the Environmental Laboratory, Hanoi University of Natural Resources and Environment.

#### **4. Research results:**

- Content 1. Preliminary overview of the fabrication and application of PVA gel media in domestic wastewater treatment

- Content 2. Research and design of experimental fabrication of PVA gel media for wastewater treatment

- Content 3. Experimental fabrication of PVA gel media suitable for MBBR tank system to treat domestic wastewater in the laboratory

+ Experimental fabrication of PVA gel media for wastewater treatment

+ Experimental treatment of domestic wastewater using MBBR tank system using manufactured PVA gel media

#### **5. Products:**

- General report of research results, presented according to regulations,

- Summary report of research results, presented according to regulations,

- Scientific article accepted for publication in the English issue of the domestic journal, indexed in ACI database (ASEAN Citation Index), evaluated 1.25 points according to Decision No. 25/QĐ-HĐGSNN dated July 5, 2024 of the State Council of Professors for the Civil Engineering and Architecture.

+ Journal name: Journal of Science and Technology in Civil Engineering (JSTCE), p-ISSN 1859-2996, e-ISSN 2734-9268, volume 18, issue 4, 12/2024.

+ Agency: Hanoi University of Civil Engineering (HUCE)

## **6. Transfer alternatives, application institutions, impacts and benefits of research results:**

- The results of the project will be used as learning materials for the subject of Wastewater Treatment Engineering at Hanoi University of Natural Resources and Environment;

- The products of the project will be transferred to the Center for Library and Information Technology, Hanoi University of Natural Resources and Environment for storage and reference for the subject of Wastewater Treatment Engineering at Hanoi University of Natural Resources and Environment.

- Impacts and benefits of the research results

- + Provide information, preliminary assessment of the methods of manufacturing and applying PVA gel media beads in MBBR tank systems for domestic wastewater treatment

- + The results of the test of manufacturing and applying PVA gel media beads contribute to the research on new, low-cost materials suitable for MBBR tank systems for domestic wastewater treatment in Vietnam.

- + Improve the level of scientific research of staff and lecturers in the school

- + Serve to improve wastewater treatment technology towards using environmentally friendly materials at reasonable costs

## MỤC LỤC

<b>DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT .....</b>	<b>i</b>
<b>DANH MỤC BẢNG.....</b>	<b>ii</b>
<b>DANH MỤC HÌNH.....</b>	<b>iii</b>
<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>Chương 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. Sơ lược về PVA gel.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu ngoài nước.....</b>	<b>9</b>
<b>1.4. Phân tích, đánh giá các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước .....</b>	<b>23</b>
<b>Chương 2. PHẠM VI, ĐỐI TƯỢNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>24</b>
<b>2.1. Phạm vi nghiên cứu của đề tài .....</b>	<b>24</b>
<b>2.2. Đối tượng nghiên cứu của đề tài .....</b>	<b>24</b>
<b>2.3. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật sử dụng.....</b>	<b>24</b>
<b>Chương 3. KẾT QUẢ CỦA ĐỀ TÀI .....</b>	<b>27</b>
<b>3.1. Các phương pháp chế tạo PVA gel.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2. Thí nghiệm chế tạo hạt PVA gel .....</b>	<b>34</b>
<b>3.3. Ứng dụng hạt PVA gel làm giá thể trong hệ xử lý nước thải MBBR.....</b>	<b>41</b>
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>51</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>52</b>

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Giải nghĩa</b>
BOD	Nhu cầu oxy sinh học
COD	Nhu cầu oxy hóa học
DO	Hàm lượng oxy hòa tan
MBBR	Hệ xử lý sinh học giá thể di động
PVA	Polyvinyl alcohol
SBR	Hệ xử lý sinh học theo mẻ nối tiếp
SEM	Kính hiển vi điện tử quét
SMEWW	Các phương pháp phân tích chất lượng nước, nước thải
TSS	Tổng chất rắn lơ lửng
WAS	Bùn hoạt tính thải
WWTP	Nhà máy xử lý nước thải

## DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Thông số một số loại giá thể MBBR .....	22
Bảng 2.1. Phương pháp phân tích các thông số theo SMEWW 2017 .....	26
Bảng 3.1. Các hóa chất sử dụng chế tạo hạt PVA gel.....	35
Bảng 3.2. Thông số chất lượng nước thải .....	39
Bảng 3.3. Thông số vận hành hệ MBBR .....	41
Bảng 3.4. Đặc điểm của hạt gel PVA/NaNO <sub>3</sub> .....	43
Bảng 3.5. Đặc điểm hạt gel PVA/NaNO <sub>3</sub> sau khi xử lý nước thải .....	46

## DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Công thức phân tử (a) và liên kết hóa học (b) của PVA và (c) V(VA-co-VAc) .....	4
Hình 1.2. Mô hình thí nghiệm hệ EGSB với PVA và bùn kỵ khí [4] .....	6
Hình 1.3. Sơ đồ thiết kế hệ phản ứng sinh học khí nâng Air-lift [5] .....	7
Hình 1.4. Quy trình thí nghiệm chế tạo hạt gel PVA/canxi alginate [3] .....	8
Hình 1.5. Xử lý nước thải của vật liệu PVA gel (a) ở mô hình pilot 1 m <sup>3</sup> và (b) ở mô hình trình diễn công suất 120 lít/ngày [1] .....	9
Hình 1.6. Sơ đồ hệ thí nghiệm IFAS quy mô pilot [26] .....	12
Hình 1.7. Sơ đồ hệ thí nghiệm MBBR sử dụng giá thể PVA [39] .....	13
Hình 1.8. Quá trình xử lý nước của giá thể trong hệ MBBR [7] .....	13
Hình 2.1. Lấy mẫu nước thải tại hồ Linh Quang .....	24
Hình 3.1. Thực hiện quá trình nhỏ giọt tạo hạt PVA .....	36
Hình 3.2. Quy trình chế tạo hạt (1) PVA/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , (2) PVA/NaNO <sub>3</sub> .....	37
Hình 3.3. Sơ đồ công nghệ hệ xử lý nước thải MBBR vận hành theo mẻ .....	38
Hình 3.4. Hiện tượng hạt gel PVA/H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> bị vỡ sau sục khí .....	42
Hình 3.5. Hạt PVA/NaNO <sub>3</sub> sau khi sục .....	43
Hình 3.6. Hạt PVA/NaNO <sub>3</sub> trước khi xử lý nước thải .....	44
Hình 3.7. Hình ảnh chụp SEM hạt PVA/NaNO <sub>3</sub> ở độ phóng đại x50 (trái) và x200 (phải) .....	45
Hình 3.8. Hạt PVA gel ban đầu (a), sau 5 tuần xử lý nước thải (b), có sự dính bám của VSV dưới kính hiển vi x40 (c), có sự dính bám của VSV dưới kính hiển vi x20 (d) .....	46
Hình 3.9. Cột xử lý MBBR tuần 1 (a), tuần 2-5 (b) .....	47
Hình 3.10. Hiệu quả xử lý nước thải TSS (a), COD (b), NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (c) .....	49

## MỞ ĐẦU

Polyvinyl alcohol ( $C_2H_4O$ )<sub>n</sub> là một loại vật liệu polymer tổng hợp sẵn có trên thị trường ở quy mô công nghiệp và đã được nghiên cứu ứng dụng như một loại vật liệu cố định tế bào vi sinh vật. Kỹ thuật đông lạnh và rã đông lặp đi lặp lại đã tạo được gel PVA phù hợp để cố định tế bào [28, 32]. Khi PVA được nhỏ giọt và ngâm trong dung dịch axit boric bão hòa, Hashimoto [35] cũng đã tạo ra các hạt gel có độ đàn hồi cao để cố định bùn hoạt tính trong mạng liên kết monodiol giữa PVA và axit boric. Màng PVA cũng được tạo ra từ việc chiếu tia cực tím và sử dụng để bẫy các enzyme [17]. Gel PVA/Canxi dạng rỗng tạo ra bằng kỹ thuật đông khô được Shindo [33] ứng dụng để cố định nấm men.

Trong lĩnh vực xử lý nước thải, sự dao động về lưu lượng và chất lượng nước đầu vào làm cho quần thể vi sinh vật trở nên đa dạng và có thể thay đổi đáng kể trong quá trình xử lý. Việc tách sinh khối sau xử lý trong giai đoạn lắng cũng là một thách thức. Do vậy, việc chế tạo được loại giá thể mang sinh khối có mạng liên kết gel polymer như PVA có thể cải thiện hiệu quả của quy trình xử lý sinh học: (i) giúp các bể xử lý sinh học chọn lọc và lưu giữ được các loại vi khuẩn có hoạt tính sinh học cao, (ii) có thời gian lưu sinh khối dài trong bể phản ứng giúp tăng mật độ tế bào, (iii) tách khỏi pha lỏng nhanh do khả năng lắng tốt.

Nhiều nghiên cứu đã tập trung chế tạo hạt PVA dạng hình cầu bằng liên kết mạng gel giữa PVA và axit boric [35], sau đó cải tiến bằng làm cứng chắc hơn với canxi alginate [20], hoặc bổ sung thêm các chất tăng cường liên kết như sodium orthophosphate [18], sodium nitrate [21], sodium sulfate [27]. Nhưng đa phần các hạt này đều có công đoạn cố định bùn trong quy trình chế tạo như bùn hoạt tính, bùn anammox, bùn kỵ khí, sau đó dùng trong các bể phản ứng có tầng giá thể cố định hoặc đóng gói. Các công bố báo cáo về việc ứng dụng các hạt giá thể có cố định bùn này trong các loại bể phản ứng có sục khí hoặc có va chạm thủy lực mạnh như bể MBBR hoặc bể SBR dạng cột còn ít. Vì PVA là vật liệu khá dính và có độ nhớt cao nên khi tồn tại trong trạng thái di động bởi sục khí, chúng dễ có xu hướng kết tụ lớn hơn [20]. Việc sử dụng các hạt PVA gel cố định vi khuẩn có hoạt tính sinh học cao như một loại giá

thể thương mại có khả năng vận chuyển và lưu trữ dài cũng sẽ là một thách thức trong việc duy trì sự sống cho các vi khuẩn được cố định.

Trên thị trường hiện nay, có loại giá thể PVA gel không cố định vi khuẩn của hãng Kuraray Co. Ltd., (Osaka, Nhật bản) là đã được chứng minh tính thương mại và ứng dụng cao trong xử lý nước thải như một loại giá thể sinh khối [13]. Các hạt PVA gel này có đường kính 4mm, trọng lượng riêng 1.025 g/cm<sup>3</sup>, có bản chất ưa nước và có cấu trúc xốp rỗng vì tỉ lệ rắn chỉ chiếm 10% thể tích hạt. Giá thể này có mạng lưới lỗ rỗng 10 đến 20  $\mu\text{m}$  giúp vi khuẩn bám dính lên đến 1 tỷ vi khuẩn trên mỗi hạt. Tuy nhiên, việc nhập khẩu giá thể này sẽ là bài toán kinh tế của nhiều đơn vị xử lý nước thải.

Bể xử lý sinh học theo mẻ nối tiếp (sequencing batch reactor – SBR) kể từ khi ra đời vào cuối những năm 1970 [37] đã có nhiều lợi ích và ứng dụng so với các bể bùn hoạt tính dòng chảy liên tục. Bể SBR tích hợp bể lắng và bể sục khí làm một, loại bỏ dòng bùn tuần hoàn bằng cách kiểm soát thời gian tuần tự của các giai đoạn nạp nước, sục khí, lắng và gạn. Theo cách này, dòng chảy gián đoạn qua bể sẽ được kiểm soát thời gian lưu nước (HRT) và tách riêng với kiểm soát thời gian lưu bùn (SRT) giúp cho hệ ổn định trước những biến động không mong muốn của dòng vào, đồng thời chọn ra được các cộng đồng vi khuẩn mạnh mẽ, có khả năng lắng tốt, hiệu quả loại bỏ chất nền cao. Bể SBR truyền thống cũng sử dụng hệ bùn hoạt tính sinh trưởng lơ lửng để xử lý sinh học nước thải. Nhưng khi ứng dụng yêu cầu hệ vi sinh sinh trưởng dính bám, cấu hình SBR hoàn toàn có thể được thiết kế và vận hành để đáp ứng yêu cầu xử lý như một hệ bể xử lý sinh học có lớp giá thể vi sinh di động (Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR) được vận hành theo từng mẻ liên tục [37].

Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tiến hành thực nghiệm tạo ra loại hạt gel PVA/NaNO<sub>3</sub> (i) có tiềm năng chế tạo ở quy mô thương mại; (ii) có khả năng bám dính sinh khối tốt, chịu được lực cắt thủy lực do sục khí, lắng nhanh; (iii) để thực hiện nhiệm vụ xử lý nước thải trong cấu hình bể phản ứng (reactor configuration) ứng dụng màng sinh học trên lớp giá thể di động (Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR) được vận hành theo từng mẻ nối tiếp.

# **Chương 1.**

## **TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU**

### **1.1. Sơ lược về PVA gel**

#### **1.1.1. Hydrogel polyme**

Mạng lưới hydrogel polyme là vật liệu liên kết ngang thấp, có thể được hình thành bằng phương pháp liên kết ngang hóa học hoặc vật lý và tạo thành các điểm liên kết ngang cộng hóa trị hoặc không cộng hóa trị [24]. Hydrogel thường có thể được đúc thành một số hình dạng nhất định trong điều kiện tự nhiên và thể hiện tính linh hoạt tốt dưới một số áp suất nhất định. Loại vật liệu polyme chức năng như vậy với khả năng hấp thụ nước, giữ nước, giải phóng có kiểm soát và các đặc tính chức năng hóa khác đã nhận được sự quan tâm nghiên cứu lớn trong những năm gần đây.

Các chiến lược chế tạo hydrogel chức năng đã được nghiên cứu rộng rãi. Hydrogel được chế tạo thông qua nhiều tương tác hóa học và vật lý khác nhau thường cho thấy các đặc tính tuyệt vời, chẳng hạn như có khả năng tương thích sinh học, có điểm tương đồng với mô mềm của con người về thành phần, cấu trúc và đặc tính. Do đó, vật liệu này được sử dụng rộng rãi trong nuôi cấy tế bào, kỹ thuật mô, và các ứng dụng sinh học. Bên cạnh đó, hydrogel chức năng hóa còn có triển vọng ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác như cảm biến thông minh và xử lý môi trường.

#### **1.1.2. PVA Hydrogel**

Poly(vinyl alcohol) (PVA) là một trong những polyme tổng hợp, rẻ tiền, không độc hại. Hydrogel gốc PVA là phân tán dạng keo với cấu trúc mạng ba chiều thông qua liên kết ngang và trương nở, khả năng tương thích sinh học tốt, tính chất cơ học tốt (tức là mô đàn hồi cao và độ bền cơ học cao) [23].

Trong vài năm gần đây, những tiến bộ đáng kể đã được ghi nhận trong chế tạo vật liệu dựa trên PVA từ các quy trình chuẩn bị, đặc tính mới, và cải tiến các phương pháp thử nghiệm cho nhiều ứng dụng khác nhau trong các ngành thực phẩm, y sinh, và xử lý môi trường.

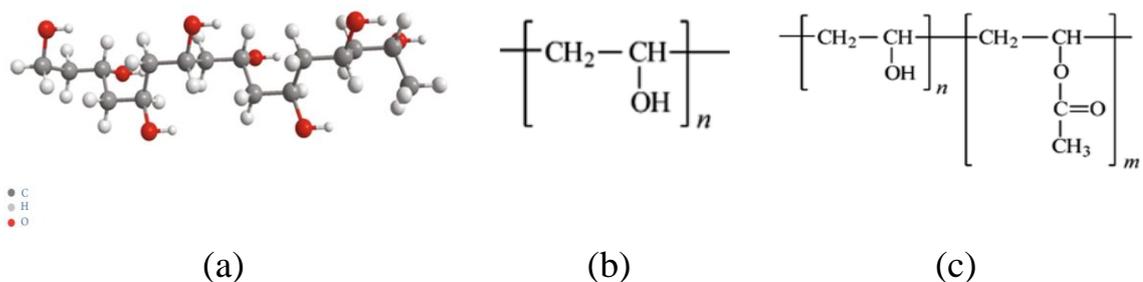
Các đặc tính và chức năng cần thiết cho một ứng dụng cụ thể có thể được tinh chỉnh bằng cách lựa chọn cẩn thận phương pháp liên kết ngang, đặc điểm

PVA và các thành phần khác được sử dụng để chế tạo vật liệu composite hiệu suất cao [24].

Vào đầu những năm 1970, PVA dạng gel đông lạnh đã được đề xuất cho các ứng dụng y sinh [17]. Trong cùng thời kỳ, Peppas đã tiên phong trong một loạt các nghiên cứu về kỹ thuật chế tạo hydrogel PVA. Bằng cách đo độ đục của các mẫu PVA kết tinh trong quá trình tạo gel, phản ứng liên kết ngang của PVA trong quá trình kết tinh đã được hiểu sâu sắc và mối quan hệ giữa quá trình kết tinh, nồng độ PVA và thời gian tạo gel đã được nghiên cứu, do đó, mở rộng ứng dụng của hydrogel PVA trong cảm biến, y sinh và môi trường. Kể từ đó, ngày càng có nhiều nỗ lực được dành cho việc nghiên cứu sự hình thành, biến đổi, đặc tính và ứng dụng của hydrogel PVA. Sau nhiều thập kỷ khám phá, nhờ vào sự tiến bộ của công nghệ nghiên cứu (ví dụ như in 3D), các ứng dụng của hydrogel PVA như vật liệu chức năng tiên tiến đã được mở rộng đáng kể, chẳng hạn như vật liệu kỹ thuật mô in 3D, gel tự phục hồi, giá thể sinh học xử lý nước thải.

### 1.1.3. Cấu trúc và đặc điểm của PVA gel

PVA (Hình 1.5) là một polyme chuỗi dài hòa tan trong nước thu được bằng cách phân giải rượu, thủy phân hoặc amoni phân giải poly(vinyl acetate) (PVAc).



**Hình 1.1. Công thức phân tử (a) và liên kết hóa học (b) của PVA và (c) V(VA-co-VAc)**

PVA được sản xuất ở quy mô công nghiệp thông qua quá trình thủy phân poly(vinyl axetat); do đó, có thể đạt được các mức độ thủy phân (DH) khác nhau (còn được gọi là mức độ xà phòng hóa). Về mặt DH, các mẫu PVA có thể được phân loại thành thủy phân hoàn toàn ( $DH \geq 97,5\%$ ) hoặc thủy phân một phần ( $DH < 97,5\%$ ), loại cuối cùng là cấu trúc đồng trùng hợp, poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate) [24]. Các mẫu PVA thủy phân hoàn toàn có độ ổn

định tốt ở nhiệt độ phòng, có thể hòa tan trong nước và hỗn hợp của nó với dung môi hữu cơ, chẳng hạn như dimethyl sulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF) hoặc N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), bằng cách đun nóng ở nhiệt độ 60 - 80 °C trong vài chục phút khi các liên kết hydro liên phân tử mạnh bị phá vỡ. Do sự hiện diện của các nhóm axetat kỵ nước, các chuỗi PVA thủy phân một phần ít tan hơn trong các dung môi phân cực, khi theo mô phỏng động lực học phân tử, ái lực nhiệt động của polyme/dung môi và năng lượng bề mặt thấp hơn. Trạng thái dung dịch (pha loãng, bán pha loãng, cô đặc) và tương tác giữa các phân tử phụ thuộc vào nhiệt độ, nồng độ và trọng lượng phân tử và quyết định độ nhớt của dung dịch, ảnh hưởng đến quá trình sản xuất hydrogel PVA. Nên sử dụng các dung dịch mới pha để chế tạo hydrogel; nếu không, việc lưu trữ kéo dài các dung dịch PVA sẽ gây ra hiện tượng kết tụ.

Người ta đã chứng minh rằng các chuỗi PVA dễ bị phân hủy bởi vi khuẩn khi có sự hiện diện của các vi sinh vật thích hợp. Quá trình phân hủy sinh học các chuỗi đại phân tử PVA diễn ra từ 1–2 tuần đến 4 tháng trong điều kiện hiếu khí/kỵ khí trong công nghiệp hoặc đại dương, khi có sự hiện diện của các vi sinh vật phân hủy (vi khuẩn, nấm, v.v.). Quá trình phân hủy sinh học gồm hai bước bao gồm trước tiên là quá trình oxy hóa bằng enzym các nhóm –OH thành monoor diketone, sau đó là quá trình thủy phân [23].

Theo các nghiên cứu đã công bố, PVA là một trong những loại polyme linh hoạt nhất được sử dụng để chế tạo nhiều loại vật liệu composite và vật liệu nano kết hợp với các loại polyme tự nhiên và tổng hợp khác, các hợp chất vô cơ/hữu cơ và peptit/protein. Việc kiểm soát cấu trúc phân tử kết hợp với hóa học polyme cho phép tinh chỉnh tổ chức siêu phân tử tinh vi và động lực học chuỗi xác định các đặc tính vĩ mô của vật liệu nền PVA [24].

Khả năng tạo màng và mạng, tính chất cơ học vượt trội, không độc hại, khả năng phân hủy sinh học một phần, độ bám dính tốt và khả năng xử lý là những đặc điểm quan trọng nhất khiến PVA trở thành vật liệu phù hợp trong nhiều ứng dụng khác nhau.

## 1.2. Tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước

Tại Việt Nam, các nghiên cứu về vật liệu PVA gel làm giá thể vi sinh ứng dụng trong xử lý nước thải còn khá hiếm và chia làm hai hướng nghiên cứu cụ thể. Hướng thứ nhất là các nghiên cứu về hiệu quả xử lý nước thải trong các hệ xử lý sinh học ứng dụng hạt PVA gel được chế tạo sẵn từ các nhà sản xuất ngoài nước như hạt PVA gel của hãng Kuraray, Nhật Bản [4,5]. Hướng thứ hai là nghiên cứu chế tạo PVA gel và ứng dụng làm giá thể vi sinh để xử lý nước thải [3,1,6].

Tác giả Nguyễn Xuân Hoàn [4] đã báo cáo kết quả nghiên cứu xử lý nước thải sản xuất tinh bột khoai mì trong mô hình EGSB với vật liệu PVA gel, đạt hiệu suất xử lý COD là 82% và ổn định với tải trọng hữu cơ là 12 kgCOD/m<sup>3</sup>.ngày, sản lượng khí sinh ra trung bình của nghiên cứu là 0,33 m<sup>3</sup>/kgCOD và thành phần khí CH<sub>4</sub> chiếm 60-72% tổng thể tích khí.



(a) Cho hạt PVA vào mô hình thí nghiệm

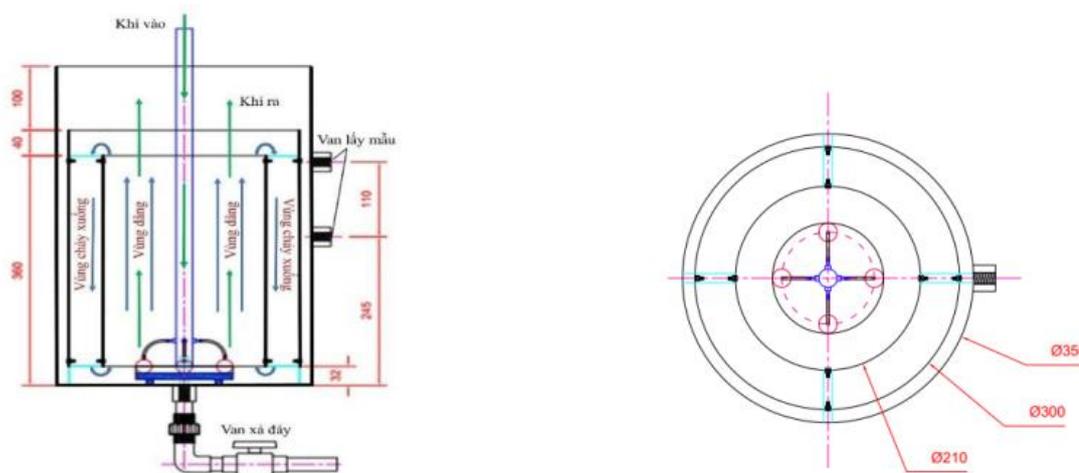


(b) Cho hạt PVA và bùn kỵ khí

### ***Hình 1.2. Mô hình thí nghiệm hệ EGSB với PVA và bùn kỵ khí [4]***

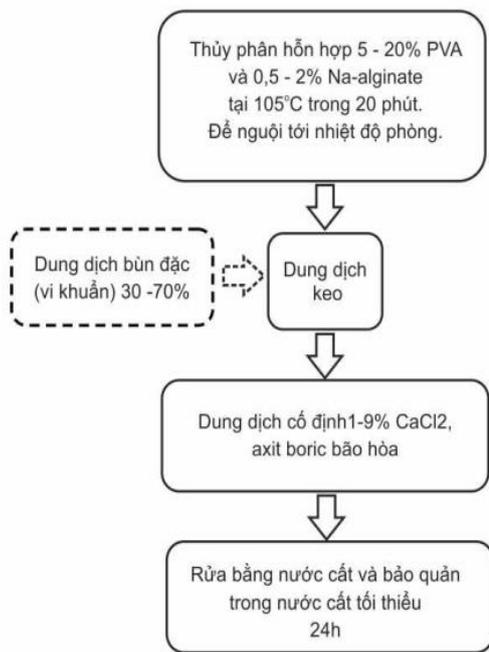
Trong nghiên cứu của Nguyễn Trường Quân và cộng sự [5], PVA gel do Công ty Kuraray, Nhật Bản sản xuất đã được thử nghiệm. PVA-gel là một hydrogel xốp, sử dụng để làm chất mang lưu giữ sinh khối, có dạng hình cầu đường kính 4 mm, màu trắng được làm từ PVA (Polyvinyl Alcohol) với hàm lượng chất rắn khoảng 10% (độ xốp 90%) và trọng lượng riêng là 1,025 g/ml. Hệ phản ứng sinh học khí nâng (hệ Air-lift) sử dụng vật liệu mang polyvinyl Alcohol dạng hạt gel (PVA-gel) được nghiên cứu để đánh giá hiệu quả xử lý

thành phần hữu cơ có trong nước thải. Hệ xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học theo quy trình phản ứng theo mẻ (Sequencing Batch Reactor) sử dụng vật liệu mang chiếm 5% thể tích, mật độ bùn hoạt tính 2,5 g/L để xử lý nước thải nhân tạo được điều chế từ thức ăn cho mèo (hãng Whiskas) với hàm lượng COD ban đầu 2000 mg/L. Sau thời gian hoạt động trong khoảng 10 ngày, hiệu suất xử lý COD tổng, COD hòa tan và TSS đạt các giá trị tương ứng là 92, 89, 84%.

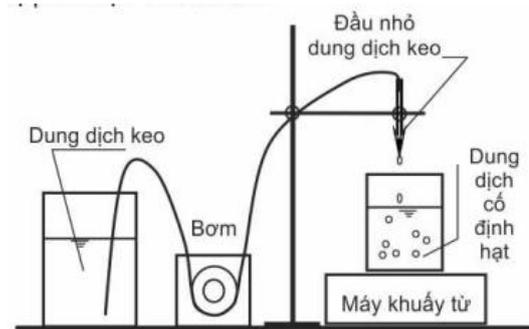


**Hình 1.3. Sơ đồ thiết kế hệ phản ứng sinh học khí nâng Air-lift [5]**

Nhóm nghiên cứu của Lều Thọ Bách và cộng sự [3] đã tiên phong ở Việt Nam thực nghiệm chế tạo hạt giá thể PVA gel đồng thời với việc cố định 1 lượng bùn vi sinh trong quá trình tạo hạt và ứng dụng để xử lý kỵ khí đối với nước thải. Hạt giá thể PVA được tạo ra từ hỗn hợp PVA/Natri Alginate/Bùn vi sinh được nhỏ giọt và định hình trong hỗn hợp axit boric bão hòa/canxi clorua. Sản phẩm thực nghiệm là các hạt giá thể có đặc tính thấm và đàn hồi tốt, bền và ổn định về cấu trúc, đường kính 3 mm, khối lượng riêng 0,174 g/mL, độ rỗng 83,3%, độ lớn thủy lực 75 mm/s. Hạt giá thể PVA gel có cố định vi khuẩn này được thử nghiệm xử lý kỵ khí đối với nước thải nhân tạo đạt hoạt tính sinh học nhanh, hiệu suất xử lý chất hữu cơ COD đạt trên 80% sau 16 ngày.



(a) Quy trình tạo giá thể PVA

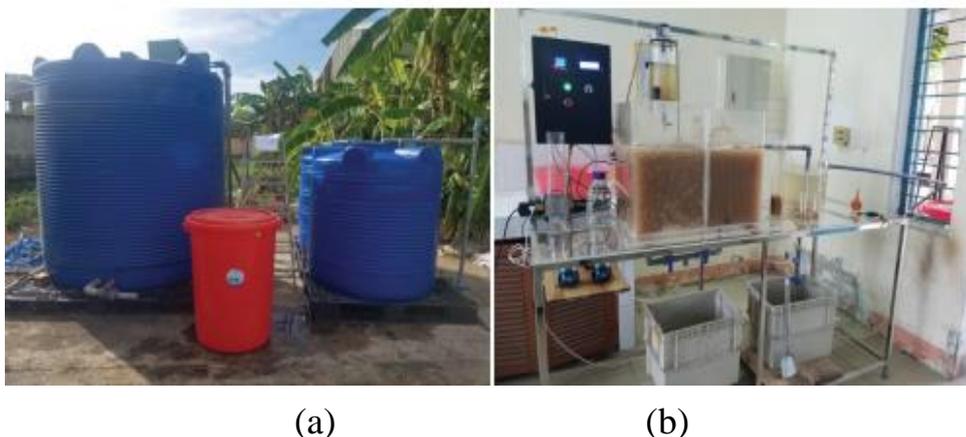


(b) Sơ đồ thí nghiệm tạo hạt

**Hình 1.4. Quy trình thí nghiệm chế tạo hạt gel PVA/canxi alginate [3]**

Tại trường Đại học Bách Khoa, Đại học Đà Nẵng, nhóm nghiên cứu của Phan Thế Anh và cộng sự [1] cũng đã tiến hành tổng hợp PVA hydrogel bằng phương pháp đông lạnh/rã đông nhiều lần. Do độ thủy phân thấp của nguyên liệu PVA thương mại nên việc hình thành gel bằng phương pháp đông lạnh/rã đông được thực hiện trong môi trường NaOH. Các yếu tố như nhiệt độ, thời gian, nồng độ PVA và loại axit trung hòa được nghiên cứu để quan sát sự ảnh hưởng của chúng đến mức độ thủy phân, kích thước và sự phân bố lỗ xốp. Kết quả là vật liệu PVA hydrogel có sự phân bố lỗ xốp đồng đều với kích thước lỗ xốp dao động trong khoảng 4-20  $\mu\text{m}$  được tạo ra trong điều kiện thủy phân ở 60°C, thời gian 6 giờ với nồng độ PVA là 6% theo khối lượng. Hiệu quả xử lý nước thải có chứa hàm lượng chất hữu cơ cao của vật liệu được khảo sát trên 2 mô hình: mô hình pilot 1 m<sup>3</sup> và mô hình trình diễn công suất 120 lít/ngày. Kết quả thu được đã chứng minh rằng, vật liệu PVA gel có khả năng xử lý nước thải chứa hàm lượng chất hữu cơ cao, hiệu quả xử lý càng rõ ràng khi sử dụng 20% thể tích vật liệu có thể tăng hiệu suất xử lý chất hữu cơ lên 2-6% ở mô hình pilot 1 m<sup>3</sup> và 3,9-5,2% ở mô hình trình diễn công suất 120 lít/ngày. Khi

so sánh cùng hiệu suất xử lý, vật liệu PVA gel có thể tăng tải nạp hữu cơ lên 1,5 lần ở mô hình pilot. Vật liệu PVA gel tổng hợp có thể đạt hiệu suất xử lý khoảng 94% so với PVA gel Nhật Bản. Với cùng hiệu suất xử lý 85-87%, khi sử dụng vật liệu PVA gel tổng hợp tải trọng có thể đạt 3,48 kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>/ngày, xấp xỉ với giá trị 3,73 kg BOD<sub>5</sub>/m<sup>3</sup>/ngày của vật liệu PVA gel Nhật Bản.



**Hình 1.5. Xử lý nước thải của vật liệu PVA gel (a) ở mô hình pilot 1 m<sup>3</sup> và (b) ở mô hình trình diễn công suất 120 lít/ngày [1]**

Trên đây là một số nghiên cứu điển hình về vật liệu PVA gel được chế tạo và ứng dụng trong các hệ thống xử lý nước thải ở Việt Nam. Tổng quan tài liệu chưa ghi nhận có nghiên cứu về chế tạo hạt PVA gel không cố định vi khuẩn và ứng dụng làm giá thể di động trong hệ bể xử lý sinh học MBBR.

### **1.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu ngoài nước**

#### **1.3.1. Sơ lược về chế tạo và ứng dụng PVA gel**

##### ***a/. Kỹ thuật chế tạo PVA gel***

Nhiều kỹ thuật khác nhau hiện đang được sử dụng để kết nối vật lý hoặc hóa học các chuỗi PVA vào cấu trúc mạng lưới, nhằm tạo ra các vật liệu có thể điều chỉnh đặc điểm thông qua nhiều tương tác khác nhau, từ các cụm cấu trúc vật lý yếu đến liên kết cộng hóa trị mạnh. Do đó, các hydrogel PVA có độ cứng và độ xốp khác nhau được sản xuất bằng các phương pháp vật lý (đông lạnh/rã đông, đông lạnh định hướng hoặc phương pháp muối hóa, chiếu xạ cực tím hoặc gamma, ủ hoặc xử lý nhiệt), hóa học (sử dụng chất liên kết hóa học, đồng trùng hợp, sửa đổi nhóm OH) hoặc kết hợp [35].

Hydrogel PVA liên kết chéo vật lý đã thu hút sự chú ý đặc biệt vì bản chất không độc hại, độ trương nở cao trong nước và tính chất nhớt đàn hồi có

thể điều chỉnh của chúng. Các liên kết cộng hóa trị được thiết lập khi có tác nhân liên kết chéo tạo ra các tính chất cơ học vượt trội, cải thiện độ ổn định nhiệt hoặc độ ổn định đối với dung môi. Tuy nhiên, các phản ứng liên kết chéo có khả năng phân hủy thấp hoặc các sản phẩm phản ứng không mong muốn trong quá trình sản xuất vật liệu sinh học, bao bì sinh học hoặc sản phẩm dược phẩm. Do đó, liên kết cộng hóa trị thường được ưa chuộng như một quy trình thân thiện hơn để chế tạo vật liệu có đặc tính không độc hại và các phương pháp tiếp cận cộng hóa trị với tác nhân liên kết chéo tự nhiên liên tục được khai thác. Tính không hòa tan, tính chất cơ học và độ ổn định nhiệt của PVA liên kết chéo hóa học được quan tâm trong việc sản xuất màng [28].

Độ bền và khả năng trương nở của hydrogel là hai trong số những đặc điểm quan trọng nhất, có mối tương quan nghịch với nhau và chúng được coi là chỉ số về hiệu suất mạng lưới. Các gel mạnh hơn có số lượng điểm nối cao hơn trong cấu trúc của chúng, làm tăng mật độ liên kết chéo và giảm lượng không gian có sẵn cho sự hấp thụ nước hoặc các phân tử khác. Các phương pháp chuẩn bị được sử dụng một cách sáng tạo để cung cấp nhiều chức năng cho các vật liệu dựa trên PVA với chi phí và nỗ lực tối thiểu.

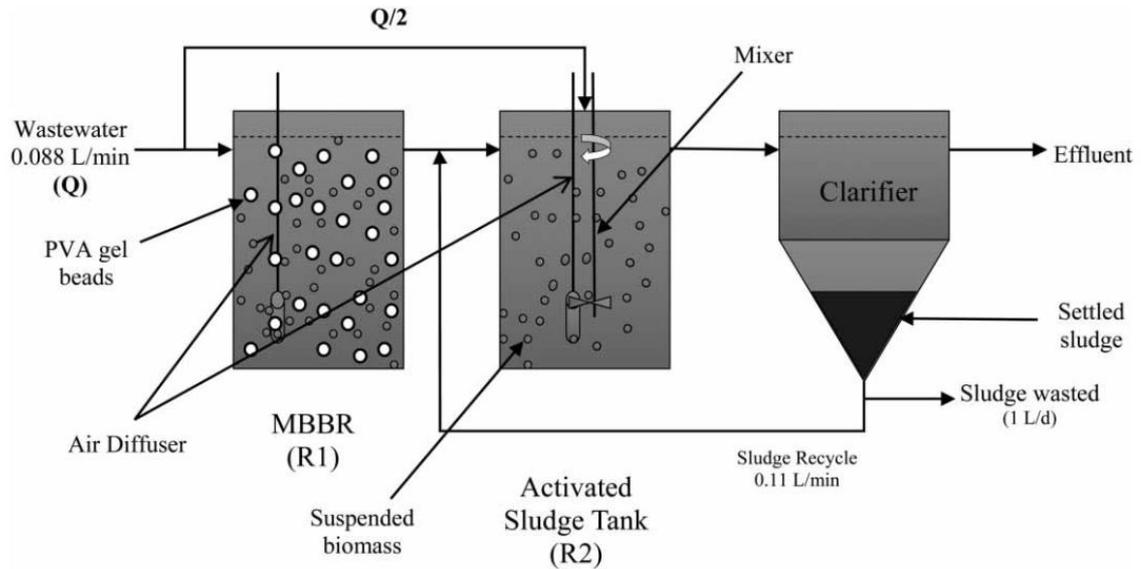
Sự quan tâm cao về nghiên cứu khoa học và ứng dụng đối với PVA là do tính linh hoạt về mặt cấu trúc và khả năng điều chỉnh của nó để sản xuất vật liệu ở nhiều dạng khác nhau, hydrogel, màng, sợi nano, v.v. Trong hầu hết các trường hợp, kết hợp với các hợp chất vi mô và đại phân tử khác, có nhiều bài đánh giá đã công bố nhấn mạnh đến hiệu suất đặc biệt của loại polyme này. Chẳng hạn như hydrogel PVA mạng kép siêu bền lấy cảm hứng từ xà cừ có đặc tính chống va đập đã được báo cáo [23]. Cũng có những ứng dụng quan trọng trong xử lý nước, chẳng hạn như loại bỏ hiệu quả cao các chất ô nhiễm trong nước thải và chế tạo đơn giản hai bước hydrogel mạng kép dựa trên PVA làm chất hấp phụ dạng gel để hấp phụ các ion kim loại nặng trong nước thải [6]. Cơ chế quan trọng là các ion kim loại nặng hình thành liên kết tạo phức với hydro và các nhóm hydroxyl dư thừa trong hydrogel dựa trên PVA, do đó, cuối cùng được loại bỏ khỏi nước bằng cách bị hấp phụ. Hydrogel mạng kép dựa trên PVA như vậy có khả năng tái sử dụng tốt như một chất hấp phụ hóa học. Hơn nữa, nó cũng có thể loại bỏ các anion và cation và các chất ô nhiễm hữu cơ

trong nước thải nhuộm. Là một loại polyme tương thích sinh học, hydrogel gốc PVA được chế tạo bằng các ion kim loại kép làm tác nhân liên kết ngang có đặc tính giữ nước cao, độ bền cơ học tuyệt vời và đặc tính tự phục hồi và cũng đã được nghiên cứu cho da nhân tạo và các thiết bị cảm biến đeo được [23]. Hơn nữa, về khía cạnh chống hàng giả, cũng có báo cáo rằng hydrogel PVA tự phục hồi có thể hiển thị màu huỳnh quang nhúng dưới tia cực tím [33]. Ngoài một số ứng dụng được đề cập ở trên, cũng có báo cáo rằng màng khuếch tán gốc PVA có thể được sử dụng trong nhiều quy trình phân tách. Ví dụ, một màng tổng hợp được chế tạo bằng PVA làm bộ khung và glutaraldehyde làm tác nhân liên kết ngang được sử dụng làm kênh anion để thu hồi dung dịch axit hoặc kiềm. Gần đây nhất, vật liệu gân sinh học dựa trên PVA cũng đã được báo cáo, cho thấy nhiều triển vọng ứng dụng hơn của PVA [23].

#### ***b/. PVA gel trong xử lý nước thải***

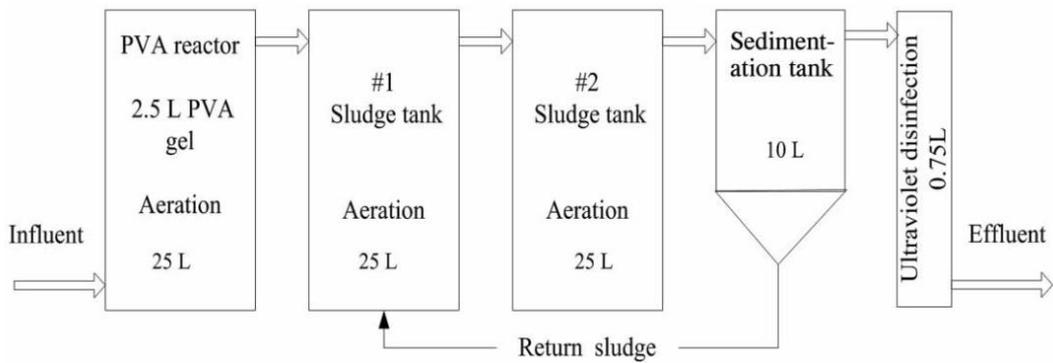
Trong lĩnh vực xử lý nước thải, vật liệu PVA hydrogel thường được sử dụng làm giá thể phát triển vi sinh vật nhằm cải thiện hiệu quả hoạt động của hệ thống xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. Cấu trúc xốp và đường kính lỗ thích hợp (thông thường 4-10  $\mu\text{m}$ ) được xem là đặc tính quan trọng của vật liệu PVA trong ứng dụng xử lý nước thải, bởi chúng chỉ cho phép vi khuẩn có kích thước <5  $\mu\text{m}$  sinh sống và phát triển bên trong cấu trúc mà không cho phép các động vật nguyên sinh có kích thước lớn hơn chui vào. Kết quả là làm tăng mật độ sinh khối và thời gian lưu sinh khối trong các hệ xử lý, từ đó làm tăng hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải.

Trong nghiên cứu của Nitin Kumar Singh và cộng sự [26], một hệ phản ứng quy mô pilot kết hợp các hạt gel polyvinyl alcohol làm chất mang sinh khối và hoạt động ở chế độ bùn hoạt tính (kết hợp giữa hệ phản ứng màng sinh học chuyển động (MBBR) và bùn hoạt tính) đã được nghiên cứu để xử lý nước thải đô thị. Kết quả, trong thời gian theo dõi 4 tháng, cho thấy hiệu quả loại bỏ nhu cầu oxy hóa học (COD), nhu cầu oxy sinh học (BOD) và  $\text{NH}_3\text{-N}$  ở điều kiện tối ưu với hiệu suất loại bỏ lần lượt là 91%, ~92% và ~90%. Giá trị chỉ số thể tích bùn (SVI) của bùn hoạt tính thay đổi trong khoảng 25–72 mL/g, cho thấy khả năng lắng tốt. Hơn nữa, COD và BOD hòa tan trong nước thải của hệ thí nghiệm đã giảm xuống mức thấp hơn nhiều so với giới hạn xả thải của Ấn Độ.



**Hình 1.6. Sơ đồ hệ thí nghiệm IFAS quy mô pilot [26]**

Nhận thấy hệ phản ứng màng sinh học với lớp giá thể di động MBBR có triển vọng lớn trong việc đáp ứng nhu cầu xử lý nước thải sinh hoạt với tỷ lệ bùn dư thấp và hiệu quả xử lý sinh học cao, Yibo Wang và cộng sự [39] đã nghiên cứu về sự đa dạng của vi khuẩn trong các hạt gel polyvinyl alcohol (PVA) đã dùng làm giá thể vi sinh MBBR để cung cấp hỗ trợ kỹ thuật cho việc xử lý nước thải sinh hoạt thông thường. Phương pháp xác định là phương pháp điện di gel biến tính theo phản ứng chuỗi polymerase dựa trên gen 16S-rRNA (PCR-DGGE). Từ kết quả thu được, nhóm nghiên cứu đề xuất một phương pháp để giảm tỷ lệ bùn dư và mô tả quá trình khởi động và vận hành liên tục của công nghệ MBBR sử dụng giá thể PVA gel. Nước thải sinh hoạt được xử lý bằng hệ thống bể phản ứng màng sinh học lớp giá thể di động sử dụng hạt gel PVA làm chất mang sinh khối. Một lượng lớn *sphalerite*, vi khuẩn dạng sợi và trực khuẩn đã được quan sát thấy trên bề mặt và cấu trúc bên trong của các hạt gel PVA bằng kính hiển vi điện tử quét. Vi khuẩn *Clostridiaceae*, *Alpha proteobacterium*, *Phenylobacterium haematophilum* và *Rhodobacter* đã được xác định là các chủng vi khuẩn chiếm ưu thế bằng cách sử dụng PCR-DGGE 16S-rRNA. Các bể chứa bùn hoạt tính được xác định là có vai trò quan trọng trong việc giảm lượng bùn dư thừa.

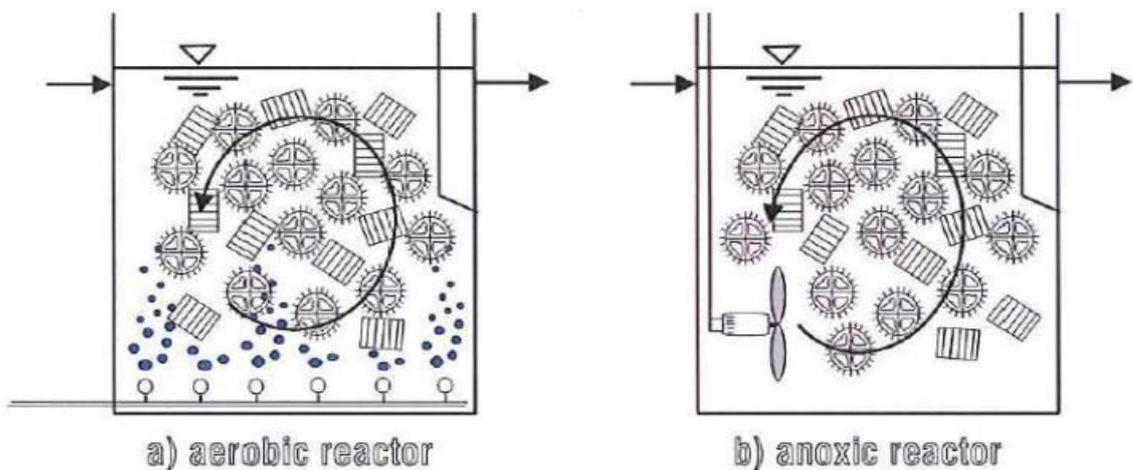


**Hình 1.7. Sơ đồ hệ thí nghiệm MBBR sử dụng giá thể PVA [39]**

### 1.3.2. Xử lý nước thải ứng dụng màng vi sinh trên lớp giá thể di động

#### a/. Bể xử lý sinh học có lớp giá thể di động

Hệ thống màng sinh học là một phương pháp phổ biến trong xử lý nước thải. Chúng đã được chứng minh là có hiệu quả về cả khía cạnh môi trường và kinh tế [7]. Sự phát triển của màng sinh học đóng vai trò chủ đạo trong quá trình xử lý nước thải của hệ bể phản ứng màng sinh học có lớp giá thể di động (Moving Bed Biofilm Reactor - MBBR). Hệ bể phản ứng màng sinh học di động được phát triển vào những năm 1980 để xử lý nước thải công nghiệp và sinh hoạt. Bằng cách bám vào bề mặt rắn (gọi là giá thể) và phát triển chậm, các vi sinh vật có thể giữ lại sinh khối trong thời gian dài hơn để nước thải có thể được phân hủy hiệu quả, giúp đảm bảo hiệu suất của hệ phản ứng và ổn định trong thời gian dài (Hình 1.9)



**Hình 1.8. Quá trình xử lý nước của giá thể trong hệ MBBR [7]**

MBBR có thể hoạt động như hệ thống thiếu khí 2 pha hoặc hệ thống hiếu khí 3 pha với giá thể là nhựa nổi, có thể được cung cấp năng lượng bằng cách trộn cơ học và sục khí để duy trì sự phân phối đồng đều trong toàn bộ khối chất lỏng. Giá thể màng sinh học được thiết kế đặc biệt có tác động sâu sắc đến sự phát triển của sinh khối, khả năng giữ lại vi sinh vật và loại bỏ các chất ô nhiễm, dẫn đến hiệu suất của hệ phản ứng được cải thiện đáng kể. Giá thể cho màng sinh học cùng với các nền tảng thủy động tạo điều kiện cho quá trình truyền khối và thúc đẩy sự phát triển của màng sinh học. Khi các đặc điểm, thông số và quy trình vận hành của nước thải thay đổi, chúng có thể tạo ra một màng sinh học không thấm, bảo vệ vi khuẩn khỏi bị tiêu diệt. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng màng sinh học có tỷ lệ sống sót lâu hơn, có khả năng phục hồi cao hơn so với các vi sinh vật trôi nổi tự do như là hệ bùn hoạt tính sinh trưởng lơ lửng, ít nhất là về khả năng sống sót và có khả năng phục hồi tốt hơn trước những thay đổi đột ngột về các yếu tố môi trường như độ pH, nồng độ, loại chất nền, nhiệt độ và độ mặn. Nhiều vật liệu tổng hợp như polypropylene, polyurethane và polyethylene, cùng với một số vật liệu có nguồn gốc từ thiên nhiên như các bộ phận của thực vật và đá, được sử dụng để hỗ trợ quá trình dính bám của vi sinh vật mà không cần tái chế hàng loạt nhằm tạo điều kiện giữ lại chất rắn và giảm nhu cầu về không gian [31].

Đối với nhiều loại nước thải khác nhau (ví dụ: nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp), vật liệu mang sinh học được ưa chuộng hơn trên hệ thống bùn hoạt tính. Hệ thống này có thể chịu được chất lượng nước dao động, nồng độ chất ô nhiễm độc hại, độ pH thay đổi và nhiệt độ thay đổi, linh hoạt trong vận hành, loại bỏ hiệu quả chất hữu cơ và chất dinh dưỡng, không cần thay đổi lớp lọc và ít phải bảo trì.

Những ưu và nhược điểm sau đây liên quan đến MBBR [30]:

- MBBR có cùng mục tiêu xử lý như bùn hoạt tính về việc loại bỏ chất dinh dưỡng dạng Nitơ, Photpho và các chất hữu cơ có trong nước thải.
- MBBR rất lý tưởng cho việc lắp đặt cải tạo trên các hệ thống khắc phục hiện có.
- Có một số phương pháp có thể dùng để tách chất lỏng khỏi chất rắn, bao gồm keo tụ, lắng, lọc, tuyển nổi, và lọc màng.

- MBBR sử dụng dòng chảy liên tục để kiểm soát độ dày của màng sinh học mà không cần chu trình vận hành đặc biệt.

- Việc lưu giữ sinh khối không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố thủy lực.

- Các trạm xử lý nước thải hiện có có thể sử dụng giá thể sinh học để cải thiện hiệu suất của mình, đôi khi bằng cách cải tạo chúng.

- Sinh khối phát triển bám vào các giá thể, có thể dễ dàng tái sử dụng thay vì tuần hoàn bùn như trong các quy trình bùn hoạt tính truyền thống.

- Bằng cách loại bỏ một số giai đoạn của quy trình thông thường, họ giảm chi phí lắp đặt.

- Không giống như các hệ phản ứng có lớp vi sinh vật cố định, lớp bùn không bị tắc nghẽn, do đó không cần phải vệ sinh định kỳ.

- Sử dụng cơ sở xử lý hiện có, diện tích của hệ thống có thể được giảm bớt, nhà máy xử lý có thể được xây dựng nhỏ gọn hơn và cơ sở xử lý hiện có có thể được nâng cấp.

- Các màng sinh học được gắn vào giá thể có khả năng chống chịu cao với nồng độ hữu cơ/vô cơ và tải trọng thủy lực, thay đổi nhiệt độ, độ pH tăng và giảm, cũng như những thay đổi về nồng độ chất ô nhiễm.

- Trong khi đó, một số nhược điểm là:

- Quá trình sục khí tiêu tốn rất nhiều năng lượng, không chỉ cung cấp oxy cho vi sinh vật mà còn giúp cho các giá thể di chuyển bên trong hệ phản ứng.

- Trong một hệ thống được thiết kế kém, sự hình thành các vùng cô lập có thể xảy ra do các vấn đề liên quan đến thủy động lực học.

- Các loại hệ thống này có thể tốn kém để triển khai chủ yếu là do chi phí mua các giá thể độc quyền (giá thể sinh học).

Các thành phần rắn với nhiều thông số kỹ thuật khác nhau có sẵn trên thị trường dưới dạng giá thể màng sinh học. Mặc dù vậy, giá thể màng sinh học tỏ ra phức tạp khi áp dụng do có rất nhiều thông số kỹ thuật mơ hồ liên quan đến lỗ rỗng, khả năng thấm ướt, năng lượng bề mặt, kích thước ngăn, hình dạng, diện tích bề mặt và độ nhám. Do đó, khả năng lặp lại của các nghiên cứu về màng sinh học rất khó vì các đặc tính của màng sinh học thay đổi theo thời gian.

Có một số bằng chứng cho thấy hiệu suất của vật liệu mang màng sinh học không thể được dự đoán chính xác chỉ dựa trên độ dày và khối lượng của màng sinh học [30]. Người ta thường chấp nhận rằng hiệu quả loại bỏ đáng kể phần lớn được xác định bởi số lượng lỗ rỗng, độ nhám của bề mặt và các đặc tính liên quan đến hình dạng, những yếu tố quan trọng đối với sự bám dính và phát triển ban đầu của màng sinh học. Khả năng hấp phụ và khuếch tán của chất nền và oxy được xác định bởi các thông số kỹ thuật này và chúng rất quan trọng đối với sự phát triển của màng sinh học. Để giảm nguy cơ tắc nghẽn khi tải khối lượng lớn, phải chọn vật liệu mang có hình dạng phù hợp. Độ thấm thấp, khả năng chống chảy cao và sự phát triển chậm lại của màng sinh học có thể là kết quả của vật liệu mang màng sinh học được thiết kế kém.

Bể xử lý sinh học theo mẻ nối tiếp (sequencing batch reactor – SBR) kể từ khi ra đời vào cuối những năm 1970 đã có nhiều lợi ích và ứng dụng so với các bể bùn hoạt tính dòng chảy liên tục. Bể SBR tích hợp bể lắng và bể sục khí làm một, loại bỏ dòng bùn tuần hoàn bằng cách kiểm soát thời gian tuần tự của các giai đoạn nạp nước, sục khí, lắng và gạn. Theo cách này, dòng chảy gián đoạn qua bể sẽ được kiểm soát thời gian lưu nước (HRT) và tách riêng với kiểm soát thời gian lưu bùn (SRT) giúp cho hệ ổn định trước những biến động không mong muốn của dòng vào, đồng thời chọn ra được các cộng đồng vi khuẩn mạnh mẽ, có khả năng lắng tốt, hiệu quả loại bỏ chất nền cao. Bể SBR truyền thống cũng sử dụng hệ bùn hoạt tính sinh trưởng lơ lửng để xử lý sinh học nước thải. Nhưng khi ứng dụng yêu cầu hệ vi sinh sinh trưởng dính bám, cấu hình SBR hoàn toàn có thể được thiết kế và vận hành để đáp ứng yêu cầu xử lý như một hệ bể xử lý sinh học có lớp giá thể vi sinh di động (Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR) được vận hành theo từng mẻ liên tục [37].

### ***b/. Màng sinh học***

Màng sinh học là một quần thể vi sinh vật bao gồm vi khuẩn, động vật nguyên sinh và nấm, cùng tồn tại và phát triển trên bề mặt rắn. Các vi sinh vật này sản xuất và tiết ra các chất dạng polyme ngoại bào (Extracellular polymeric substances - EPS) được sử dụng để ổn định cộng đồng vi khuẩn cũng như bẫy và cô đặc các chất vô cơ và hữu cơ như thuốc trừ sâu và thuốc diệt côn trùng, chlorophenol, kim loại nặng, hydrocarbon thơm đa vòng [30]. Lipid,

polysaccharides, axit nucleic, DNA, protein là một số thành phần chính của các chất polyme ngoại bào dạng, EPS. Chúng quyết định các đặc tính đặc trưng của màng sinh học như mật độ và hoạt động trao đổi chất, độ xốp, độ đàn hồi, khả năng khuếch tán và độ bền.

Theo thời gian, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành sử dụng phương pháp cố định màng sinh học được tích hợp vào nhiều cấu hình hệ phản ứng sinh học sử dụng các quy trình hiếu khí hoặc kỵ khí [36]. Các tế bào vi khuẩn tự phát triển bám chặt không thể đảo ngược vào bề mặt giá thể và được bao quanh bởi một ma trận các chất polyme ngoại bào (EPS). Hầu hết được tìm thấy ở các vùng trên cạn hoặc dưới nước, màng sinh học có thể dễ dàng chống lại các mối đe dọa sinh học hoặc hóa học và chịu được môi trường bất lợi như tình trạng thiếu chất dinh dưỡng. Các màng sinh học vi sinh vật do vi khuẩn, nấm men, nấm và tảo hình thành đã được phát triển và nghiên cứu rộng rãi. Một số nghiên cứu đã ghi chép chi tiết quá trình phát triển của màng sinh học và các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành màng sinh học. Màng sinh học được hình thành bởi các vi sinh vật như vi khuẩn, nấm và tảo. Các vi khuẩn màng sinh học này tiết ra exopolysaccharides tạo thành một ma trận polyme nhớt giúp bẫy nhiều tế bào vi khuẩn hơn từ môi trường xung quanh lên bề mặt của vật liệu trơ mà màng sinh học dính bám và phát triển (Hình 1.9).

Quá trình hình thành màng sinh học có thể được chia thành năm giai đoạn:

(1) Bước đầu tiên của quá trình này được gọi là bước bám dính ban đầu, trong đó một số tế bào vi khuẩn sinh vật phù du từ môi trường xung quanh bắt đầu bám dính vào bề mặt trơ. Sự tương tác này là tạm thời và do đó có thể đảo ngược. Quá trình bám dính ban đầu có thể được tăng cường bằng sự hiện diện của một lớp màng điều hòa giàu nước, ion và protein trong giao diện rắn-lỏng. Sự cân bằng giữa các lực hút và đẩy giữa bề mặt của tế bào vi khuẩn và bề mặt chất nền kết hợp với các đặc tính lý hóa của chúng có thể đóng vai trò quan trọng đối với sự bám dính hiệu quả của các vi khuẩn màng sinh học.

(2) Bước thứ hai liên quan đến sự kết dính không thể đảo ngược giữa các vi khuẩn và bề mặt được hỗ trợ bởi sự hình thành các phân tử ma trận polysaccharide ngoại bào. Ma trận này giúp thu hút nhiều tế bào vi khuẩn hơn

từ môi trường xung quanh bằng cách hình thành liên kết hydro, giúp các tế bào bám dính tạo thành các cụm.

(3) Sự sao chép tế bào xảy ra giúp các cụm vi khuẩn phát triển thành các vi khuẩn lạc. Sự tiết ra exopolysaccharides từ các tế bào vi khuẩn bám vào là rất quan trọng đối với bước sao chép. Sự sao chép liên tục có thể dẫn đến sự phát triển của các vi khuẩn lạc lớn.

(4) Sau khi bám dính không thể đảo ngược và sao chép tế bào, màng sinh học trưởng thành, dẫn đến việc giữ lại các mảnh vụn và các tế bào vi khuẩn tự do từ môi trường xung quanh trong một cấu trúc ba chiều đáp ứng nhu cầu dinh dưỡng và nước của các tế bào bên trong màng sinh học. Màng sinh học này hiện có thể được sử dụng hiệu quả trong xử lý sinh học các chất ô nhiễm trong dòng nước thải.

(5) Bước cuối cùng bao gồm việc tách các tế bào vi khuẩn già trong màng sinh học để tạo ra các tế bào vi khuẩn tự do sau đó phân tán trong môi trường để hình thành các vi khuẩn mới ở các vị trí khác nhau trên nhiều chất nền khác nhau.

Một màng sinh học bao gồm protein, axit nucleic, lipid và các chất humic ngoài polysaccharides. Thành phần chính xác phụ thuộc vào loại vi sinh vật hình thành màng sinh học, tuổi của màng sinh học và môi trường mà màng sinh học được phát triển. Nhiều yếu tố khác nhau đã được biết là ảnh hưởng đến sự hình thành màng sinh học. Kết cấu bề mặt gồ ghề và tính kỵ nước cao của bề mặt chất nền có thể ảnh hưởng tích cực đến sự bám dính của vi khuẩn. Sự hiện diện của màng điều hòa cũng có thể đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của màng sinh học vi khuẩn [40].

Các đặc tính bề mặt của tế bào vi khuẩn cũng có thể đóng vai trò then chốt đối với sự phát triển hiệu quả của màng sinh học. Một số yếu tố tế bào ảnh hưởng đến sự phát triển của màng sinh học bao gồm tính kỵ nước của bề mặt tế bào và khả năng sản xuất các hợp chất polyme ngoại bào. Sự hiện diện của lông mao, và tương tác giữa các tế bào thông qua cảm biến số lượng là một số yếu tố bổ sung có thể tác động đến sự phát triển của màng sinh học. Cuối cùng, các đặc tính của môi trường phát triển trong nước cũng có thể ảnh hưởng đến sự phát triển của màng sinh học. Nhiệt độ và độ pH là hai yếu tố quan trọng có

thể ảnh hưởng đến sự phát triển của vi khuẩn. Kiểm soát độ pH là rất quan trọng trong quá trình phát triển của màng sinh học vì quá trình tiết ra exopolysaccharides không thể thích ứng tốt với các biến đổi pH [10]. Nhiệt độ cũng phải được tối ưu hóa để quần thể vi khuẩn phát triển và màng sinh học có độ dày đạt hiệu quả tối đa. Các điều kiện thủy động như vận tốc của chất lỏng chảy qua giá đỡ, giá thể, truyền khối, lực cản và mức chất dinh dưỡng cũng có thể ảnh hưởng đến sự phát triển của màng sinh học. Tốc độ dòng chảy cao và nồng độ chất dinh dưỡng có xu hướng làm tăng sự bám dính của tế bào, nhưng xu hướng này có thể đảo ngược nếu các thông số này vượt quá giới hạn tới hạn.

Một cộng đồng màng sinh học có thể được hình thành bởi một loại vi sinh vật duy nhất, nhưng trong tự nhiên, màng sinh học hầu như luôn bao gồm hỗn hợp của nhiều loài vi khuẩn, cũng như nấm, tảo, nấm men, động vật nguyên sinh và các vi sinh vật khác, cùng với các mảnh vụn tro. Màng sinh học cũng được con người thiết kế để phù hợp với các yêu cầu cụ thể bằng cách cố định các vi sinh vật có sẵn trong tự nhiên hoặc các sinh vật được thiết kế hoặc kết hợp các vi khuẩn mong muốn trên các giá thể màng sinh học phù hợp. Phương pháp xử lý liên quan đến màng sinh học đã được chứng minh là khả thi về mặt kinh tế và thân thiện với môi trường trong khi được đặc trưng bởi các tiêu chuẩn an toàn và dễ sử dụng, khiến chúng trở thành một lựa chọn hấp dẫn để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải.

Phần lớn các trạm xử lý nước thải dựa trên màng sinh học sử dụng cơ chế màng sinh học của vi khuẩn. Điều này là do đây là một cộng đồng tự điều chỉnh được tạo thành từ các ma trận polyme có thể chịu được các điều kiện môi trường và các chất gây ô nhiễm bất lợi. Màng sinh học của vi khuẩn phụ thuộc vào các yếu tố như độ pH, nhiệt độ, oxy, mức CO<sub>2</sub>, dinh dưỡng, v.v. Cấu trúc của màng sinh học cũng phụ thuộc vào loài vi khuẩn xây dựng màng sinh học.

Mặt khác, màng sinh học tảo cần ánh sáng, độ ẩm và một lượng chất dinh dưỡng đủ. Các nhà nghiên cứu hiện đang tập trung vào một cách để loại bỏ chất dinh dưỡng khỏi nước thải và cung cấp cho màng sinh học tảo để nó có thể dễ dàng sản xuất các sản phẩm sinh học như nhiên liệu sinh học. Do đó, màng sinh học tảo cung cấp các giải pháp cho các chất ô nhiễm thứ cấp do nước thải tạo ra. Tuy nhiên, các nghiên cứu vẫn đang được tiến hành để hiểu rõ hơn về nhu

cầu chất dinh dưỡng, động học và hiệu quả loại bỏ chất gây ô nhiễm của các màng sinh học này. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng màng sinh học tảo thể hiện các đặc tính hấp phụ kim loại nặng, ví dụ, *Stichococcus bacillaris* giúp hấp phụ kẽm từ nước thải [22].

Nấm thường có một loại protein kỵ nước giúp các tế bào nấm bám vào môi trường hỗ trợ, do đó đẩy lùi nước. Khi so sánh với màng sinh học vi khuẩn, màng sinh học nấm cho thấy ít biến đổi hơn. Có rất ít trường hợp màng sinh học nấm được sử dụng trong các hệ thống xử lý nước thải. Màng sinh học nấm có đặc tính kháng khuẩn nhưng cần có các nghiên cứu sâu rộng về các hệ thống nước thải dựa trên màng sinh học nấm. Các hệ phản ứng màng sinh học thường bao gồm một dòng nước chảy vào có thể hoặc không phải trải qua các bước xử lý trước liên quan đến các quá trình oxy hóa nâng cao (AOP) như quá trình quang Fenton và quá trình oxy hóa bằng ozon. Dòng nước chảy vào được dẫn vào hệ phản ứng chính bao gồm màng sinh học vi khuẩn thường bám vào giá đỡ giá thể, do đó các chất ô nhiễm mục tiêu được giảm xuống mức chấp nhận được. Hệ phản ứng chính cũng có hệ thống khuấy hoặc sục khí để cung cấp khả năng trộn và đảm bảo phân phối đều giá thể.

Nước thải đầu vào có thể được xử lý bằng nhiều phương pháp tiền xử lý khác nhau trước khi được đưa vào xử lý sinh học trong một trong các cấu hình hệ phản ứng sinh học được mô tả ở trên. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các quy trình xử lý sơ bộ phù hợp nếu được áp dụng có thể giúp ích rất nhiều trong việc cải thiện hiệu quả của các quy trình xử lý sinh học sử dụng màng sinh học. Quy trình này nhằm mục đích cải thiện hàm lượng BOD đồng thời giảm COD và tăng khả năng phân hủy sinh học của nhiều chất ô nhiễm khác nhau trong dòng nước.

### *c/. Giá thể vi sinh MBBR*

Các giá thể được làm bằng vật liệu có khối lượng riêng gần với khối lượng riêng của nước. Các giá thể được trộn đều khắp bể bằng hệ thống sục khí, đảm bảo tiếp xúc tốt giữa chất gây ô nhiễm trong nước thải đầu vào và các màng sinh khối trên các giá thể. Các màng sinh học thường phát triển ở bên trong các giá thể, có thể hữu ích cho việc mài mòn môi trường bên ngoài. So với các cấu hình hệ phản ứng khác, vật liệu giá thể trong hệ xử lý MBBR cung

cấp diện tích bề mặt cao hơn để cho phép sinh khối phát triển đến độ dày màng sinh học thấp danh nghĩa và bấy hiệu quả các chất ô nhiễm trong nước thải.

Hiệu suất của hệ thống MBBR phụ thuộc phần lớn vào sự hình thành màng sinh học trên vật liệu giá thể. Sự hình thành màng sinh học là một chức năng của các yếu tố sinh học và phi sinh học, bao gồm (i) sự đa dạng của cộng đồng vi khuẩn; (ii) các tính chất vật lý của bề mặt giá thể, liên quan đến tương tác tĩnh điện và năng lượng bề mặt trên sự bám dính của vi khuẩn vào bề mặt giá thể; (iii) các tính chất hình thái học của bề mặt giá thể (độ nhám bề mặt); (iv) các tính chất hóa học của bề mặt giá thể (tức là các nhóm chức năng mong muốn); và (v) các yếu tố môi trường như độ pH và nhiệt độ. Trong số các yếu tố này, các tính chất vật lý/hóa học của bề mặt giá thể, độ nhám bề mặt, cấu trúc lỗ rỗng, diện tích riêng và loại vật liệu của giá thể đóng vai trò quyết định trong sự hình thành màng sinh học.

Một số nguyên tắc nhất định để chọn được vật liệu mang phù hợp:

- Có diện tích bề mặt riêng lớn: Tạo điều kiện cho nhiều nhất số vi sinh vật có thể bám dính lên bề mặt vật liệu. Cấu tạo của các vật liệu thường có các lỗ rỗng để tăng cao diện tích tiếp xúc, giúp tăng hiệu quả xử lý.

- Vật liệu được chọn làm giá thể phải có khối lượng riêng nhẹ hơn khối lượng riêng của nước để đảm bảo ngay cả khi vi sinh bám dính vào vật liệu thì chúng vẫn có khả năng nổi lơ lửng trong nước.

- Chiều dày của lớp màng vi sinh trên giá thể sinh học thường phải nhỏ hơn 10  $\mu\text{m}$  để đảm bảo cho sự khuếch tán của các chất ô nhiễm trên màng. Để đảm bảo được yếu tố này thì mật độ và độ xáo trộn của các giá thể trong bể vi sinh cũng cực kì quan trọng.

Các loại giá thể vi sinh MBBR:

- Giá thể nhựa: có độ bền cơ học cao, diện tích bề mặt riêng cao và kết cấu bề mặt nhám tối ưu để các vi sinh vật có thể bám vào. Nhược điểm là có nguy cơ tạo nên các hạt vi nhựa gây ảnh hưởng đến sức khỏe, đồng thời khối lượng riêng lớn và độ ma sát cao giữa các giá thể dẫn tới cần nhiều năng lượng để khuấy trộn

- Giá thể dạng chip: Giá thể dạng chip mỏng và có mật độ lỗ xốp mịn cao. Chúng cũng mềm dẻo và có khả năng chống mài mòn mạnh mẽ. Tuy nhiên

ở dạng dẹp nên chúng không linh hoạt trong nước và cũng cần nhiều năng lượng để khuấy trộn

- Giá thể dạng gốm có mạng lỗ rỗng nhiều thuận lợi để vi sinh vật cư trú. Tuy nhiên khối lượng riêng nặng khiến tốn năng lượng khuấy trộn, đồng thời dễ bị bào mòn trong quá trình vận hành.

- Giá thể hình ống: giá thể MBBR mang hình ống dài và hẹp cung cấp diện tích bề mặt môi trường MBBR mở rộng cho sự phát triển của vi sinh vật. Hình dạng của chúng cũng giúp chúng lơ lửng đồng đều trong cột nước thay vì xếp chồng lên nhau. Tuy nhiên, do ở dạng rỗng nên đôi khi chúng có thể dễ bị bít tắc.

- Giá thể PVA gel: cần ít năng lượng để xáo trộn; PVA gel có mạng lưới các lỗ lớn. PVA gel có hàm lượng nước cao do độ xốp lớn, do đó cho phép các chất cần thiết thấm qua màng để nuôi dưỡng bùn; PVA gel cơ bản không bị tan trong nước và phân hủy sinh học;

Bảng 1.1 cung cấp thông số của một số loại giá thể thông dụng được sử dụng trong công nghệ MBBR.

**Bảng 1.1. Thông số một số loại giá thể MBBR**

Ảnh				
Tên	K3	Biochip	Bio-ceramic	PVA gel
Đường kính (mm)	25	22	8-10	4
Diện tích bề mặt (m <sup>2</sup> )	500	3000	2500	2500
Khối lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	96	170	1025	1300

#### **1.4. Phân tích, đánh giá các công trình nghiên cứu trong và ngoài nước**

Tổng hợp các nghiên cứu tại Việt Nam và trên thế giới đều cho thấy hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải của công nghệ MBBR phụ thuộc rất nhiều vào các đặc tính của giá thể vi sinh được áp dụng cho hệ xử lý này. Giá thể sử dụng hiện nay trên thị trường cũng rất đa dạng như vật liệu nhựa, vật liệu sợ acrylic,... Để ứng dụng các dạng giá thể này cần có hệ thống giá đỡ giá thể trong công trình, chiếm dụng nhiều dung tích hữu ích của công trình, và việc hoàn nguyên giá thể cũng là một thách thức trong việc vận hành, bảo trì, bảo dưỡng hệ MBBR. Vì vậy, giá thể dạng hạt hình cầu có trọng lượng riêng tương đương trọng lượng riêng của nước có thể chuyển động dễ dàng nhưng không bị cuốn trôi dưới tác dụng thủy lực của dòng nước thải và sục khí, được xem là dạng giá thể tối ưu để dính bám vi khuẩn ứng dụng trong quá trình xử lý nước thải.

Các kết quả nghiên cứu đã được công bố cũng cho thấy, việc tạo hạt giá thể được thực hiện bằng các vật liệu keo polymer như polyvinyl alcohol (PVA) có cấu trúc bền vững, cho khả năng dính bám vi khuẩn tốt. PVA là một polyme tổng hợp có khả năng phân hủy sinh học được sản xuất ở quy mô công nghiệp. Hydrogel là thuật ngữ dùng để mô tả cấu trúc mạng lưới ba chiều của vật liệu polyme. PVA hydrogel là một hydrogel tạo thành từ PVA, đã được nghiên cứu rộng rãi và là vật liệu tiềm năng trong các ứng dụng y học và môi trường bởi chúng có các đặc tính vượt trội như khả năng tương thích sinh học cao, tính chất cơ học tốt và thân thiện với môi trường.

Các nghiên cứu chế tạo và ứng dụng PVA gel trong các hệ thống xử lý nước thải cũng cho thấy nhiều ưu điểm như lựa chọn và dính bám được các vi khuẩn đặc chủng thích hợp cho việc tiêu hóa các chất ô nhiễm trong nước thải, giảm thiểu thời gian khởi động và nuôi cấy làm giàu vi khuẩn trong giá thể... Vì vậy, với mục đích nghiên cứu phát triển và tự chủ được công nghệ kỹ thuật trong lĩnh vực xử lý nước thải, nghiên cứu này hướng tới việc tiến hành thực nghiệm nhằm tạo được loại giá thể vi sinh dạng hạt PVA gel với quy trình thực nghiệm đơn giản từ các nguyên vật liệu sẵn có ở địa phương và áp dụng hiệu quả vào quy trình xử lý nước thải bằng công nghệ MBBR.

## **Chương 2.**

### **PHẠM VI, ĐỐI TƯỢNG, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

#### **2.1. Phạm vi nghiên cứu của đề tài**

Nghiên cứu được tiến hành thực nghiệm tại phòng thí nghiệm Khoa Môi trường, trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội.

Thời gian: từ tháng 1/2024 đến tháng 11/2024.

#### **2.2. Đối tượng nghiên cứu của đề tài**

- Quy trình thực nghiệm chế tạo hạt giá thể sinh học PVA gel
- Hệ xử lý nước thải quy mô phòng thí nghiệm sử dụng hoạt tính màng sinh học dính bám trên lớp giá thể di động (Moving Bed Biofilm Reactor – MBBR) để xử lý nước thải sinh hoạt vận hành theo nguyên lý mẻ nối tiếp (Sequencing Batch Reactor - SBR)
- Nước thải sinh hoạt lấy tại cống xả vào hồ Linh Quang, phường Văn Chương, quận Đống Đa, Hà Nội



*Hình 2.1. Lấy mẫu nước thải tại hồ Linh Quang*

#### **2.3. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật sử dụng**

##### **2.3.1. Phương pháp kế thừa**

Trên cơ sở định hướng nghiên cứu của đề tài, tiến hành thu thập các số liệu, tài liệu thứ cấp để tổng quan các nghiên cứu trên thế giới và Việt Nam về các phương pháp chế tạo PVA gel, hệ xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học ứng dụng màng vi sinh dính bám trên lớp giá thể di động MBBR từ các cơ

sở dữ liệu công bố khoa học uy tín trong và ngoài nước như Science Direct, Springer, Google Scholar, báo cáo khoa học, sách giáo khoa, tạp chí chuyên ngành, v.v...

Hiện trạng phát triển các phương pháp tổng hợp chế tạo giá thể vi sinh từ PVA gel, quy mô áp dụng, các rào cản và các xu hướng nghiên cứu mới sẽ được đánh giá, phân tích cụ thể thông qua quá trình tổng hợp tài liệu.

### **2.3.2. Phương pháp thực hành thí nghiệm**

Các thí nghiệm tổng hợp chế tạo giá thể PVA gel được thực hành tại phòng thí nghiệm Môi trường, khoa Môi trường, trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội.

Hóa chất gồm:

- Polyvinyl Alcohol - PVA ( $C_2H_4O$ )
- Sodium Alginate ( $C_6H_7O_6Na$ )
- Boric acid ( $H_3BO_3$ )
- Sodium nitrate ( $NaNO_3$ )
- Calcium chloride ( $CaCl_2$ )

Thiết bị, dụng cụ thí nghiệm gồm:

- Máy khuấy từ
- Bếp điện
- Máy xay
- Cân kỹ thuật điện tử
- Máy cấp khí
- Xi lanh, cốc đong, thìa khuấy, thước đo, ...

### **2.3.3. Phương pháp tính toán, thiết kế**

Từ các kết quả nghiên cứu về giá thể PVA gel ứng dụng trong hệ xử lý nước thải MBBR, phương pháp tính toán thiết kế được áp dụng để tính toán thiết kế hệ MBBR quy mô phòng thí nghiệm để vận hành thử nghiệm hiệu quả xử lý nước thải của giá thể PVA gel chế tạo được.

### **2.3.4. Phương pháp vận hành, thực nghiệm**

Hệ xử lý nước thải MBBR quy mô phòng thí nghiệm được vận hành theo nguyên lý mẻ nối tiếp SBR để xử lý nước thải sinh hoạt bằng lớp giá thể di động là các hạt PVA gel đã chế tạo được.

### 2.3.5. Phương pháp lấy mẫu và phân tích

Quan sát hình thái của hạt PVA gel được thực hiện bằng máy ảnh của iphone14, kính hiển vi quang học (Motic B1-252SP microscope) và kính hiển vi điện tử quét (SEM - scanning electron microscope JEOL JSM 6390LV).

Các mẫu bùn và hạt PVA gel được đánh giá thông qua các đặc tính như MLSS, SVI, vận tốc lắng, và lượng bùn vi sinh dính bám trên hạt PVA gel. Các thông số MLSS, SVI được thực hiện theo phương pháp chuẩn SMEWW 2017 [8]. Vận tốc lắng của hạt PVA gel được thực hiện ở điều kiện lắng tĩnh trong ống đong chứa 1 lít nước lọc RO. Tính lượng bùn vi sinh dính bám trên hạt PVA gel (g TSS/g PVA-gel) bằng cách lấy 10 hạt PVA gel trước và sau thí nghiệm xử lý nước để xác định khối lượng theo phương pháp sấy và cân.

Hiệu quả xử lý nước thải của hệ MBBR được đánh giá bằng cách phân tích các thông số chất lượng của nước thải trước xử lý và sau xử lý. Các mẫu nước được thu thập 2 lần trong tuần khởi động đầu tiên và 1 lần mỗi tuần trong 4 tuần tiếp theo để phân tích các chỉ tiêu COD,  $\text{NH}_4^+$ , TSS theo phương pháp chuẩn SMEWW 2017 [8].

**Bảng 2.1. Phương pháp phân tích các thông số theo SMEWW 2017**

TT	Thông số	Số hiệu phương pháp
1	MLSS	SMEWW 2540G:2017
2	SVI	SMEWW 2710D:2017
3	TSS	SMEWW 2540D:2017
4	COD	SMEWW 5220B,C,D:2017
5	$\text{NH}_4^+$	SMEWW 4500-NH <sub>3</sub> .B,D:2017

### 2.3.6. Phương pháp xử lý số liệu và viết báo cáo

Kết quả phân tích được xử lý thống kê bằng phần mềm Excel để tính toán, lập bảng biểu và xây dựng đồ thị phân tích.

## **Chương 3.**

### **KẾT QUẢ CỦA ĐỀ TÀI**

#### **3.1. Các phương pháp chế tạo PVA gel**

##### **3.1.1. Phương pháp đông lạnh/rã đông**

Phương pháp đông lạnh/rã đông lặp đi lặp lại là quy trình liên kết chéo vật lý, bao gồm quá trình siêu làm lạnh, rã đông (hình thành hạt nhân) lặp đi lặp lại để phát triển các vùng tinh thể và mạng lưới [24]. Sự tách pha của nước đông lạnh và sự hình thành các miền tinh thể PVA trong quá trình đông lạnh/rã đông là các yếu tố phản ứng của sự hình thành hydrogel. Khi các tinh thể băng phát triển trong quá trình đông lạnh, chúng đẩy các chuỗi PVA về phía nhau và do đó, sự phân tách pha giàu PVA được đẩy nhanh. Do đó, quá trình tạo gel được cho là do sự hình thành liên kết H giữa các phân tử và vùng tinh thể trong các vùng giàu PVA đóng vai trò là các điểm liên kết chéo vật lý tạo ra cấu trúc mạng lưới xốp. Mức độ kết tinh do xử lý lạnh phụ thuộc vào quá trình chuẩn bị dung dịch, lịch sử nhiệt độ-thời gian của hệ thống PVA, số chu kỳ đông lạnh/rã đông được áp dụng, nhiệt độ rã đông, tốc độ làm mát/làm nóng hoặc sự hiện diện của các phân tử khác trong dung dịch PVA. Các yếu tố này ảnh hưởng đến độ kết tinh và độ xốp, tính chất cơ học, hành vi trương nở và tính chất nhớt đàn hồi của hydrogel.

Các tính chất vật lý và cơ học của hydrogel, được gọi là cryogels, thu được bằng cách liên kết chéo vật lý có thể được cải thiện đáng kể và quy trình liên kết chéo có thể đảo ngược về mặt nhiệt. Các tính chất tạo gel có thể được cải thiện bằng cách thay đổi loại dung môi hoặc bằng cách sử dụng hỗn hợp dimethyl sulfoxide (DMSO) và nước [23].

Cơ chế tạo gel của phương pháp vật lý này bao gồm (1) vùng kết tụ và vùng không kết tụ của chuỗi polyme được hình thành ở giai đoạn đầu của quá trình tạo gel, tạo thành cấu trúc mạng do chức năng của liên kết hydro nội phân tử; (2) khi dung dịch PVA bị đông lạnh, chuyển động của các chuỗi phân tử bị yếu đi và thời gian tiếp xúc giữa các chuỗi trở nên dài hơn trong khi khoảng cách giữa các chuỗi được rút ngắn, điều này thúc đẩy sự hình thành liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl cả trong và ngoài phân tử. Các hydrogel PVA

được chế tạo bằng phương pháp đông lạnh-rã đông không sử dụng chất liên kết hữu cơ độc hại nên vẫn duy trì được khả năng tương thích sinh học tốt. Khi các thông số môi trường thay đổi (như nhiệt độ, giá trị pH và áp suất thẩm thấu), các đặc tính của các điểm liên kết vật lý có thể thay đổi và trạng thái sol-gel có thể đảo ngược. Do đó, gel PVA vật lý vẫn có tiềm năng lớn trong nhiều lĩnh vực.

Ngoài các điều kiện thử nghiệm, các đặc tính của PVA (trọng lượng phân tử, DH, tính chiến thuật, nồng độ giảm tới hạn trong dung dịch nước) được tính đến khi thiết kế hydrogel. Quy trình thân thiện với môi trường này phần lớn được các nhóm khác nhau áp dụng để sản xuất hydrogel, màng, khung, vật liệu nano hiệu suất cao, v.v. Bằng cách sử dụng các polyme và protein tự nhiên/tổng hợp, có thể thu được các hiệu ứng hiệp đồng. Hydrogel có cấu trúc đàn hồi và xốp có khả năng tự phục hồi do xảy ra nhiều tương tác với tất cả các thành phần có trong mạng lưới góp phần vào hành vi tổng thể.

Hydrogel PVA liên kết chéo vật lý thường là vật liệu được ưa chuộng cho nhiều mục đích sử dụng khác nhau, đặc biệt là trong các lĩnh vực liên quan đến sinh học, vì chúng thể hiện độ tinh khiết cao và quá trình thiết kế được thực hiện trong điều kiện nhẹ nhàng. Việc sử dụng kỹ thuật đông lạnh/rã đông cho phép chuẩn bị các giá thể được sử dụng để kết hợp và phân phối thuốc, với nhiều kích thước lỗ chân lông và kết cấu khác nhau. Sử dụng các dung dịch PVA có trọng lượng phân tử khác nhau và kiểm soát các thông số đông lạnh/rã đông, người ta đã thu được các giá thể ổn định trong dung dịch nước. Quá trình giải phóng thuốc được điều chỉnh bởi các cơ chế trương nở, khuếch tán hoặc xói mòn. Động học giải phóng có thể bị trì hoãn bằng cách tăng mật độ PVA trong mạng lưới và quá trình phân phối các hợp chất hoạt tính có thể được cải thiện bằng cách kết hợp hiệp đồng với protein [24].

Nhìn chung, cryogel có cấu trúc bán tinh thể để thực hiện các chức năng theo yêu cầu. Các cấu trúc này được hình thành trong các trường đông lạnh không kiểm soát có độ cứng hạn chế việc sử dụng chúng làm mô mềm, với giá trị mô đun nằm trong khoảng 1–100 kPa. Đối với các mô chắc (gân hoặc sụn), mô đun đạt giá trị cao hơn (>100 kPa) và có thể thu được các cấu trúc cứng như vậy bằng phương pháp đông lạnh/rã đông. Mặt khác, vật liệu mềm yêu cầu giá

trị mô đun thấp, từ 1 Pa đến 10 kPa. Để thu được hydrogel siêu mềm, phương pháp đông lạnh/rã đông bị ức chế đã được sử dụng, bao gồm việc thêm muối chống đông vào các dung dịch tiền chất để hạ thấp điểm đông lạnh,  $T_f$ , xuống dưới nhiệt độ đông lạnh,  $T_c$ .

Sự có mặt của muối ngăn chặn sự phát triển của băng trong quá trình đông lạnh. Sau bước rã đông, cấu trúc vô định hình chiếm ưu thế, đặc trưng bởi sự cùng tồn tại của các nhóm  $-OH$  tự do và liên kết hydro, kích hoạt các đặc điểm tương tự như da/mô: độ mềm cao (mô đun Young  $< 10$  kPa), khả năng kéo giãn ( $\sim 600\%$ ) và độ trong suốt ( $\sim 92\%$ ), tự dính và tự phục hồi nhanh ( $< 0,3$  giây), độ dẫn ion cao ( $2,94$  S/m ở  $20$  °C), chống đông ( $-58$  °C) và giữ nước do hydrat hóa ion (mất nước  $\sim 10$  wt.%, thấp hơn nhiều so với cryogel thông thường, tức là  $\sim 74$  wt.%) [23].

Các mạng lưới bị ức chế thu được bằng phương pháp siêu đông lạnh/rã đông có độ trong suốt cao với độ truyền qua là  $91,6\%$  ở bước sóng  $600$  nm, trong khi các mạng lưới thu được bằng quy trình đông lạnh/rã đông có độ mờ đục hơn. Ở nhiệt độ rất thấp ( $-196$  °C, nitơ lỏng), các cấu trúc siêu đông lạnh/rã đông vẫn giữ được hình dạng và độ trong suốt, trong khi các hydrogel đông lạnh/rã đông dễ bị gãy và trở nên mờ đục. Trong quá trình rã đông ở  $24$  °C, các gel đông lạnh/rã đông phục hồi độ mềm dẻo trong vòng  $40$  giây, trong khi các mạng lưới đông lạnh/rã đông cần  $420$  giây. Các đặc điểm chính của siêu đông lạnh/rã đông đã được chứng minh rõ ràng bởi Zhang et al. [40].

### **3.1.2. Phương pháp gel hóa vật lý không đông lạnh**

Các chuỗi PVA hòa tan trong dung dịch nước hoặc hỗn hợp nước và dung môi hữu cơ tự động liên kết để tạo thành mạng lưới 3D. Theo các cân nhắc về nhiệt động lực học, các dung dịch PVA đồng thời trải qua quá trình phân hủy spinodal và tạo gel. Dựa trên hành vi này, các mạng lưới PVA được tạo ra bằng cách tách nước sau khi đúc dung dịch PVA, mà không cần thêm bất kỳ chất liên kết chéo nào. Do đó, dung dịch nước PVA được đổ vào khuôn và bảo quản ở nhiệt độ phòng trong vài ngày. Các chuỗi polyme rời nhanh hơn khi các phân tử nước bị loại bỏ, tạo điều kiện cho các liên kết hydro nội phân tử và liên phân tử, và do đó, cấu trúc hydrogel được tạo ra. Các dung môi có thể trộn lẫn khác, chẳng hạn như rượu, có thể được thêm vào để tăng tốc quá trình loại

bỏ nước. Mức độ kết tinh được tăng lên bằng cách ủ trong rượu mạch thẳng (không phải là dung môi cho polyme), khi liên kết H PVA/nước được thay thế bằng liên kết H liên phân tử PVA/PVA. Bằng cách sử dụng quy trình này, các sợi kéo sợi bằng điện được ổn định chống lại sự hòa tan của chúng trong nước. Quá trình khử nước hiệu quả cũng thu được bằng cách thêm nhiều tác nhân làm khô khác nhau, chẳng hạn như acetonitrile, acetone ethylene glycol hoặc glycerol [23].

Trong dung dịch NaOH (khoảng 4% w/w), PVA có thể trải qua quá trình kết tinh tại chỗ. Các ion HO<sup>-</sup> từ NaOH khử proton nhóm –OH khỏi chuỗi polyme và các nhóm O<sup>-</sup> tương tác với Na<sup>+</sup> tự do từ dung dịch và tạo thành phức hợp, tạo điều kiện cho sự kéo giãn và sắp xếp các chuỗi PVA tổ chức thành các miền tinh thể. Ngoài ra, các nhóm este từ các phần axetat thủy phân khi có mặt HO<sup>-</sup>. Trong các dung dịch kiềm vừa phải, hệ thống PVA hai pha trong nước tạo ra một mạng lưới vật lý bằng cách in 3D trong môi trường nhúng thông qua sự kết dính từng lớp. Hiệu ứng muối hóa do bổ sung Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cải thiện các liên kết hydro và đảm bảo độ trung thực về hình dạng của các cấu trúc được in [24].

Một lộ trình mạnh mẽ và linh hoạt cho sợi PVA từ thang nanomet đến micromet là kỹ thuật kéo sợi bằng điện sử dụng các dung dịch rời. Các thông số chính để tối ưu hóa các đặc tính của sợi nano là nồng độ polyme ban đầu, tính chiến thuật của PVA, điện áp được áp dụng và khoảng cách từ đầu đến bộ thu. Việc tăng trường điện được áp dụng hoặc bổ sung AlCl<sub>3</sub> làm giảm đường kính của các sợi nano. Các sợi kéo sợi bằng điện có tiềm năng cao để ứng dụng trong lĩnh vực y sinh, chẳng hạn như băng vết thương được cá nhân hóa, lớp phủ thông minh có bề mặt tiếp xúc đặc hiệu cao, cảm biến sinh học, kỹ thuật mô, phân phối thuốc hoặc liệu pháp điều trị ung thư, vật liệu lọc, v.v.

### **3.1.3. Phương pháp tạo gel liên kết chéo bằng bức xạ**

Liên kết ngang bức xạ sử dụng các tia năng lượng cao, chẳng hạn như tia gamma, chùm electron và tia X, chiếu trực tiếp vào dung dịch PVA. Như thể hiện, khi PVA được chiếu xạ ở năng lượng cao, nó có thể tạo ra các gốc tự do đại phân tử (P·), chủ yếu từ tác động trực tiếp của chiếu xạ và tác động của các hạt hoạt động phân hủy nước bằng bức xạ (S·). Các gốc tự do được tạo ra bởi PVA được chiếu xạ có thể nằm trên các nguyên tử cacbon bậc hai và bậc ba.

Hai gốc tự do đại phân tử được liên kết ngang với nhau thông qua phản ứng ghép đôi nhóm để tạo ra các liên kết ngang. Với sự gia tăng của các liên kết ngang, chúng bắt đầu tạo gel và dần dần hình thành cấu trúc mạng ba chiều trong toàn bộ hệ thống [17]. Các hydrogel PVA được tạo ra bằng bức xạ không có chất liên kết ngang và do đó có độ tinh khiết cao và độ trong suốt quang học tốt. Đồng thời, các điều kiện phản ứng năng lượng cao thường gây ra sự mất mát các tính chất cơ học và các khía cạnh khác. Một lợi thế khác của hydrogel PVA được chế tạo bằng liên kết chéo bức xạ là phản ứng diễn ra nhanh và có thể đạt được ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển [33]. Tuy nhiên, do cường độ bức xạ, nhiều vật liệu không thể được thêm vào hệ thống hydrogel.

#### **3.1.4. Phương pháp liên kết chéo hóa học tạo gel PVA**

Liên kết ngang hóa học là phương pháp chế tạo hydrogel được sử dụng phổ biến và các tính chất của hydrogel bị ảnh hưởng bởi nồng độ monome, chất liên kết ngang và điều kiện phản ứng. Đối với PVA, chất liên kết ngang hóa học có thể tạo thành các điểm liên kết ngang hóa học giữa các phân tử PVA để tạo thành gel. Các chất liên kết ngang thường được sử dụng bao gồm epichlorohydrin, axit boric, aldehyde và các hợp chất kim loại nặng tạo thành phức chất với các phân tử PVA. Phản ứng liên kết ngang hóa học diễn ra nhanh chóng, nhưng các cấu trúc liên kết ngang không đồng nhất thường xảy ra do sự phân tán không đồng nhất của các chất liên kết ngang. Mặc dù có một số chất liên kết ngang tương thích sinh học, ví dụ, axit đa cacboxylic, là một dung môi thân thiện với môi trường, được sử dụng làm tác nhân liên kết ngang cho các sợi nano chitosan/PVA, có thể làm tăng khả năng tương thích tế bào của các sợi. Tuy nhiên, hiện nay, hầu hết các chất liên kết chéo hóa học thường có độc tính sinh học và khó loại bỏ, gây tổn thương lớn đến tế bào mô và gây viêm sau khi cấy ghép, và hầu như không làm giảm khả năng tương thích sinh học của vật liệu hydrogel [35].

Liên kết ngang hóa học, liên quan đến việc tạo ra các liên kết hóa học giữa các đại phân tử PVA khác nhau, thường được sử dụng để cải thiện các đặc tính của PVA, làm cho nó trở thành vật liệu có giá trị hơn cho nhiều ứng dụng khác nhau: màng thấm hơi, bao bì thực phẩm, thẩm thấu ngược, khử muối, băng vết thương, phân phối thuốc hoặc pin nhiên liệu. Liên kết ngang PVA làm giảm

các đặc tính ưa nước của polyme do số lượng nhóm hydroxyl giảm. Sử dụng các tác nhân liên kết ngang cụ thể, một cấu trúc mạng được hình thành, không hòa tan thêm trong nước hoặc các dung môi khác nhưng nở ra và hấp thụ một lượng lớn nước của các phân tử nhỏ khác. Liên kết ngang hóa học xảy ra thông qua các nhóm  $-OH$  của PVA thông qua các phản ứng cổ điển (este hóa, ete hóa, cacbam hóa, khởi tạo trùng hợp gốc) hoặc các phương pháp hiện đại (hóa học nhấp, liên hợp sinh học, tạo liên kết động). Các phương pháp liên kết ngang PVA được trình bày rõ ràng trong các bài đánh giá toàn diện. Các mạng lưới hóa học có nhiệt độ chuyển thủy tinh và độ ổn định lý hóa cao hơn, đồng thời cải thiện các đặc tính nhớt đàn hồi và cơ học so với hydrogel PVA vật lý [23].

Liên kết hóa học có thể được thực hiện thông qua các phân tử đa chức năng, chẳng hạn như anđehit (formaldehyd, glyoxal hoặc glutaraldehyd, GA), oligome urê, axit dicarboxylic, epichlorohydrin, hợp chất vô cơ (chẳng hạn như các loài chứa borat) hoặc chiếu xạ gamma [24].

Trong dung dịch axit ở nhiệt độ phòng, nhóm  $-OH$  của PVA phản ứng với nhóm aldehyde ( $-CHO$ ) của GA, tạo thành cấu trúc gel với cầu nối acetal hoặc hemiacetal làm điểm liên kết ngang. Bằng cách điều chỉnh nồng độ và trọng lượng phân tử của PVA hoặc tỷ lệ GA/PVA, các đặc tính của hydrogel có thể được điều chỉnh theo cách có thể tái tạo được. Các màng có cấu trúc PVA acetal hóa theo gradient (giảm mức độ liên kết ngang từ bề mặt vào bên trong) được chế tạo bằng cách đúc dung dịch nước PVA sau đó liên kết ngang bề mặt với GA. Tính thấm và độ chọn lọc của màng có thể được điều chỉnh theo thời gian phản ứng và nồng độ GA. Các màng trong suốt này đã cho thấy hiệu suất cơ học tuyệt vời và khả năng chống nước tốt, phù hợp để bao bọc tế bào hoặc phân tách sinh học.

Việc biến đổi hóa học hoặc chức năng hóa PVA thông qua các nhóm OH (ete hóa, este hóa, acetal hóa, imid hóa, amin hóa, phosphoryl hóa, sulfon hóa, azid hóa) có thể dẫn đến việc sản xuất màng với hiệu quả được cải thiện. Ngoài ra, các nhóm  $-OH$  hoạt động như các vị trí hoạt động để bắt đầu quá trình trùng hợp ghép [15].

Gel vật lý trong suốt và có thể đảo ngược nhiệt được thu được bằng cách thêm axit monocarboxylic (có độ dài khác nhau của chuỗi alkyl, tức là axit

formic, axetic, propionic hoặc butyric) trong quá trình hòa tan PVA trong dimethyl sulfoxide (DMSO) ở nhiệt độ cao (95 °C), sau đó là quá trình lão hóa ở điều kiện nghỉ, ở nhiệt độ phòng. DMSO là dung môi phân cực không proton tạo thành liên kết hydro với nhóm –OH của polyme, tránh xảy ra tương tác PVA/PVA. Khi có axit monocarboxylic, nguyên tử oxy của DMSO ưu tiên thiết lập liên kết hydro với nhóm carboxyl của axit, trong khi nhóm –OH của PVA trở nên khả dụng để tạo ra tương tác polyme/polyme trong và giữa các phân tử. Ngoài ra, axit monocarboxylic tham gia vào liên kết hydro với PVA, góp phần vào sự hình thành mạng lưới vật lý. Quá trình tạo gel và các tính chất cơ học bị ảnh hưởng bởi nồng độ và độ dài chuỗi alkyl của axit và thời gian lão hóa. Do đó, các giá trị cường độ cao (2,2 MPa), độ giãn dài khi kéo (720% khi đứt) và độ dẻo dai (7,7 MJ/m<sup>3</sup>) đã được báo cáo cho các hydrogel này. Phạm vi nhiệt độ hòa tan được mở rộng bằng cách thêm formaldehyde, làm tăng tính kỵ nước và độ kết tinh của sợi axetat hóa [38].

PVA liên kết chéo với axit polycarboxylic là một con đường hóa học có sẵn và không độc hại đầy hứa hẹn. Các nhóm hydroxyl của PVA trải qua quá trình este hóa với axit dicarboxylic sau phản ứng cộng nucleophilic và tạo thành mạng lưới 3D có độ ổn định cao do các liên kết este nhiều. Các nhóm ưa nước có trong mạng lưới tương tác với các phân tử nước, trong khi các nhóm kỵ nước cải thiện tương tác với thuốc hoặc các phân tử kỵ nước khác; do đó, có thể thiết kế màng cho các quá trình tách. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến các tính chất của hydrogel như sau: bản chất và nồng độ chất liên kết chéo, thời gian phản ứng và nhiệt độ đóng rắn. Các tính chất cảm ứng đề cập đến sự gia tăng độ ổn định nhiệt, tăng cường các tính chất cơ học, giảm tính ưa nước và cải thiện các tính chất sinh học. Trong số các axit polycarboxylic được sử dụng nhiều nhất, có thể kể đến các hợp chất sau: axit citric, axit tartaric, axit L-malic, axit sebacic v.v. [24]

Trong dung dịch nước, gần nồng độ chông lán, phức hợp borat PVA được hình thành và các điện tích âm của nó được sàng lọc bởi các cation Na<sup>+</sup> tự do. Khi tăng nồng độ polyme hoặc borax, phản ứng liên kết ngang xảy ra thông qua cái gọi là phức hợp "di-diol" giữa một ion borat và hai đơn vị diol của PVA. Quá trình chuyển đổi sol-gel thuận nghịch nhạy cảm với sự cân bằng

giữa liên kết ngang PVA do các ion borat gây ra và lực đẩy tĩnh điện của các phức hợp tích điện dọc theo các chuỗi đại phân tử. Ở trạng thái sol, hai chế độ thư giãn đã được chứng minh bằng sự tán xạ ánh sáng động (DLS): chế độ nhanh tương ứng với sự tự khuếch tán của các chuỗi polyme và chế độ chậm tương ứng với sự thư giãn của các cụm PVA. Người ta cho rằng chế độ thấp là do chuyển động bị cản trở của các chuỗi liên kết, trong đó có tương tác phân đoạn-phân đoạn yếu trong dung môi kém hoặc tương tác tĩnh điện mạnh giữa các thực thể tích điện. Ở trạng thái gel, chỉ có chế độ thư giãn nhanh được quan sát thấy bởi DLS, tương ứng với chuyển động tập thể của mạng lưới thoáng qua. Trong một cách tiếp cận khác, một loạt các dẫn xuất đã được tổng hợp bằng cách kết hợp các chuỗi bên thiol, cysteine 1,2-aminothiol hoặc aminooxy vào PVA, có khả năng hoạt động như các tác nhân liên kết chéo cho axit hyaluronic. Trong một bài báo gần đây, các ứng dụng mới đã được thử nghiệm cho các mạng lưới PVA thu được khi có axit boric, tức là thiết kế các thiết bị che chắn bức xạ và linh hoạt có tiềm năng quan tâm đến việc chế tạo thiết bị bảo vệ cho các phi hành gia. Quercetin cũng là một tác nhân liên kết chéo đầy hứa hẹn cho PVA. Sử dụng tỷ lệ PVA/quercetin 50/1 (w/w), độ bền cơ học, khả năng chống nước và khả năng chống oxy hóa của hydrogel PVA được cải thiện đáng kể [23].

Liên kết chéo hóa học gây ra một số tác dụng phụ như độc tính hoặc phản ứng thứ cấp không mong muốn. Bất chấp những bất tiện này, các hydrogel được hình thành bởi các liên kết hóa học có thể là một lựa chọn tốt để sửa chữa sụn khớp. Ngoài ra, các vật liệu giàu liên kết H có thể cung cấp lớp bảo vệ chống lại các hạt ion nặng.

## **3.2. Thí nghiệm chế tạo hạt PVA gel**

### **3.2.1. Hóa chất**

Polyvinyl Alcohol (PVA) là một loại polyme tổng hợp tan trong nước có công thức  $(C_2H_4O)_n$  dạng bột rắn không mùi, màu trắng, thường được sử dụng như một chất ổn định, tạo màng có độ dính bám và độ nhót tốt giúp sản phẩm mềm dẻo, có độ chịu kéo cao

Sodium Alginate ( $C_6H_7O_6Na$ )<sub>n</sub> là một muối trung tính dạng bột tinh thể màu vàng nhạt, không mùi vị, thường được sử dụng trong các ngành thực phẩm và mỹ phẩm như một chất làm đặc tạo cấu trúc ổn định cho sản phẩm.

Boric acid  $H_3BO_3$  là một axit yếu dạng bột tinh thể màu trắng, tan trong nước, có tính kháng khuẩn nhẹ, thường được sử dụng như một chất sát khuẩn, chất bảo quản tự nhiên.

Sodium nitrate  $NaNO_3$  là một chất rắn màu trắng, không màu có vị ngọt và tan trong nước. Trong tự nhiên, natri nitrat được tìm thấy nhiều nhất ở Chile và Peru. Cũng chính vì lý do này mà nó còn được gọi với cái tên là muối diêm tiêu Peru hoặc Chile, thường được sử dụng trong sản xuất kính giúp làm tăng khả năng chịu lực và hạn chế sự giãn nở dưới tác dụng của nhiệt độ.

Calcium chloride  $CaCl_2$  là chất rắn kết tinh màu trắng, có tính hút ẩm mạnh, có thể dùng làm phụ gia để giảm thời gian đông kết, hóa rắn.

Các hóa chất này đều là các hóa chất tinh khiết, tiêu chuẩn phân tích (Analytical Reagent - AR), được đặt mua từ hãng Xilong Scientific Co. Ltd. (Trung Quốc)

**Bảng 3.1. Các hóa chất sử dụng chế tạo hạt PVA gel**

TT	Thông số	Đơn vị	CAS No.
1	Polyvinyl Alcohol (PVA)	$(C_2H_4O)_n$	9002-89-5
2	Sodium Alginate	$(C_6H_7O_6Na)_n$	9005-38-3
3	Boric acid	$H_3BO_3$	10043-35-3
4	Sodium nitrate	$NaNO_3$	7631-99-4
5	Calcium chloride	$CaCl_2$	10043-52-4

### 3.2.2. Phương pháp tạo hạt giá thể PVA không cố định bunn

Hỗn hợp dung dịch PVA 10% (w/v) và  $NaC_6H_7O_6$  2% (w/v) được chuẩn bị theo mẻ bằng cách thêm nước vào cốc thủy tinh có sẵn 50g PVA và 10g  $NaC_6H_7O_6$  đến vạch định mức 500mL. Tiếp theo, vừa làm nóng vừa khuấy nhẹ hỗn hợp dung dịch này trên bếp điện ở khoảng 60-70 °C trong vòng 5 đến 10

phút để hòa tan hoàn toàn các hóa chất. Hỗn hợp PVA/ $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$  sau đó được để nguội đến nhiệt độ phòng (25-35 °C).

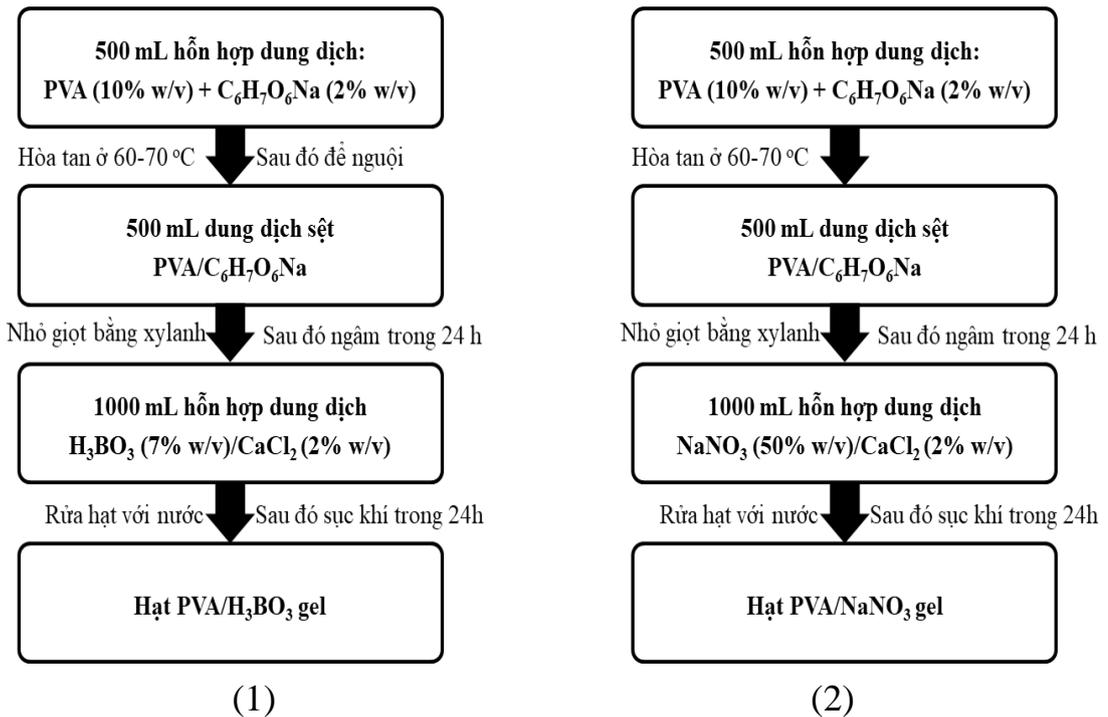
Chuẩn bị 1000 mL hỗn hợp dung dịch A chứa  $\text{H}_3\text{BO}_3$  bão hòa (7% w/v) và  $\text{CaCl}_2$  (2% w/v); 1000 mL hỗn hợp dung dịch B chứa  $\text{NaNO}_3$  (50% w/v) và  $\text{CaCl}_2$  (2% w/v).

Hỗn hợp PVA/ $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$  lần lượt được nhỏ từ từ bằng ống tiêm vào cốc dung dịch A ( $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{CaCl}_2$ ) và cốc dung dịch B ( $\text{NaNO}_3/\text{CaCl}_2$ ) để tạo hạt giá thể. Trong quá trình nhỏ giọt, cốc dung dịch A hoặc B được đặt trên máy khuấy từ với tốc độ khuấy 100 vòng/phút. Các hạt PVA gel hình cầu được ngâm trong các cốc dung dịch định hình A và B trong 4 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, tất cả các hạt được lấy ra, rửa sạch nhiều lần trước khi cho vào bình chứa 2L nước sạch và sục khí liên tục trong vòng 24 giờ.



**Hình 3.1. Thực hiện quá trình nhỏ giọt tạo hạt PVA**

Các hạt sau sục khí còn giữ được độ bền cơ học và hình dạng ban đầu sẽ được gạn lọc, bảo quản ở 4 °C trong nước lọc RO để sử dụng làm giá thể cho hệ bể MBBR xử lý nước thải sinh hoạt quy mô phòng thí nghiệm.



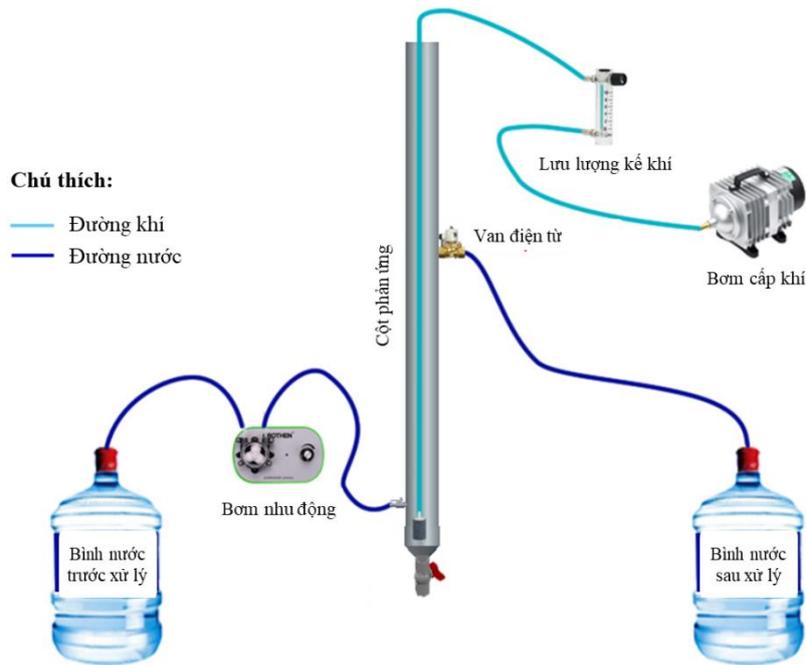
**Hình 3.2. Quy trình chế tạo hạt (1) PVA/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, (2) PVA/NaNO<sub>3</sub>**

Quy trình trên được thực hiện cho đến khi thu được 300 mL hạt thành phẩm mỗi loại.

### 3.2.3. Hệ xử lý nước thải MBBR quy mô phòng thí nghiệm

Hệ xử lý nước thải MBBR quy mô phòng thí nghiệm được thiết kế và sử dụng giá thể vi sinh là các hạt PVA gel vừa chế tạo được để đánh giá hiệu quả xử lý nước thải sinh hoạt đô thị theo nguyên lý của hệ vi sinh vật dính bám trên giá thể di động (Moving Bed - MB), vận hành theo từng mẻ nối tiếp (Sequencing Batch Reactor - SBR).

Sơ đồ hệ MBBR sử dụng giá thể PVA Gel xử nước thải sinh hoạt được thể hiện trong hình 3.3.



**Hình 3.3. Sơ đồ công nghệ hệ xử lý nước thải MBBR vận hành theo mẻ**

Bể xử lý MBBR có dạng hình cột, làm bằng nhựa trong suốt (Hershey Clear-PVC), đường kính trong 76,2 mm (3 inch), đường kính ngoài 88,9 mm (3,5 inch), cao 1000 mm. Cách đáy 330 mm là vòi rút nước sau xử lý được đóng mở bởi van điện từ (Uni-D UW-08 1/4), đảm bảo phân thể tích được lắng là 1,5 mL. Tổng thể tích làm việc của hệ bể được thiết kế là 3L, do vậy thể tích nước trao đổi sau mỗi mẻ làm việc của hệ MBBR là 50%, tương đương 1,5 L.

Hệ thống thiết bị để vận hành bể MBBR bao gồm 1 bơm nhu động (Longer Pump BT100-2J), 1 máy thổi khí (Resun ACO-006), lưu lượng kế khí (LZB-6), đá bọt khuếch tán khí, thùng chứa nước thải trước xử lý, thùng chứa nước thải sau xử lý, thùng chứa bùn xả dư, hệ ống mềm và van khóa trên đường ống, bảng điện kết nối các bộ hẹn giờ kỹ thuật số (Timer KG316S) với bơm nhu động, máy thổi khí và van điện từ.

Bể MBBR được vận hành theo mẻ nối tiếp. Mỗi mẻ sẽ gồm các pha nạp nước, sục khí, lắng và rút nước. Giá thể PVA gel được đưa vào cột xử lý sẽ chuyển động tự do (moving bed - MB) ở pha sục khí nhờ lực thổi khí, và lắng tự do ở các pha còn lại. Bể SBR truyền thống sử dụng bùn hoạt tính thông thường, trong khi đó hệ xử lý trong nghiên cứu này áp dụng thêm giá thể PVA

gel, do vậy được gọi là hệ MBBR. Tại vị trí vòi rút nước phía mặt trong cột phản ứng có gắn cố định tấm lưới với đường kính mắt lưới là 2mm để ngăn các hạt PVA gel thoát ra khỏi cột phản ứng theo đường ống rút nước sau xử lý, gây tắc nghẽn đường ống và thất thoát giá thể.

#### 3.2.4. Bùn giống

Bùn giống là bùn hoạt tính được lấy tại bể hiếu khí của nhà máy xử lý nước thải thành phố Vĩnh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc. Để thuận tiện cho việc vận chuyển, hỗn hợp bùn nước được lấy từ bể hiếu khí tại nhà máy lên sẽ để lắng 30 phút, sau đó gạn bớt nước, trữ vào can 5L và vận chuyển về phòng thí nghiệm. Trước khi đưa vào hệ MBBR, bùn vi sinh được phân tích một số chỉ tiêu với các kết quả lần lượt là MLSS 26.7 gTSS/L, MLVSS 13.1 gVSS/L, SVI30 78.3 mL/gTSS.

Nhà máy xử lý nước thải thành phố Vĩnh Yên, tỉnh Vĩnh Phúc là đơn vị đã ký Biên bản ghi nhớ với Khoa Môi trường, trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội nên được tạo điều kiện lấy mẫu bùn, có thể di chuyển trong ngày, đảm bảo chất lượng bùn giống.

#### 3.2.5. Nước thải

Nước thải sinh hoạt lấy tại cống xả vào hồ Linh Quang, khu dân cư phường Văn Chương, quận Đống Đa, Hà Nội. Các thông số chất lượng của nước thải ở đây được liệt kê trong bảng 3.2

**Bảng 3.2. Thông số chất lượng nước thải**

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị	QCVN 14:2008/ BTNMT/A
1	pH	-	8.1	5 – 9
2	DO	mg/l	6.8	-
3	Nhiệt độ nước	°C	29	-
4	TSS	mg/l	152	50
5	COD	mg/l	182	-
6	BOD <sub>5</sub>	mg/l	136	30
7	Amoni (N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/l	36	5

### 3.2.6. Chế độ vận hành

Đầu tiên, hệ MBBR được nạp thủ công 10% (v/v) là các hạt PVA gel (tương ứng 300mL hạt), 500 mL bùn hoạt tính mới nên chỉ tiêu MLSS sẽ đạt 4,45gTSS/L khi bể được vận hành với thể tích làm việc là 3L, và nước thải đến mức nước 1.5L của cột phản ứng SBR tại vị trí ngang miệng vòi xả nước.

Hệ MBBR xử lý nước thải theo chế độ mẻ nối tiếp. Mỗi mẻ 4 giờ, gồm 4 pha, pha nạp nước tĩnh không sục khí (60 phút), pha sục khí (140 phút), pha lắng (30 phút), pha xả và nghỉ (10 phút). 03 đồng hồ hẹn giờ trên bảng điện lần lượt kết nối với bơm nhu động, bơm cấp khí, và van điện từ sẽ đảm bảo việc thực hiện các pha – mẻ này. Khi bơm nhu động được bật lên, nước thải từ thùng chứa sẽ được bơm vào cột phản ứng từ dưới đáy, đi qua lớp bùn hoạt tính và hạt PVA đến mức nước 3L trong vòng 60 phút thì bơm sẽ đóng lại. Vì tỉ lệ thể tích trao đổi của hệ MBBR là 50%, nên lượng nước thải cần nạp cho mỗi mẻ là 1.5L với lưu lượng 25 mL/phút. Sau pha nạp nước, bơm cấp khí sẽ được bật và lưu lượng khí thổi vào bể qua quả sủi khí đá bọt ở đáy bể sẽ được điều chỉnh ở mức 5L/phút bằng lưu lượng kế khí, đảm bảo cho hỗn hợp hạt PVA và bùn luôn ở trạng thái chuyển động trong cột phản ứng. Sau 140 phút sục khí, bơm cấp khí sẽ tự động ngắt để hệ phản ứng được lắng tự do trong 30 phút tiếp theo. Đến thời gian của pha xả thì van điện từ sẽ được bật để mở đường ống xả nước, nước sẽ chảy bằng trọng lực từ bể SBR vào thùng chứa nước sau xử lý đến miệng vòi xả thì dừng và nghỉ cho đến khi công tắc hẹn giờ của bơm nhu động được bật để nạp nước cho mẻ tiếp theo.

Sau 1 tuần khởi động hệ MBBR, hỗn hợp PVA gel và bùn hoạt tính sẽ được tháo thủ công từ van xả đáy của cột phản ứng, sau đó được lắng và lọc qua sàng 2mm để giữ lại các hạt PVA gel. Trong 4 tuần tiếp theo, hệ MBBR được vận hành chỉ với các hạt PVA gel để đánh giá khả năng xử lý nước thải.

**Bảng 3.3. Thông số vận hành hệ MBBR**

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	Thể tích làm việc	L	3
2	Thể tích nước trao đổi (VER)	%	50
3	Thời gian 1 mẻ	h	4
4	Thời gian lưu nước (HRT)	h	8
5	Thời gian lưu bùn (SRT)	ngày	7
6	MLSS	g/L	4.45
7	Thể tích hạt PVA	% v/v	10

### **3.3. Ứng dụng hạt PVA gel làm giá thể trong hệ xử lý nước thải MBBR**

#### **3.3.1. Đặc điểm hạt giá thể PVA gel được chế tạo**

Những nghiên cứu ban đầu đã chỉ ra rằng PVA là vật liệu polyme tổng hợp có khả năng thực hiện phản ứng trùng hợp tức thời với boric axit bão hòa để tạo gel đông đặc và cố định được các vi khuẩn bùn hoạt tính trong đó. Tuy nhiên, các nhà nghiên cứu cũng báo cáo rằng các hạt gel được hình thành như vậy có lực liên kết yếu khiến cho các hạt có xu hướng kết tụ trở lại. Vì vậy, hạt gel PVA-axit boric đã được làm cứng chắc hơn bằng liên kết canxi alginate [20]. Người ta chuẩn bị hỗn hợp PVA/Natri Alginate và hỗn hợp boric axit/canxi clorua. Khi các hydrogel phức hợp PVA/alginate được nhỏ giọt vào dung dịch boric axit/canxi clorua, PVA sẽ liên kết với boric axit và đồng thời các ion  $Ca^{2+}$  sẽ trao đổi với  $Na^+$  để tạo thành canxi alginate giúp làm cứng các hạt PVA-boric axit, tăng cường mật độ của mạng liên kết gel và kiểm soát kích thước lỗ gel. Mặt khác Boric Axit bão hòa vốn là một chất khử trùng và có độ pH thấp nên có thể làm cho các vi khuẩn được cố định trong mạng gel PVA-boric axit bị giảm hoạt tính, dù cho các tế bào bùn hoạt tính được bao quanh bởi các polymer ngoại bào (EPS) cho phép chúng chịu được những thay đổi trong điều kiện nuôi cấy [29]. Vì vậy, nhiều nghiên cứu đã sử dụng sodium sunfat ( $Na_2SO_4$ ), sodium nitrat ( $NaNO_3$ ), sodium hydrogen phosphate ( $KH_2PO_4$ ) như một chất bổ sung hoặc thay thế liên kết PVA-boric axit. Tuy nhiên, hầu hết các nỗ lực tạo hạt PVA gel đã được nghiên cứu đều dùng để có

định bùn hoạt tính, hoặc các loại vi khuẩn phát triển chậm như vi khuẩn anammox [22], dùng trong các bể có lớp bùn giãn nở (fluidized-bed) [36] hoặc đóng gói (packed-bed) [34].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi muốn tạo ra hạt PVA gel trắng, tức là không cố định vi khuẩn bùn hoạt tính, với mục đích dùng như một loại giá thể polymer trong bể sinh học có lớp giá thể di động (MBBR) bằng lực trộn của dòng khí, đồng thời có khả năng lắng tốt trong bể phản ứng dạng cột vận hành theo mẻ nối tiếp (SBR). Do vậy, hai công thức tạo hạt PVA gel đã được thử nghiệm là liên kết chéo tạo mạng gel giữa PVA và Boric Axit trong công thức 1, giữa PVA và sodium nitrate trong công thức 2. Ngoài liên kết gel khác nhau thì hai nhóm hạt PVA gel này đều được tăng cường độ bền chắc, ngăn chặn sự kết tụ bằng liên kết canxi alginate. Các hạt PVA gel không chứa bùn hoạt tính tạo được bằng cách nhỏ giọt và ngâm trong các dung dịch liên kết và làm cứng đủ 24h sẽ được thử độ bền gel bằng phương pháp sục khí liên tục mô phỏng trạng thái lơ lửng của giá thể trong bể MBBR.

Với sản phẩm 1 (PVA/boric axit), hạt gel trong, mềm và nhớt hơn nhưng vẫn giữ được hình dạng tròn sau khi ngâm trong dung dịch định hình (Hình 3.4). Tuy nhiên, khi đưa các hạt gel PVA-boric axit vào bể sục khí thì các hạt gel có xu hướng tan ra, kết tụ lại thành một khối và lắng tập trung vào đáy bể. Một lượng bột lớn trôi ra, kết tụ thành đám nổi trên mặt nước.



**Hình 3.4. Hiện tượng hạt gel PVA/ $H_3BO_3$  bị vỡ sau sục khí**

Với công thức 2 (PVA/ $NaNO_3$ ), hạt gel màu trắng đục, dạng hình cầu khá đồng đều, ấn vào thấy chắc và có độ đàn hồi như hạt cao su. Trong và sau khi thử độ bền gel bằng sục khí liên tục, các hạt không có dấu hiệu vỡ, phân rã hoặc kết tụ. Các hạt giữ được trạng thái lơ lửng khi sục khí và lắng nhanh khi dừng sục khí (Hình 3.5).



**Hình 3.5. Hạt PVA/NaNO<sub>3</sub> sau khi sục**

Theo khuyến nghị từ các nghiên cứu trước, PVA là một vật liệu dính và nhớt. Đây đặc biệt là vấn đề khi áp dụng hạt PVA có cố định tế bào trong các dạng bể phản ứng có sục khí (continuous aeration vessel). Độ đàn hồi và độ bền của hạt PVA phải chịu được ứng suất cắt cao gặp phải trong cột phản ứng, nhưng xu hướng kết tụ của hạt PVA có thể khiến quá trình lưu hạt trở nên khó khăn hoặc không thể thực hiện được. Các tỉ lệ hóa chất được sử dụng cho công thức tạo hạt gel như 10% (w/v) PVA làm nóng đến 70 °C, 2% w/v natri alginate, 2% w/v canxi clorua, 7% w/v axit boric, 50% w/v natri nitrate, và thời gian ngâm hạt đến 24h là để giảm độ dính nhớt của PVA, đủ thời gian tạo mạng liên kết gel và độ bền chắc cho hạt [18]. Như vậy, chúng tôi cho rằng lý do để các hạt dạng 1 có liên kết yếu, dễ bị phá vỡ và kết tụ, có thể là do không có các vi khuẩn bùn hoạt tính được cố định cùng. Nói cách khác, liên kết PVA/Boric axit phù hợp với việc tạo hạt có cố định bùn hoạt tính. Khi đó, phản ứng tạo mạng gel xảy ra trên bề mặt các hạt bùn và khuếch tán vào bên trong các hạt bùn theo thời gian ngâm trong Boric axit. Khi không có hạt bùn, mạng gel PVA/boric axit trở nên lỏng lẻo, mềm và nhớt giống như không có chất độn vậy. Còn sản phẩm của công thức tạo gel PVA/natri nitrate là các hạt gel màu trắng đục, cứng chắc nhưng vẫn có độ đàn hồi cao được sử dụng cho các bước thí nghiệm tiếp theo trong bể MBBR.

**Bảng 3.4. Đặc điểm của hạt gel PVA/NaNO<sub>3</sub>**

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	Màu sắc	-	Trắng đục
2	Hình dạng	-	Hình cầu
3	Kích thước	mm	4-5
4	Khối lượng hạt điển hình	mg/hạt	60
5	Độ lớn thủy lực	mm/s	41

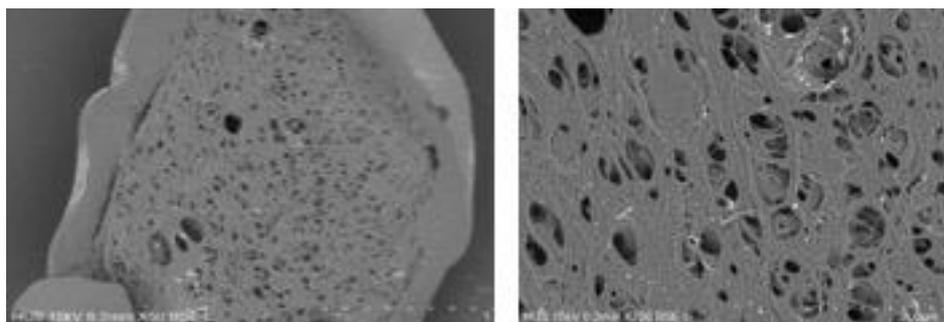


**Hình 3.6. Hạt PVA/NaNO<sub>3</sub> trước khi xử lý nước thải**

### **3.3.2. Sự phát triển màng vi sinh dính bám trên hạt PVA gel trong quá trình xử lý nước thải**

Quan sát các hạt tại pha hiếu khí trong cột phản ứng MBBR, thấy các hạt di động tốt theo lực đẩy của dòng khí từ dưới lên, có thể là do hình dạng tròn đều của các hạt đã giúp cho các hạt xoay chuyển linh hoạt trong bể phản ứng dạng cột khi tiếp xúc với không khí. Các thay đổi về màu sắc, hình dạng của hạt PVA gel trong quá trình xử lý nước thải được ghi lại bằng hình ảnh kỹ thuật số. Sau 5 tuần vận hành, phần lớn các hạt PVA gel chuyển dần từ màu trắng sang màu vàng nhạt là màu đặc trưng của sự phát triển các sinh khối hiếu khí. Các hạt trở nên căng mọng, kích thước tăng nhẹ đến 5-5.5mm, mà không bị vỡ hay co cứng. Sờ nắm thấy hạt chắc, đàn hồi như cao su, chứng tỏ các hạt có độ bền tốt, chịu được lực cắt thủy lực của quá trình sục khí trong cột phản ứng MBBR. Các hạt cũng lắng hoàn toàn trong các pha còn lại, khi không có sục khí, giúp tăng thời gian lưu bùn và ổn định quá trình phát triển sinh khối do không bị mất bùn cũng như không cần dòng bùn tuần hoàn.

Phân tích hình ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 3.7) để quan sát cấu trúc hạt, cho thấy hạt có cấu trúc xốp rỗng tương đối đồng đều, cho phép vi khuẩn xâm nhập và phát triển tỉ lệ thuận với khả năng dẫn truyền oxy và cung cấp các chất nền từ môi trường nước thải. Các vi khuẩn hiếu khí sẽ phát triển trên bề mặt ngoài của hạt, còn các vi khuẩn thiếu khí sinh trưởng chậm sẽ cố định ở phần lõi của hạt. Cấu trúc liên kết mạng polymer cũng sẽ giúp cho các vi khuẩn bám dính tốt, trú ngụ an toàn nên hạn chế tác động bong tróc sinh khối do va chạm thủy lực trong bể phản ứng.



**Hình 3.7. Hình ảnh chụp SEM hạt PVA/NaNO<sub>3</sub> ở độ phóng đại x50 (trái) và x200 (phải)**

Quan sát các mảnh hạt gel dưới kính hiển vi quang học nhận thấy viền ngoài của hạt gel khá nét và liền mạch, phù hợp với bề mặt căng mọng của hạt gel khi quan sát bằng mắt. Điều này có thể là do liên kết canxi alginate đã tạo một màng liên kết chắc chắn cho bề mặt hạt gel, cùng với chuyển động tròn đều trong bể phản ứng dạng cột SBR làm hạn chế sự sinh sôi của các vi khuẩn dạng sợi, đảm bảo kết cấu đặc chắc và khả năng lắng của hạt PVA. Trong khi đó, một mảnh nhỏ ở lõi của hạt PVA khi quan sát dưới kính hiển vi đã thấy rõ hình ảnh vi khuẩn phát triển và di động trong cấu trúc xốp rỗng của mạng PVA gel.

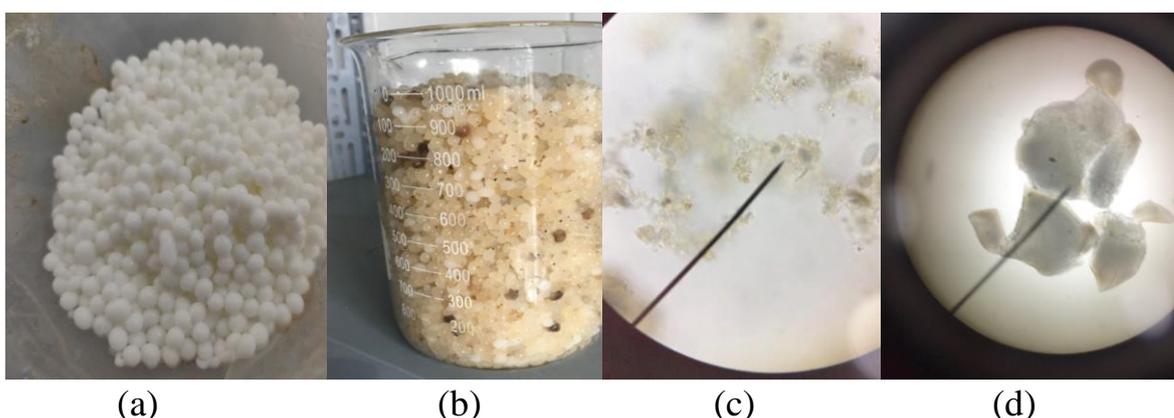
Định lượng sự thay đổi hạt PVA gel bằng các thông số tính toán như độ bám dính sinh khối vào hạt PVA và sự thay đổi vận tốc lắng trung bình của hạt PVA được thể hiện trong bảng.

Hạt PVA trắng ban đầu có khối lượng điển hình là 60 mg/hạt, sau 1 tuần khởi động khối lượng hạt tăng lên là 67 mg/hạt, và đạt 103 mg/hạt khi kết thúc vận hành. Sự bám dính sinh khối vào hạt PVA gel sau 5 tuần là 0,4 gTSS/g hạt PVA gel. Độ lớn thủy lực của các hạt PVA cũng tăng dần ở các thời điểm lúc mới chế tạo là 41 mm/s, sau 1 tuần khởi động là 44 mm/s và khi kết thúc vận hành là 56 mm/s.

Như vậy, việc tạo hạt giá thể bằng liên kết PVA-Natri Nitrate và được đông đặc bởi Canxi Alginate đã cho thấy sự phù hợp với bề phản ứng hình cột vì sự tiếp xúc tốt giữa hạt hình cầu và chất nền, độ bền trong điều kiện trộn đã được xác nhận vì ko bị vỡ trong điều kiện vận hành. Đây là một phương pháp tiềm năng để sản xuất giá thể sinh học cấu trúc polymer, thân thiện môi trường, rẻ tiền và không độc hại với vi sinh vật.

**Bảng 3.5. Đặc điểm hạt gel PVA/NaNO<sub>3</sub> sau khi xử lý nước thải**

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	Màu sắc	-	Vàng nhạt
2	Hình dạng	-	Hình cầu, căng mọng
3	Kích thước	mm	5 – 5.5
4	Khối lượng hạt điển hình	mg/hạt	103
5	Độ lớn thủy lực	mm/s	56
6	Độ bám dính sinh khối	gTSS/g hạt PVA gel	0.4



**Hình 3.8. Hạt PVA gel ban đầu (a), sau 5 tuần xử lý nước thải (b), có sự dính bám của VSV dưới kính hiển vi x40 (c), có sự dính bám của VSV dưới kính hiển vi x20 (d)**

### 3.3.3. Hiệu quả xử lý nước thải của hệ MBBR sử dụng hạt PVA gel

Hệ MBBR được khởi động trong vòng 1 tuần với 300 mL hạt PVA gel và 500 mL bùn hoạt tính, đạt nồng độ MLSS ban đầu là 4,45 gTSS/L. Hệ MBBR thực hiện việc xử lý nước thải theo từng mẻ nối tiếp. Mỗi mẻ xử lý thực hiện trong 4 giờ, thể tích làm việc là 3L và tỉ lệ trao đổi nước là 50%. Do vậy, thể tích nước thải được xử lý mỗi mẻ là 1.5 L, thời gian lưu nước (HRT) là 8h, và công suất xử lý của hệ sẽ là 4,5L/ngày.

Sau 1 tuần, tỉ lệ loại bỏ TSS, COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> lần lượt là 68%, 81%, và 76%. Ở thời điểm này, hiệu suất xử lý nước thải của hệ MBBR còn thấp, chưa ổn

định, đặc biệt là hàm lượng TSS đầu ra còn nhiều, nhưng quan sát thấy các hạt PVA gel đã bắt đầu ngả vàng, có dấu hiệu của sự dính bám và phát triển của vi sinh vật. Do vậy, nhóm nghiên cứu quyết định tách bùn ra khỏi hạt PVA gel bằng phương pháp lắng và lọc, để nghiên cứu hiệu quả xử lý của hệ MBBR chỉ với lớp giá thể di động PVA gel.



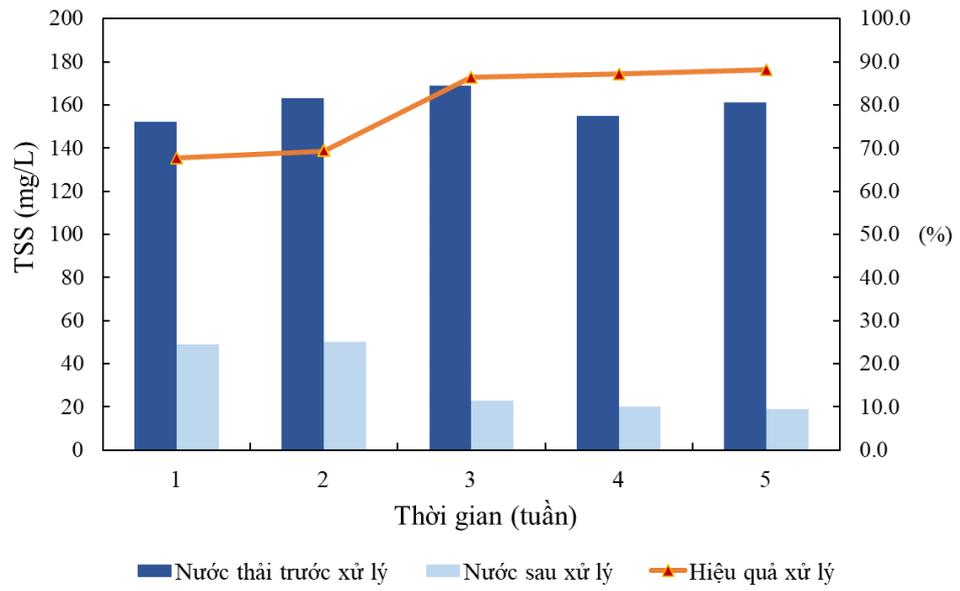
(a)



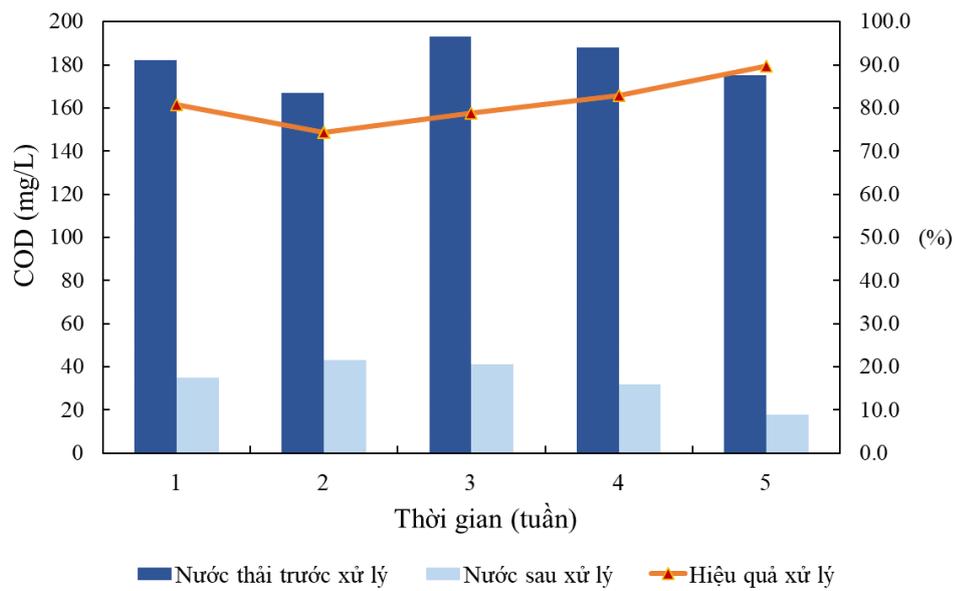
(b)

**Hình 3.9. Cột xử lý MBBR tuần 1 (a), tuần 2-5 (b)**

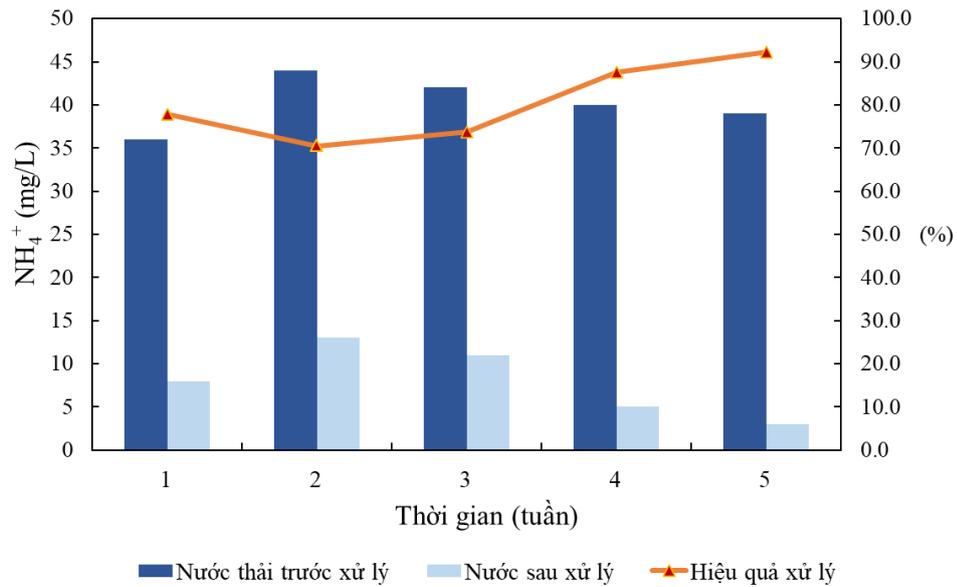
Trong 4 tuần tiếp theo, hệ MBBR thực hiện việc xử lý nước thải bằng hệ vi sinh dính bám trên lớp giá thể di động là các hạt PVA gel với thời gian của các pha và bề nổi tiếp không thay đổi. Lớp giá thể vi sinh cũng không tháo rớt, bổ sung, hay tuần hoàn nghĩa là thời gian lưu bùn (SRT) cùng lớp giá thể là 4 tuần.



(a)



(b)



(c)

**Hình 3.10. Hiệu quả xử lý nước thải TSS (a), COD (b),  $\text{NH}_4^+$  (c)**

Hiệu quả xử lý nước giảm đôi với chỉ tiêu COD và  $\text{NH}_4^+$  tương ứng 74% và 71% nhưng gần như không thay đổi với hiệu quả xử lý TSS (69%) trong tuần thứ 2. Đó là do việc loại bỏ phân bùn hoạt tính được dùng để khởi động hệ SBR đã làm giảm đột ngột lượng vi sinh vật xử lý nước thải. Trong 3 tuần vận hành tiếp theo, hiệu quả xử lý nước thải tăng dần theo đặc trưng riêng của từng thông số. Đối với thông số TSS, hiệu quả xử lý tăng nhanh trong tuần thứ 3 lên 86%, sau đó tăng đều lên 87% và 88% ở các tuần thứ 4 và thứ 5. Kết hợp với quan sát hình thái hạt, có thể giải thích rằng, đây là khoảng thời gian các hạt rắn trong nước thải xâm nhập nhanh vào mạng lưới lỗ rỗng của lớp hạt PVA gel, góp phần làm cho các hạt PVA gel nặng hơn và trở nên căng mọng. Đối với các thông số COD và  $\text{NH}_4^+$ , xu hướng tăng về hiệu quả xử lý COD tuyến tính hơn so với xu hướng tăng về hiệu quả xử lý  $\text{NH}_4^+$  vì các vi sinh vật xử lý amoni có tốc độ tăng trưởng chậm hơn các vi sinh vật dị dưỡng tiêu thụ chất hữu cơ. Do vậy, tốc độ xử lý COD tăng dần đều từ 74% ở tuần 2 lên 90% ở tuần 5. Hiệu quả xử lý  $\text{NH}_4^+$  tăng chậm ở tuần thứ 3 (74%), tăng nhanh ở tuần thứ 4 và đạt 92% ở tuần 5. Ở cuối tuần 5, giá trị nồng độ của các thông số chất lượng nước thải TSS, COD, và  $\text{NH}_4^+$  đều đạt cột A của QCVN 14:2008/BTNMT, lần lượt là 19 mg/L, 18 mg/L, và 3 mg/L.

Karmi và cộng sự [16] đã sử dụng hạt PVA gel của hãng Kuraray, Nhật Bản làm giá thể xử lý nước thải đô thị với hiệu quả loại bỏ TSS, COD, NH<sub>3</sub> tương đối cao, lần lượt là 92.3%, 91%, và 90.3%. Tuy nhiên, hệ xử lý của Karmi và cộng sự phức tạp hơn khi nối tiếp sau bể MBBR chứa giá thể PVA gel còn có thêm bể aerotank và bể lắng để thực hiện nhiệm vụ xử lý nước thải. Yibo Wang và cộng sự [39] cũng vận hành một hệ xử lý nước thải có cấu hình tương tự của Karmi và cộng sự [16] và đạt hiệu quả xử lý nước thải lần lượt là 88-94% TSS, 68-93% COD, 66-99% NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Giá trị nồng độ các thông số chất lượng nước thải trong nghiên cứu của Yang trước xử lý và sau xử lý khá tương đồng với chất lượng nước thải của nghiên cứu này. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý của Yang có độ dao động cao và có phần thấp hơn nghiên cứu này, có thể giải thích do thời gian lưu nước trong hệ của Wang là 2-3 giờ, thấp hơn thời gian lưu nước của chúng tôi là 8 giờ. Như vậy, cấu hình SBR với các thông số được thiết lập trong nghiên cứu này cho hiệu quả tương đương các hệ MBBR sử dụng PVA Kuraray nhưng tối ưu hơn về số lượng bể, tức là tiết kiệm được không gian và chi phí xây dựng hệ thống.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### Kết luận

Trong nghiên cứu này, các kết quả đạt được đã bám sát các nội dung thực hiện của đề tài nhằm thực hiện mục tiêu đề ra của đề tài, bao gồm

- Đã tổng quan sơ bộ được các phương pháp chế tạo PVA gel và các ứng dụng PVA gel trong xử lý nước thải

- Đã đề xuất được hai công thức chế tạo hạt giá thể sinh học không cố định bùn từ các liên kết PVA/H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (công thức 1) và PVA/NaNO<sub>3</sub> (công thức 2) đã được thử nghiệm. Kết quả cho thấy công thức 2 cho kết quả tốt hơn với các hạt giá thể màu trắng, hình tròn đều, kết cấu gel, dẻo, chắc.

- Đã thử nghiệm được các hạt PVA/NaNO<sub>3</sub> làm giá thể sinh khối di động MB (moving-bed) với tỉ lệ là 10% thể tích làm việc để đánh giá khả năng xử lý nước thải trong bể sinh học MBBR vận hành theo mẻ. Sau 5 tuần vận hành, các hạt PVA gel đã ngả vàng do sinh khối hiếu khí đã cư trú và phát triển, bề mặt căng mọng, đàn hồi tốt, không nứt vỡ, lắng tốt, với lượng sinh khối bám dính lên hạt là 0.4gTSS/g hạt, độ lớn thủy lực của hạt là 56 mm/s. Hiệu quả xử lý nước thải của hệ SBR sử dụng hoạt tính màng sinh học dính bám trên lớp giá thể di động PVA/NaNO<sub>3</sub> gel granules được đánh giá theo các chỉ tiêu TSS, COD, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> lần lượt là 88%, 90%, 92%.

### Kiến nghị

Các kết quả thử nghiệm của nghiên cứu này đã chứng minh tính khả thi trong việc phát triển công thức chế tạo giá thể sinh học trong xử lý nước thải từ vật liệu polymer PVA, có tiềm năng thay thế các loại giá thể phải nhập khẩu với giá thành cao hiện có trên thị trường. Với hình dạng tròn, khả năng lắng tốt, chịu được lực cắt thủy lực trong quá trình sục khí, các hạt giá thể PVA có thể dễ dàng áp dụng trong các hệ SBR có bể phản ứng dạng cột, vận hành theo mẻ nối tiếp, giúp tăng thời gian lưu trữ sinh khối đồng thời với giảm sản lượng bùn dư dẫn đến việc giảm TSS trong dòng ra gây mất sinh khối và giảm chất lượng nước sau xử lý.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tiếng Việt

- [1] Phan Thế Anh, Nguyễn Đình Lâm (2020), “Nghiên cứu ảnh hưởng của điều kiện tổng hợp đến sự hình thành vật liệu PVA hydrogel”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, 18(4.1), tr. 14-18.
- [2] Phan Thế Anh (2021), “Ứng dụng vật liệu PVA gel làm giá thể xử lý nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, 9/2021, tr. 42-43.
- [3] Lều Thọ Bách, Phạm Văn Định, Nguyễn Hoàng Hiệp (2014), “Cố định vi khuẩn kỵ khí thành dạng hạt bằng Polyvinyl Alcohol ứng dụng trong xử lý nước thải”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây Dựng*, 20(9), tr. 25-33.
- [4] Nguyễn Xuân Hoàn (2014), “Nghiên cứu xử lý nước thải bằng hệ bể EGSB sử dụng giá thể mang Polyvinyl Alcohol (PVA) trong xử lý nước thải sản xuất tinh bột mì”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm*, 03/2014, tr. 7-19.
- [5] Nguyễn Trường Quân, Vũ Ngọc Duy, Phạm Hoàng Giang, Lê Văn Chiêu, Trần Mạnh Hải (2022), “Đánh giá khả năng xử lý thành phần hữu cơ trong nước thải nhân tạo của hệ Air-lift sử dụng vật liệu mang PVA-gel”, *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, 38(2), tr. 103-110.
- [6] Lê Diệu Thư, Trần Vĩnh Hoàng (2021), “Khảo sát khả năng hấp phụ xanh metylen của vật liệu màng graphen oxit/polyvinyl alcohol”, *JST: Engineering and Technology for Sustainable Development*, 1(1), tr. 28-32.

### Tiếng Anh

- [7] Alessandro B., Maciej S.K., Tanner R.D., Jan A.O. (2019), Moving bed biofilm reactor technology in municipal wastewater treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 247(2019), pp. 849–866.
- [8] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation (2017), *Standard methods for*

*the examination of water and wastewater (SMEWW)*, 23<sup>th</sup> ed, Washington DC: APHA Press.

- [9] Ankur R., Ghazal S., Akansha B., Jasdeep S., Yuu U., Kazmi A.A. (2021), Optimization to maximize nitrogen removal and microbial diversity in PVA-gel based process for treatment of municipal wastewater, *Journal of Environmental Technology & Innovation*, 21(2021), 101314.
- [10] Do P.K., Lai M.Q., Wenjie Z., Daisuke H., Kenji F. (2011), Effect of temperature on low-strength wastewater treatment by UASB reactor using poly(vinyl alcohol)-gel carrier, *Bioresource Technology*, 102(2011), pp. 11147–11154.
- [11] Ghangrekar M.M., Asolekar S.R., Joshi S.G. (2005), Characteristics of sludge developed under different loading conditions during UASB reactor start-up and granulation, *Water Research*, 39(2005), pp. 1123–1133.
- [12] Ghazal S., Khalid M.G., Ankur R., Jasdeep S., Faizal B., Kazmi A.A. (2021), Reduced sludge production in a polyvinyl alcohol gel-based oxic-anoxic-oxic configured pilot-scale plant, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4(2021), 100136.
- [13] “Home | kuraray.” <https://www.kuraray.com/>
- [14] Hyokwan B., Minkyu C., Changsoo L., Yun-Chul C., Young J.Y., Seockheon L. (2015), Enrichment of ANAMMOX bacteria from conventional activated sludge entrapped in poly(vinyl alcohol)/sodium alginate gel, *Chemical Engineering Journal*, 281, pp. 531-540.
- [15] Jinxing W., Jidong L., Li S., Jianqing S., Meng W. (2021), Achieving reliable partial nitrification and anammox process using polyvinyl alcohol gel beads to treat low-strength ammonia wastewater, *Bioresource Technology*, 324(2021), 124669.
- [16] Khalid M.G., Jasdeep S., Nitin K.S., Muntjeer A., Vipin R., Kazmi A.A. (2016), Nitrogen and carbon removal efficiency of a polyvinyl alcohol gel based moving bed biofilm reactor system, *Water Science and Technology*, 73(7), pp. 1511-1519.

- [17] Kiyokazu I., Tomoo S., Kozo U., Masamitsu M. (1986), Immobilization of Enzyme into Poly(vinyl alcohol) Membrane, *Biotechnology and Bioengineering*, 28(November), pp. 1721-1726.
- [18] Kuo-Cheng C., Ying-Feng L. (1994), Immobilization of microorganisms with phosphorylated polyvinyl alcohol (PVA) gel, *Enzyme Microbial Technology*, 16(January), pp. 79-83.
- [19] Kuo-Cheng C., Shih-Chang L., Sheng-Chi C., Jer-Yiing H. (1998), Simultaneous carbon-nitrogen removal in wastewater using phosphorylated PVA-immobilized microorganisms, *Enzyme and Microbial Technology*, 23, pp. 311-320.
- [20] Kuo-Ying A.W., Keith D.W. (1992), Cell Immobilization Using PVA Crosslinked with Boric Acid, *Biotechnology and Bioengineering*, 39, pp. 447-449.
- [21] Lai M.Q., Tran T.L., Do P.K., Kenji F. (2010), High Ammonium Wastewater Treatment of Stirred Tank Anammox Reactor using Polyvinyl Alcohol/Alginate Gel as Biomass Carrier, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 46(2), pp. 109-117.
- [22] Lai M.Q., Do P.K., Daisuke H., Takao F., Kenji F. (2011), Reject water treatment by improvement of whole cell anammox entrapment using polyvinyl alcohol/alginate gel, *Biodegradation*, 22, pp. 1155-1167.
- [23] Maria B. (2024), Recent Advances in Poly(vinyl alcohol)-Based Hydrogels, *Polymer*, 2024(16), 2021.
- [24] Menghan W., Jianzhong B., Kan S., Wenwei T., Xueling Z., Cheng C., Zheng D., Jiayi Y. (2021), Poly(vinyl alcohol) Hydrogels: The Old and New Functional Materials, *International Journal of Polymer Science*, 2021, 2225426, pp. 1-16.
- [25] Nadeem A.K., Simranjee, S., Praveen C.R., Isam H.A. (2024), Exploring nutrient removal mechanisms in column-type SBR with simultaneous nitrification and denitrification, *Journal of Environmental Management*, 349(2024), 119485.
- [26] Nitin K.S., Jasdeep S., Aakansha B., Kazmi A.A. (2016), A pilot-scale study on PVA gel beads based integrated fixed film activated sludge

- (IFAS) plant for municipal wastewater treatment, *Water Science and Technology*, 73(1), pp. 113-123.
- [27] Nor A.M.Z., Mohd S.S., Ani I. (2011), Development and modification of PVA–alginate as a suitable immobilization matrix, *Process Biochemistry*, 46, pp. 2122-2129.
- [28] Osamu A., Hiromi T., Hironori N., Yoshiki S. (1987), Immobilization of Microorganisms with PVA Hardened by Iterative Freezing and Thawing, *Journal of Fermentation Technology*, 65(6), pp. 651-658.
- [29] Pham V.D., Leu T.B. (2014), Immobilized bacteria by using PVA (Polyvinyl alcohol) crosslinked with Sodium sulfate, *International Journal of Science and Engineering*, 7(1), pp. 41-47.
- [30] Santhana R.D., Gopalakrishnan K., Vickram A.S., Reeta R.S., Kumar P. (2022), Efficiency of various biofilm carriers and microbial interactions with substrate in moving bed-biofilm reactor for environmental wastewater treatment, *Bioresource Technology*, 359(2022), 127421.
- [31] Shabnam M., AdithyaJoseph A., GnanaPrakash D., Arivalagan P. (2023), A review on biofilm-based reactors for wastewater treatment: Recent advancements in biofilm carriers, kinetics, reactors, economics, and future perspectives, *Science of the Total Environment*, 892(2023), 164796.
- [32] Shauna R.S., Nikolaos A.P. (1992), Poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic, *Polymer*, 33(18), pp. 3932-3936.
- [33] Sho S., Minoru K. (1990), Immobilization of Yeast with Hollow PVA Gel Beads, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 70(4), pp. 232-234.
- [34] Siddhartha P., Sudipta S. (2017), Anaerobic treatment of wastewater using a two-stage packed-bed reactor containing polyvinyl alcohol gel beads as biofilm carrier, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp. 1575-1585.
- [35] Susumu H., Kenji F. (1987), Immobilization of Activated Sludge by PVA-Boric Acid Method, *Biotechnology and Bioengineering*, 30(July), pp. 52-59.
- [36] Tran T.H.H., Luong N.K., Liu Z., Takao F., Joseph D.R., Kenji F. (2006), Nitrogen Removal by Immobilized Anammox Sludge using PVA Gel as

- Biocarrier, *Japanese Journal of Water Treatment Biology*, 42(3), pp.139-149.
- [37] Wilderer P.A., McSwain B.S. (2004), The SBR and its biofilm application potentials, *Water Science and Technology*, 50(10), pp. 1-10.
- [38] Xiaoyi X., Chenpei L., Xiaolu Y., Bin W., Fangying J., Bibo H. (2017), Nitrogen removal and microbial diversity of activated sludge entrapped in modified poly(vinyl alcohol)-sodium alginate gel, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 125(2017), pp. 243-250
- [39] Yibo W., Yonghong L., Minquan F., Lina W. (2018), Study of the treatment of domestic sewage using PVA gel beads as a biomass carrier, *Journal of Water Reuse and Desalination*, 08(3), pp. 340-349.
- [40] Zhang W., Wang D., Koga Y., Yamamoto T., Zhang L., Furukawa K. (2008), PVA-gel beads enhance granule formation in a UASB reactor, *Bioresource Technology*, 99(2008), pp. 8400–8405.

Hà Nội, ngày 05 tháng 11 năm 2024

**BÁO CÁO VỀ VIỆC HOÀN THIỆN HỒ SƠ ĐÁNH GIÁ, NGHIỆM THU  
KẾT QUẢ ĐỀ TÀI KH&CN CẤP CƠ SỞ HỖ TRỢ KINH PHÍ NĂM 2024**

**I. Thông tin chung về đề tài**

- Tên đề tài: Nghiên cứu ứng dụng Polyvinyl Alcohol (PVA gel) làm giá thể xử lý nước thải sinh hoạt bằng hệ bể MBBR quy mô phòng thí nghiệm.
- Mã số: 13.01.24.K.06
- Chủ nhiệm đề tài: ThS. Nguyễn Xuân Lan
- Chủ tịch hội đồng: TS. Vũ Văn Doanh, Khoa Môi trường, Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội
- Thời gian đánh giá:
  - Bắt đầu: 09h00 ngày 04/11/2024
  - Kết thúc: 10h00 ngày 04/11/2024

**II. Nội dung đã thực hiện theo kết luận của hội đồng**

Căn cứ kết luận của Hội đồng tư vấn, đánh giá nghiệm thu, chủ nhiệm đề tài xin tiếp thu và sửa chữa đề tài theo các điểm sau:

TT	Yêu cầu của hội đồng	Sửa chữa hoặc bảo lưu	Số trang
1	Rà soát lỗi chính tả, chuyển một số từ tiếng Anh sang tiếng Việt	Rà soát	-
2	Rà soát từ viết tắt	Bảng Danh mục chữ viết tắt	i
3	Sửa thời gian thực hiện	Sửa chữa	24
4	Bổ sung thông tin về sản phẩm bài báo	Sửa chữa	-
5	Nêu lý do chọn địa điểm lấy bùn giống	Bổ sung	-
6	Bổ cục lại phần tổng quan, đưa phần giới thiệu về PVA lên đầu	Sửa chữa	-
7	Trình bày phần kết luận bám sát các nội dung của đề tài	Sửa chữa	51

1. Những nội dung đã bổ sung hoàn thiện:

- Rửa soát lỗi chính tả: phần ký tên trang bìa, trang 1, trang 46
- Sửa tên các tiêu đề theo tiếng Việt: 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4
- Đổi các chữ trong hình 3.10 từ tiếng Anh sang tiếng Việt
- Sửa thời gian thực hiện: từ tháng 1 đến tháng 11 năm 2024, trang 24
- Rửa soát từ viết tắt: đã bổ sung tại bảng Danh mục từ viết tắt

- Bổ sung lý do lựa chọn địa điểm lấy bùn giống: trang 39
- Bổ cục lại phần tổng quan: đưa phần giới thiệu về PVA lên trang 3 – trang 5.
- Trình bày lại phần kết luận theo nội dung các công việc, trang 51

2. Những vấn đề bổ sung mới:

- Bổ sung thông tin cụ thể về bài báo đã được chấp nhận đăng
- Hoàn thiện báo cáo tóm tắt phù hợp với những thay đổi trong báo cáo tổng hợp

3. Những vấn đề chưa hoàn thiện được (nêu rõ lý do): Không có

**III. Kiến nghị của chủ nhiệm đề tài (nếu có):** Không có

**CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI**

*(Họ, tên và chữ ký)*



Nguyễn Xuân Lan

**XÁC NHẬN CỦA CHỦ TỊCH HỘI ĐỒNG**

*(Họ, tên và chữ ký)*



Vũ Văn Doanh

Hà Nội, ngày 28 tháng 10 năm 2024

## GIẤY XÁC NHẬN BÀI BÁO

Đăng trên Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng

Tên bài báo: Improvement of biofilm activities in sequencing batch reactor via PVA granules addition

Tên tác giả: Nguyen Xuan Lan<sup>a</sup>, Dang Thi Thanh Huyen<sup>b\*</sup>, Pham Thi Thuy<sup>c</sup>, Nguyen Manh Khai<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Environment, Hanoi University of Natural Resources and Environment, 41A Phu Dien road, Nam Tu Liem district, Hanoi, Vietnam

<sup>b</sup> Faculty of Environmental Engineering, Hanoi University of Civil Engineering, 55 Giai Phong road, Hai Ba Trung district, Hanoi, Vietnam

<sup>c</sup> Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science, 334 Nguyen Trai street, Thanh Xuan district, Hanoi, Vietnam

\* Corresponding author

Bài báo được nhận ngày 04/10/2024, được phản biện chấp nhận đăng ngày 23/10/2024 và dự kiến đăng trên Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng số tiếng Anh, mã số p-ISSN 1859-2996 và e-ISSN 2734-9268, tập 18 số 4, xuất bản vào tháng 12/2024.

Quy trình gửi bài và xuất bản được thực hiện trực tuyến tại website:  
<https://stce.huce.edu.vn/index.php/en>

