

CHƯƠNG 5

NHU CẦU OXY SINH HÓA

5.1 GIỚI THIỆU CHUNG

Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) là lượng oxy cần thiết để vi sinh vật oxy hóa các chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học trong điều kiện hiếu khí. Khái niệm “có khả năng phân hủy” có nghĩa là chất hữu cơ có thể dùng làm thức ăn cho vi sinh vật.

BOD là một trong những chỉ tiêu được dùng để đánh giá mức độ gây ô nhiễm của các chất thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp và khả năng tự làm sạch của nguồn nước.

Chỉ tiêu BOD được xác định bằng cách đo đặc lượng oxy mà vi sinh vật tiêu thụ trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ. Các mẫu phải được bảo quản tránh tiếp xúc với không khí để ngăn cản oxy thông khí hòa tan vào nước khi hàm lượng oxy hòa tan trong mẫu giảm. Do hàm lượng oxy hòa tan bão hòa trong nước đạt khoảng 9 mg/L ở 20°C, những loại nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao phải được pha loãng thích hợp để bảo đảm lượng oxy hòa tan phải tồn tại trong suốt quá trình thí nghiệm. Phân tích BOD áp dụng quá trình sinh học nên phải khống chế điều kiện môi trường thích hợp cho sự sinh trưởng của các vi sinh vật. Các chất độc hại đối với vi sinh vật phải được loại khỏi dung dịch. Tất cả các thành phần dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của vi sinh vật như N, P và những nguyên tố vi lượng phải được bổ sung. Quá trình oxy hóa hoàn toàn các chất hữu cơ dưới tác dụng của vi sinh vật sẽ tạo thành CO₂ và H₂O. Do đó, vi sinh vật được bổ sung trong phân tích BOD được gọi là “seed”.

Phương trình phản ứng tổng quát có thể biểu diễn như sau:



Vận tốc phản ứng phân hủy chất hữu cơ trong thí nghiệm BOD phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ chất hữu cơ có trong mẫu phân tích. Để loại trừ ảnh hưởng của nhiệt độ, thí nghiệm được tiến hành ở 20°C. Theo lý thuyết, phản ứng có thể xem là hoàn toàn trong vòng 20 ngày, đây là khoảng thời gian khá dài. Kinh nghiệm cho thấy, tỷ lệ BOD₅/BOD_{tổng} cộng tương đối cao nên thời gian ủ 5 ngày là hợp lý. Tỷ lệ này cao hay thấp tùy thuộc vào đặc tính của “seed” và bản chất của chất hữu cơ. Nước thải sinh hoạt và nhiều loại nước thải công nghiệp có BOD₅ = 70 – 80% BOD_{tổng}. Thời gian ủ 5 ngày còn có tác dụng loại trừ ảnh hưởng của quá trình oxy hóa ammonia do Nitrosomonas và Nitrobacter gây ra.

5.2 BẢN CHẤT CỦA PHẢN ỨNG BOD

Những nghiên cứu động học cho thấy rằng phản ứng BOD là phản ứng bậc 1 có nghĩa là vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với lượng chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học. Tốc độ phản ứng được biểu diễn như sau:

$$-\frac{dC}{dt} = k' C \quad (5 - 2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = C$$

Trong đó, C đặc trưng cho nồng độ của chất hữu cơ có khả năng oxy hóa, t là thời gian và k' là hằng số tốc độ phản ứng. Như vậy, vận tốc phản ứng giảm khi nồng độ chất hữu cơ C giảm.

Trong phân tích BOD, L thường được dùng thay cho C:

$$-\frac{dL}{dt} = k' L \quad (5 - 3)$$

-dL/dt biểu diễn tốc độ phân hủy chất hữu cơ. Lấy tích phân hai vế Phương trình (5 - 3) ta có:

$$-\frac{L_t}{L} = e^{-k't} = 10^{-kt} \quad (5 - 4)$$

Trong đó, k = k'/2,303, công thức này biểu diễn lượng chất hữu cơ còn lại sau khoảng thời gian t bất kỳ.

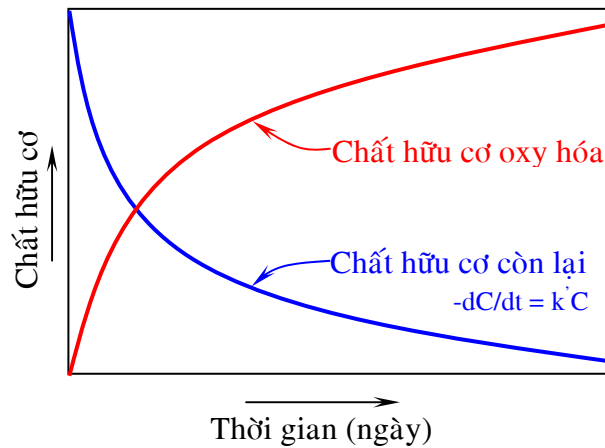
Nếu gọi y là BOD tại thời điểm t và L là lượng BOD tổng hoặc BOD cực đại:

$$y = L (1 - 10^{-kt})$$

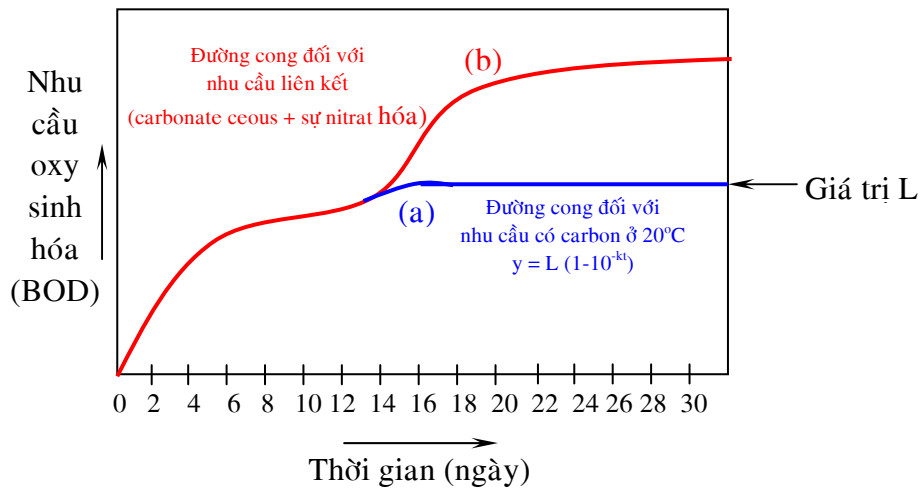
Giá trị k phải được xác định bằng thực nghiệm.

Vì phản ứng phân hủy chất hữu cơ BOD là phản ứng bậc 1, đồ thị biểu diễn lượng chất hữu cơ còn lại theo thời gian có dạng parabol tương tự đường cong phân rã của một nguyên tố phóng xạ. Do đó, đồ thị mô tả lượng chất hữu cơ bị oxy hóa theo thời gian sẽ là đường parabol đối xứng (Hình 5.1).

Vì lượng oxy được dùng tỷ lệ thuận với lượng chất hữu cơ bị oxy hóa, đồ thị biểu diễn lượng oxy sử dụng theo thời gian cũng có dạng parabol như đường mô tả lượng chất hữu cơ bị oxy hóa ở Hình 5.1. Hình 5.2 biểu diễn đường cong BOD hay oxy tiêu thụ theo thời gian.



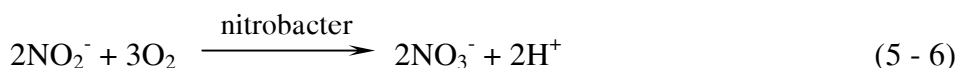
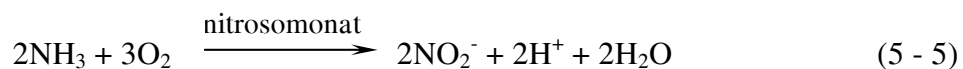
Hình 5.1 Chất hữu cơ bị oxy hoá



Hình 5.2 Đường cong BOD

- (a) Đường cong chuẩn đối với quá trình oxy hóa chất hữu cơ.
(b) Ảnh hưởng của sự nitrat hóa.

Trong một số trường hợp cần dùng “seed” trong phân tích BOD. “Seed” có thể chứa vi khuẩn nitrat hóa có khả năng oxy hóa chất không chứa carbon có năng lượng. Vi khuẩn nitrat hóa thường tồn tại với lượng tương đối nhỏ trong nước thải sinh hoạt chưa xử lý và điều may mắn là tốc độ tái sinh của chúng ở 20°C của chúng không quá lớn để dùng một lượng đáng kể oxy trong vòng 8 – 10 ngày đầu trong thí nghiệm BOD. Khi các sinh vật này phát triển, chúng oxy hóa nitơ ở dạng ammonia thành các acid HNO₂ và acid HNO₃ gây sai số đáng kể cho thí nghiệm BOD.



Không thể dùng chỉ tiêu BOD để xác định lượng nitơ có trong mẫu vì nitơ được thêm vào nước pha loãng để cung cấp chất dinh dưỡng cần thiết cho vi sinh vật nên sẽ dẫn đến sai số cho kết quả thí nghiệm.

Để loại trừ ảnh hưởng do quá trình nitrat hóa gây ra, thời gian ủ trong thí nghiệm BOD được qui định là 5 ngày.

Đối với nước thải có chứa nhiều nitrat như nước thải sau xử lý sinh học, ảnh hưởng của vi khuẩn nitrat hóa được ngăn chặn bằng những tác nhân ức chế như methylene blue hoặc allylthourea (ATU). Mức độ nitrat hóa cũng có thể được làm giảm đáng kể nhờ quá trình khử trùng bằng clo.

Mẫu nước sông và cửa sông thường chứa lượng đáng kể vi sinh vật nitrat hóa. Hơn nữa, sự phát triển của tảo cũng gây ra sai số cho giá trị BOD.

5.3 PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH BOD

Chỉ tiêu BOD được xác định bằng cách phân tích hàm lượng oxy hòa tan. Thường mẫu phân tích có hàm lượng chất hữu cơ cao nên cần phải pha loãng. Tuy nhiên, khi hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu thấp, có thể tiến hành phân tích trực tiếp, không phải pha loãng mẫu.

Phương pháp trực tiếp

Với mẫu có BOD₅ không vượt quá 7 mg/L, không pha loãng, chỉ cần sục khí để đạt oxy bão hòa thích hợp lúc bắt đầu thí nghiệm. Trường hợp này thường thấy đối với nước sông.

Hai hoặc nhiều chai BOD đựng đầy mẫu. Một chai được dùng để phân tích ngay hàm lượng oxy hòa tan (DO₀) và những chai còn được ủ 5 ngày ở 20⁰C. Sau 5 ngày, xác định hàm lượng oxy hòa tan còn lại (DO₅). $BOD_5 = DO_0 - DO_5$.

Phương pháp trực tiếp xác định BOD không biến đổi mẫu, do đó cho kết quả ở điều kiện gần như tương tự với môi trường tự nhiên.

Phương pháp pha loãng

Phương pháp pha loãng để xác định BOD dựa trên cơ sở tốc độ phân hủy sinh hóa chất hữu cơ tỷ lệ thuận với lượng chất hữu cơ chưa bị oxy hóa tồn tại ở một thời điểm nào đó.

Trong thí nghiệm phân tích chỉ tiêu BOD cần (1) tránh các chất độc hại đối với vi sinh vật, (2) pH và điều kiện thẩm thấu phải thích hợp, (3) chất dinh dưỡng, (4) nhiệt độ tiêu chuẩn và (5) seed.

Nhiều nước thải công nghiệp có BOD₅ rất cao nên phải pha loãng nhiều lần do khả năng hòa tan giới hạn oxy trong nước. Nước thải sinh hoạt chứa nhiều chất dinh dưỡng

như N và P, trong khi đó nhiều chất thải công nghiệp thiếu một hoặc đôi khi cả hai nguyên tố này. Do đó, việc sử dụng nước pha loãng là cần thiết.

Nước pha loãng

Nhiều loại nước được thử dùng làm nước pha loãng trong thí nghiệm BOD. Nước thiên nhiên có thể chứa tảo và vi khuẩn nitrat hóa, hàm lượng khoáng thay đổi,... nên không thích hợp. Nước máy cũng chịu hầu hết những hạn chế của các dạng nước bề mặt thêm vào đó là tính khử của phần clo còn lại. Kinh nghiệm cho thấy dùng nước pha loãng tổng hợp điều chế từ nước cất hoặc nước đã khử khoáng là tốt nhất.

pH của nước pha loãng có thể thay đổi từ 6,5 đến 8,5 không gây ảnh hưởng đến hoạt động của vi khuẩn saprophytic. Thường đệm dung dịch bằng hỗn hợp phosphate ở pH 7,0. Dung dịch đệm dùng để duy trì pH thích hợp.

Điều kiện thẩm thấu thích hợp được duy trì bằng K_3PO_4 và Na_3PO_4 . Các muối K, Na, Ca và Mg thêm vào để tạo khả năng đệm và thẩm thấu thích hợp cũng góp phần cung cấp cần thiết cho sự sinh trưởng và trao đổi chất của vi sinh vật. $FeCl_3$, $MgSO_4$ và NH_4Cl cung cấp Fe, S và N. Dung dịch đệm phosphate nhằm cung cấp P. Trong trường hợp nhu cầu oxy có chứa nitơ phải được đo, cần phải loại nitơ.

Nước pha loãng chứa tất cả những chất chủ yếu để xác định BOD trừ vi sinh vật cần thiết. Nhiều chất đã được dùng làm "seed". Kinh nghiệm cho thấy rằng nước thải sinh hoạt, đặc biệt là nước từ hệ thống cống chung là thích hợp, thường dùng 2 mL nước thải cho một lít nước pha loãng. Một số loại nước sông cũng thỏa yêu cầu, nhưng phải cẩn thận tránh dùng nước có chứa nitơ phải được đo, cần phải loại nitơ.

Trong trường hợp phải cung cấp seed, nước pha loãng cần phải được hòa trộn với seed và các chất dinh dưỡng trước khi thí nghiệm để bảo đảm tính đồng nhất của nước pha loãng sử dụng.

Cuối cùng, nước pha loãng phải được súc khí đến khi đạt bão hòa oxy trước khi sử dụng.

Sự pha loãng nước thải

Người phân tích tự quyết định mức độ pha loãng mẫu, thông thường nên pha loãng ở 3 tỷ lệ khác nhau. Khi nồng độ của mẫu trong khoảng được biết, chỉ cần pha loãng ở 2 tỷ lệ khác nhau là đủ. Đối với mẫu không biết trước nồng độ, trong nhiều trường hợp cần phải pha loãng ở 4 tỷ lệ khác nhau. Mẫu phân tích phải đảm bảo có ít nhất 0,5 mg/L oxy hòa tan ở thời điểm cuối của giai đoạn ủ. Bảng 5.1 biểu diễn tỷ lệ pha loãng cần thiết tính theo % hoặc lấy trực tiếp vào chai BOD (dung tích 300 mL) bằng pipet.

Bảng 5.1 Tỷ lệ pha loãng mẫu dựa trên nồng độ BOD dự đoán

% hỗn hợp		Dùng pipet lấy mẫu vào chai BOD 300 mL	
% hỗn hợp	Khoảng BOD	mL	Khoảng BOD
0,01	20.000 – 70.000	0,02	30.000 – 105.000
0,02	10.000 – 35.000	0,05	12.000 – 42.000
0,05	4.000 – 14.000	0,10	6.000 – 21.000
0,1	2.000 – 7.000	0,20	3.000 – 10.500
0,2	1.000 – 3.500	0,50	1.200 – 4.200
0,5	400 – 1.400	1,0	600 – 2.100
1,0	200 – 700	2,0	300 – 420
2,0	100 – 350	5,0	60 – 210
5,0	40 – 140	10,0	30 – 105
10,0	20 – 70	20,0	12 – 42
20,0	10 – 35	50,0	6 – 21
50,0	4 – 14	100	0 – 7
100	0 - 4	300	

Trong quá trình ủ phải niêm miệng chai BOD bằng một màng khí để ngăn không khí hòa tan vào chai. Chai BOD phải được rửa sạch dung dịch acid chromic hoặc nước tẩy rửa. Nếu dùng nước tẩy rửa, chai phải được rửa lại bằng nước nóng để diệt vi khuẩn nitrat hóa. Sau đó rửa lại thật kỹ bằng nước máy và tráng lần cuối bằng nước cất hoặc nước đã khử khoáng.

Oxy hòa tan ban đầu

Với những mẫu có BOD < 200 mg/L, lượng mẫu > 1,0%, kết quả phân tích sẽ sai số đáng kể nếu oxy hòa tan của mẫu khác với oxy hòa tan của nước pha loãng và không thể hiệu chỉnh được. Nếu tỷ lệ pha loãng < 20%, mẫu được ổn định nhiệt độ ở 20°C, sục khí đến bão hòa, khi đó xem như mẫu có cùng nồng độ oxy hòa tan với nước pha loãng. Do đó, không cần phải xác định nồng độ oxy hòa tan của mẫu. Nếu tỷ lệ pha loãng > 20%, cần phải xác định nồng độ oxy hòa tan của mẫu.

Trong phân tích BOD, độ giảm nồng độ oxy hòa tan sau 5 ngày ủ phải hơn 2 mg/L và nồng độ oxy hòa tan còn lại phải lớn hơn 0,5 mg/L, sai số thí nghiệm khoảng ± 5%.

5.4 VẬN TỐC CỦA QUÁ TRÌNH OXY HÓA SINH HÓA

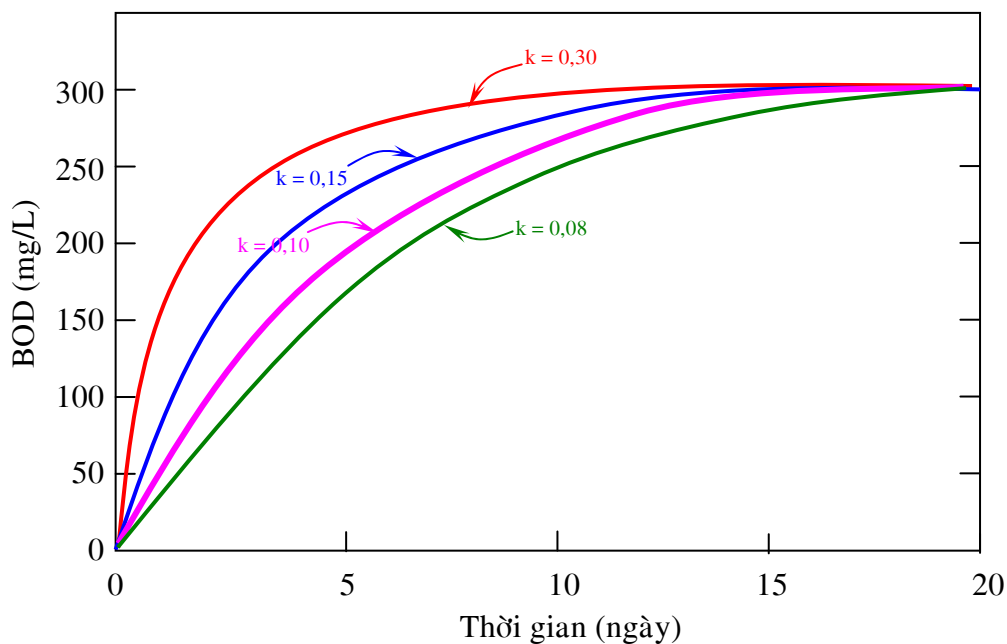
Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy chất hữu cơ BOD được xem là $k = 0,10/\text{ngày}$ ở 20°C. Giá trị này có được từ nhiều nghiên cứu về nước sông bị ô nhiễm và nước thải sinh hoạt ở Mỹ và Anh. Kết quả thí nghiệm đối với nước thải công nghiệp sử dụng nước pha loãng tổng hợp cho thấy $k > 0,10/\text{ngày}$ và giá trị k của các loại nước thải khác nhau. Giá trị k của nước thải sinh hoạt thay đổi đáng kể mỗi ngày và giá trị trung bình là 0,17/ngày, khác với giá trị 0,10/ngày như đã xác định trước đây. Các giá trị k của nước thải đã qua xử lý sinh học sẽ thấp hơn nước thải chưa xử lý. Yếu tố khác ảnh hưởng đến kết quả đo đạc BOD là nhiệt độ. Biến thiên BOD theo thời gian được biểu diễn ở Bảng 5.2.

Bảng 5.2 Ý nghĩa quan trọng của hằng số tốc độ phản ứng k đối với BOD

Thời gian (ngày)	% BOD tổng sử dụng				
	k = 0,05	k = 0,10	k = 0,15	k = 0,20	k = 0,25
1	10,9	20,6	29,2	36,9	43,8
2	20,6	37	50	60	68
3	29	50	64	75	82
4	37	60	75	84	90
5	44	68	82	90	94
6	50	75	87	94	97
7	55	80	91	96	98
10	68	90	97	99	99
20	90	99	99	99	99

Bảng 5.2 cho thấy phản ứng BOD thay đổi rất lớn tùy thuộc vào tốc độ phản ứng. Các giá trị BOD₅ bằng khoảng 68% BOD tổng k = 0,1/ngày và bằng 94% khi k = 0,25%/ngày.

Ý nghĩa quan trọng của k trong việc xác định hướng phát triển phản ứng BOD được minh họa ở Hình 5.3. Đối với một chất thải có giá trị L cho trước, giá trị BOD₅ sẽ thay đổi đáng kể trong vòng 15 ngày. Trước đây, thường biểu diễn BOD₅ ngày theo L bằng cách cho k = 0,10/ngày. Hình 5.4 cho thấy giá trị L của một mẫu với BOD₅ = 200 thay đổi theo giá trị k.

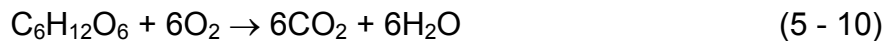


Hình 5.3 Ảnh hưởng của hằng số tốc độ đối với BOD (ở một giá trị L cho trước).

Tốc độ phản ứng thay đổi theo (1) bản chất của chất hữu cơ và (2) khả năng các sinh vật hiện có sử dụng chất hữu cơ.

5.5 SỰ KHÁC NHAU GIỮA CÁC GIÁ TRỊ L VÀ NHỮNG GIÁ TRỊ NHU CẦU OXY THEO LÝ THUYẾT

Trước đây, giá trị BOD tổng cộng hay L của các chất hữu cơ được xem bằng nhu cầu oxy theo lý thuyết khi được tính từ Phương trình hóa học tương ứng (xem Phương trình 5.10). Ví dụ, sự oxy hóa glucose thành CO₂ và nước cần 192 gO₂/mol hoặc 1,065 mL O₂/mol glucose.



BOD của dung dịch glucose có nồng độ 300 mg/L theo lý thuyết là 320 mg/L. Thực tế, BOD₂₀ dao động từ 250 đến 285. Như vậy, không phải tất cả glucose được chuyển thành CO₂ và H₂O.

Để vi sinh vật oxy hóa chất hữu cơ, chất hữu cơ phải là thức ăn cần thiết cho sự sinh trưởng và phát triển của vi sinh vật. Như vậy, một phần chất hữu cơ được chuyển vào mô tế bào và di trì không bị oxy hóa cho đến khi vi sinh vật sử dụng các chất hữu cơ này trong quá trình hô hấp nội bào. Khi vi sinh vật chết chúng trở thành thức ăn cho vi sinh vật khác và biến thành carbonic và nước. Vi sinh vật sống cũng như chết, dùng làm thức ăn cho những sinh vật cao cấp hơn chẳng hạn nguyên sinh động vật. Lượng chất hữu cơ còn lại không bị phân hủy sinh học là bùn.

5.6 SỰ KHÁC NHAU GIỮA TỐC ĐỘ QUAN SÁT ĐƯỢC VÀ TỐC ĐỘ BẬC I

Khảo sát giá trị BOD của các chất hữu cơ hòa tan với giả thiết phản ứng “bậc 1”. Trong nhiều trường hợp, biến thiên BOD xảy ra theo hai pha tương tự như Hình 5.2. Tuy nhiên, pha thứ hai không phải do sự nitrat hóa mà do tác dụng bậc 2 của protozoa: trong một hoặc hai ngày đầu của giai đoạn ủ, chất hữu cơ hòa tan bị tiêu thụ nhanh, khoảng 30% đến 50% bị oxy hóa và phần còn lại được chuyển vào tế bào vi sinh vật. Khi sự chuyển hóa này được hoàn thành, tốc độ oxy hóa giảm do quá trình hô hấp nội bào của vi sinh vật. Một hoặc hai ngày sau tốc độ oxy hóa tăng lên bậc hai do sự tăng mật độ protozoa – dùng vi sinh vật làm thức ăn. Như vậy, protozoa cũng đóng vai trò rất quan trọng trong thí nghiệm BOD.

5.7 ỨNG DỤNG CỦA SỐ LIỆU BOD

Số liệu BOD được dùng rộng rãi trong thực tế kỹ thuật môi trường. BOD là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá tính chất nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp. BOD là chỉ tiêu duy nhất để xác định lượng chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học. BOD còn là chỉ tiêu đánh giá làm tự sạch các nguồn nhận và là tiêu chuẩn để kiểm tra chất lượng của các dòng thải vào nguồn nước này. BOD là cơ sở để chọn phương pháp xử lý và xác định kích thước của những thiết bị và để đánh giá hiệu quả của từng đơn vị trong hệ thống xử lý.