



## ASSESSMENT OF MICROPOLLUTANTS REMOVAL EFFICIENCY BY AN INTEGRATED MBR-RO PROCESS FOR WASTEWATER AND REUSE

Vu Thi Thu Nga<sup>1\*</sup>, Cao Quang Khai<sup>1</sup>, Christelle GuiGui<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Transport and Communications, No 3 Cau Giay Street, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>TBI, INSA/CNRS 5504 UMR INSA/INRA 792, 135 Rangueil, 31077 Toulouse, France

### ARTICLE INFO

TYPE: Research Article

Received: 12/09/2024

Revised: 24/10/2024

Accepted: 12/11/2024

Published online: 15/12/2024

<https://doi.org/10.47869/tcsj.75.9.4>

\* *Corresponding author*

Email: vtnga@utc.edu.vn; Tel: +84983344842

**Abstract.** The membrane bioreactor (MBR) process can produce consistently high quality of effluent from municipal wastewater, it is not always possible to use this water directly as irrigation and process water if especially the micropollutants in water is high. Therefore, additional treatment, such as reverse osmosis (RO), should be followed to produce excellent quality water by removing micropollutants. This study focuses on the application of a combined MBR-RO process for removal of various pollutants, especially micropollutants, in urban wastewater. Three pharmaceutical micropollutants, including carbamazepine, diclofenac and ketoprofen, were selected to examine the removal capacity of the MBR and the integrated MBR-RO process. The results show that ketoprofen was easily removed by the biological treatment in the MBR (> 80%); meanwhile, the removal rate of carbamazepine could be negative (-7%), indicating that the concentration in the MBR permeate was higher than the influent concentration. The removal efficiency of diclofenac was low, at about 16%, in the MBR. However, the integrated membrane systems, MBR-RO, achieve higher removal rates of above 92% for all three micropollutants. Notably, good denitrification efficiency of the RO membrane was observed, > 86%, demonstrating that the reverse osmosis membrane might be used as tertiary treatment after a membrane bioreactor to achieve higher water quality recovery.

**Keywords:** membrane bioreactor MBR, reverse osmosis RO, integrated MBR-RO, domestic wastewater, micropollutants.

@ 2024 University of Transport and Communications



# ĐÁNH GIÁ HIỆU SUẤT XỬ LÝ MỘT SỐ CHẤT Ô NHIỄM SIÊU VI BỞI SỰ KẾT HỢP CÔNG NGHỆ MBR- RO TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI VÀ NƯỚC TÁI SỬ DỤNG

Vũ Thị Thu Nga<sup>1\*</sup>, Cao Quang Khải<sup>1</sup>, Christelle GuiGui<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Giao thông vận tải, Số 3 Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>TBI, INSA/CNRS 5504 UMR INSA/INRA 792, 135 Rangueil, 31077 Toulouse, Pháp

## THÔNG TIN BÀI BÁO

CHUYÊN MỤC: Công trình khoa học

Ngày nhận bài: 12/09/2024

Ngày nhận bài sửa: 24/10/2024

Ngày chấp nhận đăng: 12/11/2024

Ngày xuất bản Online: 15/12/2024

<https://doi.org/10.47869/tcsj.75.9.4>

\* Tác giả liên hệ

Email: vtnga@utc.edu.vn; Tel: 0983344842

**Tóm tắt.** Công nghệ màng MBR được ứng dụng để xử lý nước thải đô thị với hiệu suất cao, tuy nhiên nguồn nước này không thể sử dụng trực tiếp để tưới tiêu và trong các quá trình sản xuất nếu nồng độ chất ô nhiễm siêu vi trong dòng thấm của MBR cao. Vì vậy, sự kết hợp lọc thẩm thấu ngược (RO) sau MBR cần được thực hiện nhằm loại bỏ các chất ô nhiễm siêu vi, và thu hồi chất lượng nước tốt hơn. Nghiên cứu này tập chung vào ứng dụng kết hợp công nghệ màng MBR và lọc RO trong việc loại bỏ một số chất ô nhiễm điển hình, đặc biệt là chất ô nhiễm siêu vi có trong nước thải đô thị. Ba chất ô nhiễm được phẩm là carbamazepine, diclofenac và ketoprofen được lựa chọn để đánh giá hiệu suất xử lý của công nghệ MBR và sự kết hợp MBR-RO. Kết quả nghiên cứu đã chứng minh khả năng phân hủy sinh học của ketoprofen trong MBR đạt trên 80%; trong khi đó hiệu suất loại bỏ carbamazepine (-7%) và diclofenac (16%) bởi MBR rất thấp. Tuy nhiên, sự kết hợp MBR-RO đã thu được hiệu suất trên 92% đối với cả ba chất ô nhiễm này. Đặc biệt, hiệu suất khử nitrat bởi màng lọc thẩm thấu ngược RO (> 86%), đã xác nhận sự cần thiết của RO như một công nghệ xử lý sau MBR để thu hồi chất lượng nước cao hơn.

**Từ khóa:** màng sinh học MBR, lọc thẩm thấu ngược RO, kết hợp MBR-RO, nước thải đô thị, chất ô nhiễm siêu vi.

@ 2024 Trường Đại học Giao thông vận tải

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lọc màng là quá trình tách pha rắn trong nước qua lớp màng nhờ áp suất thẩm thấu qua màng. Công nghệ lọc màng đã được ứng dụng rộng rãi trên Thế giới từ đầu thế kỷ 20 để tách các chất ô nhiễm trong nước cấp và nước thải cho đến các nhà máy ngọt hoá nước biển công suất lớn. Công nghệ lọc màng có ý nghĩa rất lớn trong việc cung cấp nước, xử lý ô nhiễm môi trường và phát triển nguồn nước mới.

Để khắc phục tình trạng thiếu nước đang trở thành thách thức ngày càng tăng trên toàn Thế giới, nước thải phải được coi là nguồn tài nguyên nước đầy hứa hẹn thay vì chỉ là chất thải. Bên cạnh đó, một số đô thị và ngành công nghiệp đang phải đối mặt với tình trạng nồng độ muối và các chất ô nhiễm siêu vi (micropollutants) cao trong nước thải. Các quy trình màng tiên tiến như quy trình MF (vi lọc), UF (siêu lọc), NF (lọc nano), RO (lọc thẩm thấu ngược) và bể phản ứng sinh học màng MBR được sử dụng để xử lý nước thải đô thị và công nghiệp. Mặc dù quy trình MBR dường như là giải pháp tối ưu cung cấp chất lượng nước tốt nhưng không phải lúc nào cũng có thể tái sử dụng nguồn nước này trực tiếp để tưới tiêu hay cho các mục đích sử dụng khác nếu trong thành phần dòng thấm MBR có nồng độ muối và các chất ô nhiễm siêu vi vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Vì vậy, xử lý bậc cao sau MBR để loại bỏ các hợp chất còn lại trong dòng thấm MBR sẽ là cần thiết.

Trong những năm gần đây, một số tác giả đã chứng minh rằng, các quy trình màng điều khiển bằng áp suất như lọc nano (NF) hoặc thẩm thấu ngược (RO) thường được lựa chọn để tái sử dụng nước thải được xử lý bằng MBR, cho hiệu suất tuyệt vời đối với việc loại bỏ muối và các chất ô nhiễm hữu cơ. Trong nghiên cứu của Zahraa và Gzar năm 2019 [1] đã báo cáo rằng, sự tích hợp công nghệ MBR-RO để xử lý nước thải và nước tái sử dụng ngành dệt nhuộm cũng cho hiệu suất rất cao, 88,34%, 83,7% và 97,9%, tại thời gian lưu thủy lực HRT là 2,5 ngày, đối với COD, độ màu và độ dẫn điện, tương ứng. Bên cạnh đó, Falizi và các cộng sự [2] và G.Sert và các cộng sự [3] đã chỉ ra rằng, hiệu suất loại bỏ các anion rất cao, đều trên 97%. Các anion được loại bỏ nhiều có thể là do sự hiện diện của điện tích âm trên bề mặt màng. Sự loại bỏ anion gây ra sự loại bỏ các cation tương ứng của chúng do yêu cầu về độ âm điện của dung dịch. Báo cáo của Aziz. M và Kasongo. G [4] cũng chứng minh hiệu suất xử lý các chất ô nhiễm cao trên 90% đối với COD, ammonia, anion  $PO_4^{3-}$  (tính theo P) và  $NO_3^-$  (tính theo N) khi kết hợp công nghệ MBR-RO để xử lý nước thải đô thị. Nghiên cứu trước đây của A. Plevri và cộng sự [5] đã chỉ ra rằng việc áp dụng công nghệ MBR-RO đã thu được hiệu suất loại bỏ trên 90% đối với một số kim loại nặng như Al, Fe, Ni, As, Mo, Zn, Mn và loại bỏ gần như hoàn toàn đối với Co, Se.

Đặc biệt, áp dụng công nghệ lọc nano (NF) hay thẩm thấu ngược (RO) là bước xử lý bậc cao tiếp theo sau MBR có thể cho hiệu suất tuyệt vời đối với các chất ô nhiễm siêu vi, ví dụ 99,4% ÷ 99,8% đối với ibuprofen, 87,5% ÷ 97,0% đối với diclofenac, 99,6% ÷ 99,9% đối với acetaminophen và 84,8% ÷ 99,0% đối với carbamazepine [6]. Mujahid Aziz và Tunde Ojumu [7] đã chứng minh khả năng giữ lại  $17\beta$ -estradiol và testosterone trên 90% bởi màng MBR-RO trong xử lý nước thải đô thị. Nghiên cứu gần đây của Wang và các cộng sự [8] đã báo cáo rằng, khi kết hợp công nghệ MBR-RO/NF, hiệu suất loại bỏ của 27 chất ô nhiễm siêu vi (bao gồm chất ô nhiễm dược phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân) đều đạt trên 95%, trong khi đó màng MBR có hiệu suất khá thấp đối với hầu hết các chất ô nhiễm, ví dụ carbamazepine (41%), metoprolol (47%), norfloxacin (51,8%). Bên cạnh đó, Racar và cộng sự [9] đã chứng minh rằng chất lượng dòng thấm MBR (xử lý nước thải đô thị) chỉ đáp ứng các yêu cầu về chất lượng lý hoá và vi sinh phục vụ cho tưới tiêu sau khi kết hợp xử lý bậc cao bằng công nghệ lọc NF/RO. Màng MBR đã loại bỏ hiệu quả đối với một số chất ô nhiễm siêu vi như methiocarb (> 99,9%),

tri-allate (> 99,9%), clothianidin (88%) và clarithromycin (71,9% ÷ 74,2%), trong khi hiệu suất loại bỏ thấp và thậm chí là âm đã được quan sát thấy đối với diclofenac (15%), clothianidin (-14%) và imidacloprid (-18%). Khi kết hợp MBR với lọc nano (NF 90)/lọc thẩm thấu ngược RO đã loại bỏ hoàn toàn các chất ô nhiễm siêu vi trong nghiên cứu của họ.

Do đó, mục tiêu chính của bài báo này là đánh giá hiệu suất loại bỏ một số chất ô nhiễm siêu vi được lựa chọn có trong nước thải đô thị bằng cách sử dụng hệ thống màng tích hợp MBR-RO. Khả năng khử nitơ bởi màng MBR và màng lọc thẩm thấu ngược RO cũng được thảo luận trong nghiên cứu này. Phương pháp phân tích HPLC-SEC-fluorescence được sử dụng để đánh giá khả năng tắc màng trong MBR.

## 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Mô hình thí nghiệm MBR-RO

Mô hình thí nghiệm MBR-RO được thực hiện tại phòng thí nghiệm TBI thuộc Viện Khoa học ứng dụng Quốc gia Toulouse, Pháp để xử lý nước thải đô thị (sau giai đoạn tiền xử lý), trong 30 ngày liên tục (Hình 1). Thành phần và nồng độ của các chất ô nhiễm trong nước thải đô thị được trình bày trong Bảng 1. Bể sinh học màng MBR được thiết kế bao gồm 1 bể aerotank (bể hiếu khí) (12,6 L) và 1 bể anoxic (bể thiếu khí) (5,4 L) với module màng tấm phẳng vi lọc MF (microfiltration) đặt chìm trong bể aerotank. Diện tích bề mặt màng vi lọc là 0,1 m<sup>2</sup>, kích thước lỗ màng 0,2 μm. Một máy khuấy chìm được đặt ngập trong bể anoxic để đảm bảo sự hoà trộn hoàn toàn giữa nước thải và bùn hoạt tính. Hệ thống cấp khí được sử dụng trong bể aerotank bao gồm hệ thống cấp khí thô có lưu lượng 1,5 L/phút, nhằm giảm tắc màng MBR; hệ thống cấp khí tinh cũng được sử dụng nhằm đảm bảo nồng độ oxy hoà tan DO = 2 ÷ 3 mg/L. Dòng tuần hoàn hỗn hợp nước thải và bùn hoạt tính từ bể hiếu khí về bể thiếu khí được ổn định tại 4 L/h. Hiệu suất lọc qua màng ổn định tại 15 LMH, với chu kỳ hoạt động 8 phút và nghỉ 4 phút của màng lọc. Thời gian lưu bùn SRT được kiểm soát 30 ngày. Nồng độ MLSS trong bể phản ứng duy trì trong khoảng 8 g/L.

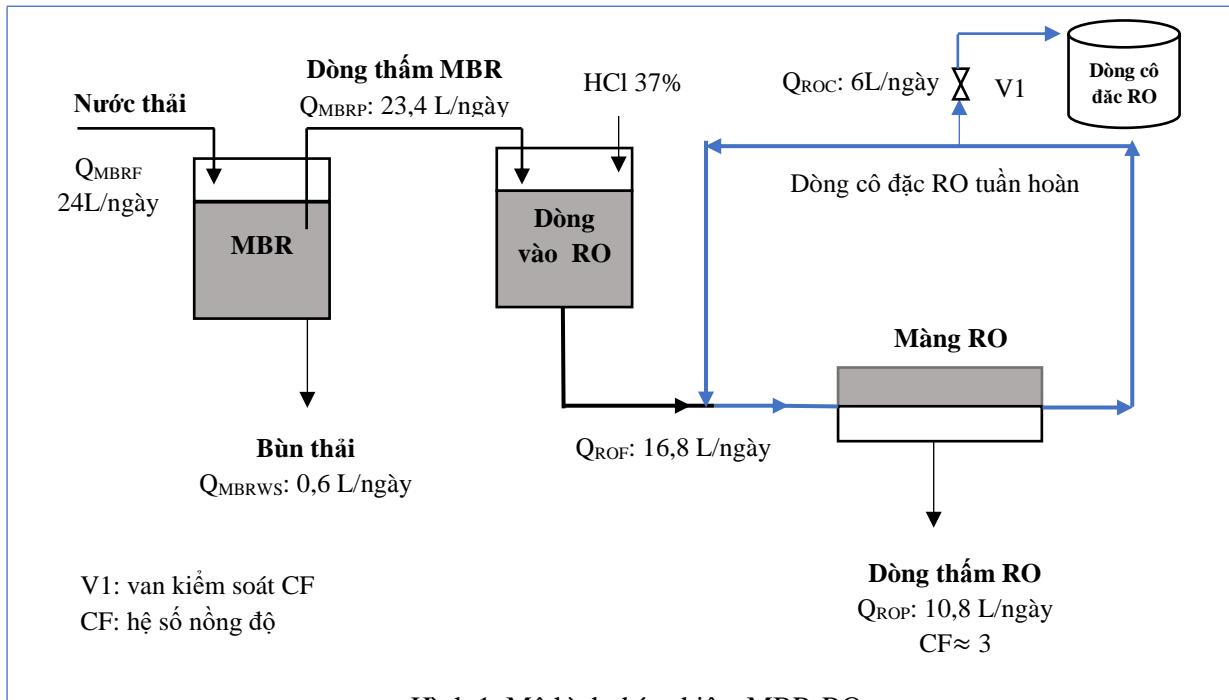
Công nghệ lọc thẩm thấu ngược RO được kết hợp để xử lý nước tái sử dụng MBR. Dòng thấm MBR (dòng vào RO) được lưu giữ trong một bể chứa với thể tích hữu ích là 50 L, một máy bơm để ổn định lưu lượng dòng vào RO = 16,8 L/ngày. Màng RO tấm phẳng (ESPA2, polyamide, hydranautics), diện tích bề mặt màng 0,051 m<sup>2</sup>, áp suất xuyên màng ΔP ≈ 7 bar, hệ số nồng độ CF ≈ 3, được sử dụng trong thí nghiệm này. Để ngăn ngừa đóng cặn vô cơ trên bề mặt màng RO, pH dòng thấm MBR được điều chỉnh xuống giá trị 6 bằng cách thêm axit HCl 37% trước khi xử lý bằng công nghệ RO.

Hiệu suất xử lý các chất ô nhiễm bởi công nghệ MBR và sự kết hợp MBR-RO được tính toán theo các công thức sau:

$$E_{MBR}(\%) = \frac{(C_{\text{dòng vào MBR}} - C_{\text{dòng thấm MBR}})}{C_{\text{dòng vào MBR}}} \times 100 \quad (1)$$

$$E_{MBR-RO}(\%) = \frac{(C_{\text{dòng vào MBR}} - C_{\text{dòng thấm RO}})}{C_{\text{dòng vào MBR}}} \times 100 \quad (2)$$

Trong đó:  $C_{\text{dòng vào MBR}}$ ,  $C_{\text{dòng thấm MBR}}$ ,  $C_{\text{dòng thấm RO}}$  là nồng độ của một trong các chất ô nhiễm được lựa chọn trong nghiên cứu (carbamazepine, diclofenac, ketoprofen, N-NH<sub>3</sub>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) trong dòng vào MBR, dòng thấm MBR và dòng thấm RO.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm MBR-RO.

Bảng 1. Thành phần và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải đô thị.

Thông số	Đơn vị	Nồng độ
		(tính theo giá trị trung bình trong thời gian thí nghiệm)
pH	-	7 ÷ 7,5
NH <sub>3</sub> -N	mg/L	22
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	mg/L	0,2
Carbamazepine	µg/L	0,41
Diclofenac	µg/L	1,0
Ketoprofen	µg/L	2,3

## 2.2. Phương pháp phân tích

Phương pháp salicylate (10031) được sử dụng để xác định nồng độ Ammonitơ (NH<sub>3</sub>-N). Hợp chất ammonia kết hợp với chlorine, tạo thành monochloramine. Monochloramine phản ứng với salicylate tạo 5-aminosalicylate. Khi có chất xúc tác là natri nitroprusside, 5-aminosalicylate bị oxy hoá tạo thành một hợp chất màu xanh da trời. Màu xanh da trời bị che bởi màu vàng do thuốc thử dư nên dung dịch sẽ có màu xanh lá. Kết quả thí nghiệm được đo ở bước sóng 655 nm.

Nồng độ của ion nitrat ( $\text{N-NO}_3^-$ ) được xác định bằng hệ thống sắc ký ion (IC- ionic chromatography) (IC 25 và ICS-2000, Dionex, Mỹ). Trước khi phân tích mẫu, hệ thống IC được hiệu chuẩn bằng dung dịch chuẩn, các mẫu phải được lọc bằng màng PES  $0,2 \mu\text{m}$  (đã được rửa sạch bằng nước tinh khiết).

Các chất ô nhiễm siêu vi (carbamazepine, diclofenac và ketoprofen) được xác định bằng phương pháp MOA26 HPLC-MS/MS.

Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao kết hợp với sắc ký rây phân tử (HPLC-SEC) được thực hiện bởi Akta Purifier (GE Healthcare, USA), được kết hợp với một cột protein Kw804 (Shodex, Nhật) và máy dò quang phổ huỳnh quang. Dung dịch cho pha động được chuẩn bị với  $25 \text{ mM Na}_2\text{SO}_4$  và dung dịch đệm phosphat ( $2,4 \text{ mM NaH}_2\text{PO}_4$  và  $1,6 \text{ mM Na}_2\text{HPO}_4$  ở pH 6,8). Lưu lượng của dung môi rửa giải qua cột là  $1,0 \text{ mL/phút}$ . Bước sóng kích thích/phát xạ được cài đặt tại  $280/350 \text{ nm}$ , đây là các giá trị cần thiết được xác nhận bởi phương pháp huỳnh quang EEM nhằm phát hiện các hợp chất protein. Cột được hiệu chuẩn bằng cách sử dụng các protein tiêu chuẩn: thyroglobulin ( $669 \text{ kDa}$ ), ferritin ( $440 \text{ kDa}$ ), aldolase ( $158 \text{ kDa}$ ), conalbumin ( $75 \text{ kDa}$ ), ovalbumin ( $43 \text{ kDa}$ ), carbonic anhydrase ( $29 \text{ kDa}$ ), ribonuclease A ( $13,7 \text{ kDa}$ ) và aprotinin ( $6,5 \text{ kDa}$ ) (GE Healthcare).

### 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Hiệu suất loại bỏ một số chất ô nhiễm siêu vi (micropollutants) bởi sự kết hợp công nghệ màng sinh học MBR và lọc thẩm thấu ngược RO

Một lượng lớn các chất ô nhiễm hữu cơ dạng vết (TrOC) có thể có trong nước thải thô. Chúng bao gồm hormone steroid, dược phẩm, sản phẩm chăm sóc cá nhân, chất hoạt động bề mặt, thuốc trừ sâu và sản phẩm khử trùng. Sự phân hủy sinh học và/ hoặc sự hấp phụ có thể là nguyên nhân loại bỏ TrOC bằng công nghệ MBR.

Trong nghiên cứu này, ba loại chất ô nhiễm dược phẩm, bao gồm carbamazepine (CBZ), diclofenac (DIF) và ketoprofen (KEP) được lựa chọn để kiểm tra hiệu quả loại bỏ của chúng trong MBR trước và sau khi kết hợp với lọc thẩm thấu ngược RO. Kết quả từ Hình 2 cho thấy đối với CBZ và DIF, hiệu suất loại bỏ bởi MBR rất thấp, lần lượt là  $-7\%$  và  $16\%$ . Carbamazepine là một trường hợp đặc biệt vì nồng độ trong dòng thấm MBR cao hơn nồng độ trong dòng vào. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng sự hiện diện của các glucuronide tiếp hợp trong CBZ dòng vào mà không được đưa vào định lượng thuốc ban đầu, do đó các glucuronide được chuyển đổi thành carbamazepine thông qua hoạt động của các vi khuẩn trong bể phản ứng sinh học MBR, dẫn tới sự gia tăng nồng độ của CBZ trong dòng thấm MBR [10-11]. Mặt khác, carbamazepine có hệ số hấp phụ  $K_d$  ( $1,2 \text{ L kgss}^{-1}$ ) giữa nước và bùn hoạt tính quá nhỏ với hệ số yêu cầu về khả năng hấp phụ trên bùn hoạt tính ( $500 \text{ L kgss}^{-1}$ ), cho thấy nó không bị hấp phụ vào bùn hoạt tính [12]. Mặc dù hệ số  $K_d$  của diclofenac ( $16 \text{ L kgss}^{-1}$ ) cao hơn so với CBZ, nhưng sự hiện diện của clo trong cấu trúc của nó, khiến nó khó bị phân hủy. Do đó, các hợp chất này có thể được phân loại vào nhóm phân hủy sinh học kém trong MBR. Kết quả tương tự cũng đã được báo cáo trong một vài nghiên cứu trước đó [8-9,13]. Ngược lại, hiệu suất loại bỏ của ketoprofen cao, khoảng  $94\%$  đã được thu nhận, chứng minh rằng ketoprofen dễ phân hủy sinh học trong MBR [14-15].

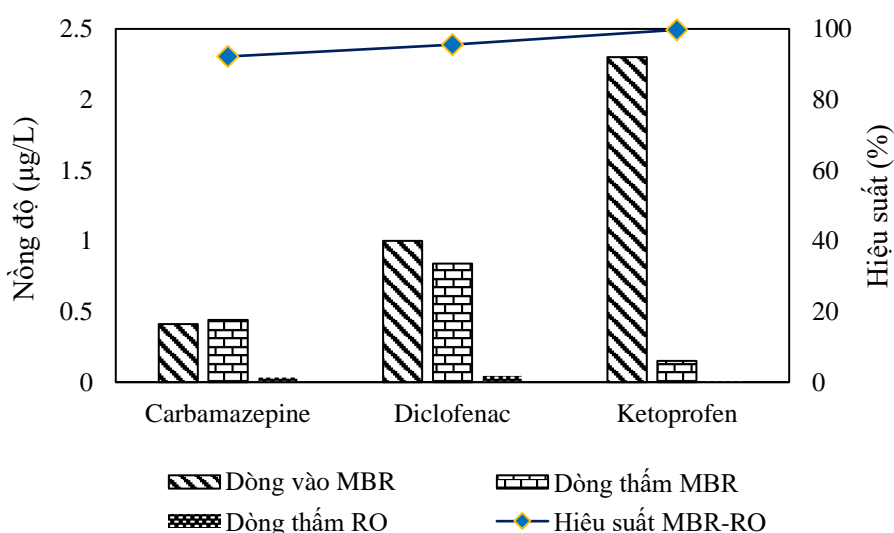
Sự bất cập trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm siêu vi bởi công nghệ MBR có thể được khắc phục bằng cách kết hợp công nghệ màng MBR và lọc thẩm thấu ngược RO. Màng RO có thể đạt được hiệu quả loại bỏ các chất ô nhiễm siêu vi cao hơn bằng cách kết hợp ba cơ chế cơ

bản (loại trừ kích thước, tương tác tĩnh điện, tương tác kỵ nước giữa các chất hoà tan, dung môi và màng). Việc loại bỏ các chất ô nhiễm siêu vi không tích điện (như carbamazepine) bằng màng RO chủ yếu bởi cơ chế loại trừ kích thước, trong khi lực hút hoặc lực đẩy tĩnh điện có thể ảnh hưởng đến việc loại bỏ các chất ô nhiễm siêu vi có điện tích (như diclofenac) bằng màng RO.

Bảng 2. Tính chất của ba hợp chất ô nhiễm dược phẩm.

	Carbamazepine (CBZ)	Diclofenac (DIF)	Ketoprofen (KET)
Nhóm	Antiepileptic (thuốc chống co giật)	Anti-inflammatory (thuốc kháng viêm)	Anti-inflammatory (thuốc kháng viêm)
Công thức	$C_{15}H_{12}N_2O$	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	$C_{16}H_{14}O_3$
Khối lượng phân tử $MW^a$ ( $g.mol^{-1}$ )	236,27	296,1	254,28
Khả năng kỵ nước LogKow	2,45	4,51	4,23

Nguồn PubChem



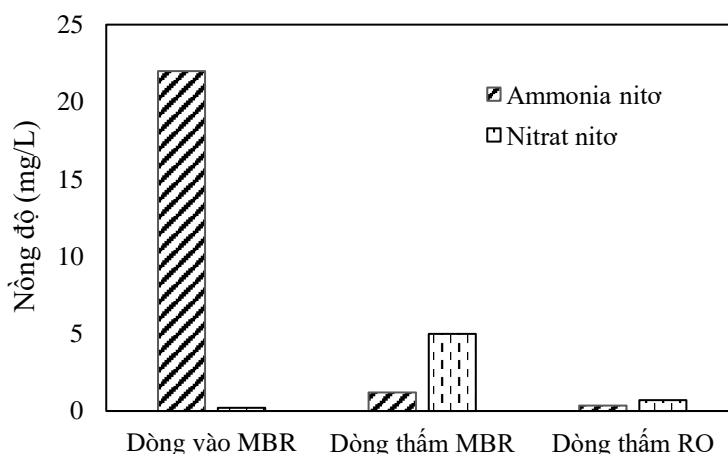
Hình 2. Hiệu suất loại bỏ chất ô nhiễm siêu vi bởi sự tích hợp công nghệ MBR-RO.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thu được hiệu quả tuyệt vời, trên 92% đối với carbamazepine, diclofenac (> 95%) và ketoprofen (>99,7%) khi kết hợp công nghệ màng MBR và lọc thẩm thấu ngược RO. Như đã trình bày ở trên, màng ESPA2 được sử dụng trong nghiên cứu này có khối lượng phân tử MWCO (molecular weight cut-off) là  $100 g.mol^{-1}$ , trong khi đó ba hợp chất ô nhiễm dược phẩm được lựa chọn có khối lượng phân tử cao hơn gấp 2-3 lần, cụ thể là  $236,27 g.mol^{-1}$  (CBZ),  $296,1 g.mol^{-1}$  (DIF) và  $254,28 g.mol^{-1}$  (KEP) (Bảng 1). Vì vậy, các hợp chất này dễ dàng được giữ lại bởi màng lọc thẩm thấu ngược RO. Hơn nữa, khả năng

giữ lại ketpprofen và diclofenac (> 95%) được phát hiện cao hơn một chút so với CBZ (92%), điều này có thể được giải thích bằng bản chất kỵ nước cao của chúng ( $\text{LogKow} > 4$ ). Do đó, cơ chế loại bỏ DIF và KEP có thể do sự hấp phụ của chất ô nhiễm vào ma trận màng RO. Đối với CBZ ít kỵ nước và trung tính, cơ chế loại bỏ chính bởi màng RO là loại trừ kích thước. Kết quả tương tự cũng đã được chứng minh trong nghiên cứu của Racar và cộng sự [9], Mamo và cộng sự [15], họ đã chứng minh rằng khi kết hợp công nghệ MBR và lọc thẩm thấu ngược RO, trên 99% các chất ô nhiễm được phân loại bỏ.

### 3.2. Hiệu suất của quá trình nitrat hoá và khử nitrat bởi sự tích hợp MBR-RO

Kết quả từ Hình 3 cho thấy hiệu suất của quá trình nitrat hoá trong bể phản ứng sinh học MBR đạt trên 94%, tuy nhiên, hiệu suất khử nitrat không hiệu quả do nồng độ nitrat ( $\text{N-NO}_3^-$ ) quan sát được trong dòng thấm MBR cao hơn nồng độ của chúng trong dòng vào. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng sự kết hợp của một số hiện tượng hạn chế quá trình khử nitrat ở vùng thiếu oxy: (i) Nguồn cung cấp oxy, đến từ bể hiếu khí bằng dòng tuần hoàn và từ khí quyển bằng cách vận chuyển qua bề mặt bằng máy khuấy, nồng độ DO hoà tan có thể không phù hợp cho quá trình khử nitrat; (ii) Thời gian lưu thủy lực ( $\text{HRT} = 1,08$  giờ) thấp trong vùng anoxic đã ảnh hưởng tới hiệu quả khử nitrat trong MBR. Vì vậy, cần có tối ưu hoá các điều kiện hoạt động của MBR (cả vùng anoxic và aerotank) để thu được hiệu suất xử lý nitơ tốt nhất.



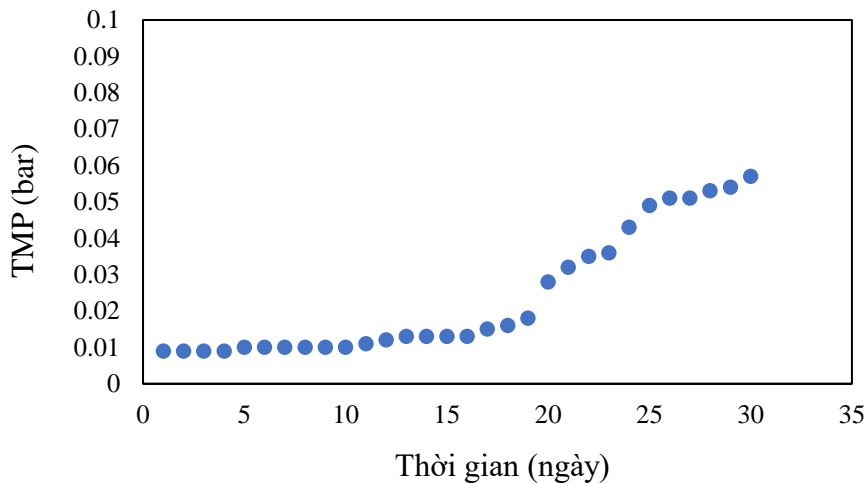
Hình 3. Hiệu suất của quá trình nitrat hoá và khử nitrat bởi sự tích hợp công nghệ MBR-RO.

Trong nghiên cứu này, lọc thẩm thấu ngược RO được sử dụng để tái chế nước thải MBR đã loại bỏ hiệu quả  $\text{N-NO}_3^-$  (> 86%), kết quả tương tự cũng được chỉ ra trong nghiên cứu của Cartagena và cộng sự [10], chứng minh rằng sự kết hợp công nghệ MBR-RO là giải pháp tối ưu để nâng cao khả năng tái sử dụng nguồn nước thải, bảo vệ nguồn tài nguyên nước đang dần cạn kiệt hiện nay.

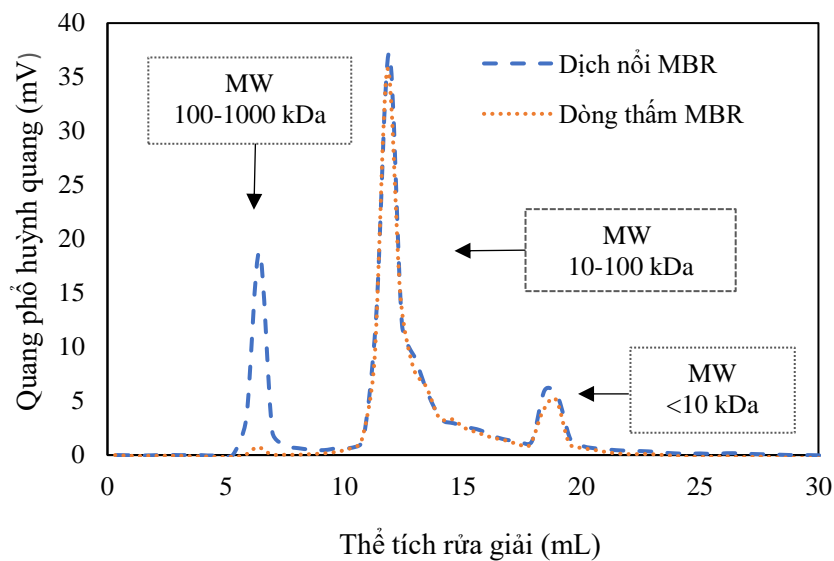
### 3.3. Hiện tượng tắc màng trong bể phản ứng sinh học MBR

Hiện tượng tắc màng đôi khi được coi là sự giảm diện tích hoạt động của màng, do đó dẫn đến sự sụt giảm của dòng thấm (permeation flux) hoặc sự tăng lên của áp suất vận chuyển qua màng (TMP) theo các cơ chế hoạt động (thông lượng dòng ổn định hay TMP ổn định). Trong nghiên cứu này, sự phân tách màng hoạt động với thông lượng dòng ổn định, màng tắc nghẽn xảy ra khi TMP tăng theo thời gian hoạt động (Hình 4). Vì vậy, hiệu suất lọc màng sẽ giảm dần theo thời gian, hiện tượng này có thể do sự lắng đọng thành các lớp trên bề mặt màng hoặc giảm kích thước lỗ màng bởi các chất hoà tan và các hạt.





Hình 4. Hiện tượng tắc màng MBR theo thời gian hoạt động.



Hình 5. Sắc ký lỏng hiệu năng cao- sắc ký rây phân tử- quang phổ huỳnh quang (HPLC-SEC-Fluorescence): Dịch nổi và dòng thấm MBR.

Nhằm hiểu rõ hơn về cơ chế tắc màng trong MBR, phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao- sắc ký rây phân tử- quang phổ huỳnh quang (HPLC-SEC-Fluorescence) được sử dụng để nghiên cứu biên độ khối lượng phân tử (MW) của các polyme sinh học đối với sự tắc màng trong MBR. Kết quả từ Hình 5 chỉ ra khối lượng phân tử của protein trong dịch nổi và dòng thấm MBR được phân bố theo ba peak trong sắc ký đồ, tương ứng với ba nhóm phân tử protein với kích thước 100-1000 kDa, 10-100 kDa và nhỏ hơn 10 kDa. Hợp chất protein trong dịch nổi với khối lượng phân tử 100-1000 kDa được giữ lại hoàn toàn bởi màng MBR, trong khi đó hầu hết các hợp chất protein với khối lượng nhỏ 10-100 kDa và nhỏ hơn 10 kDa đi xuyên qua màng. Kết quả này chứng minh rằng hợp chất protein kích thước lớn 100-1000 kDa có thể là nguyên nhân chính gây tắc màng MBR bởi khả năng hình thành các màng sinh học (biofilm).

#### 4. KẾT LUẬN

Khả năng áp dụng phương pháp lọc thẩm thấu ngược RO để tái sử dụng nước thải đô thị được xử lý bằng công nghệ màng MBR đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, quy trình màng tích hợp MBR-RO đã loại bỏ gần như hoàn toàn các chất ô nhiễm siêu vi (micropollutants) trong nước thải sinh hoạt. Hơn nữa, hiệu suất khử nitơ cao (>86%) được thu nhận sau quá trình lọc thẩm thấu ngược RO, chứng minh rằng, quy trình MBR-RO có thể là giải pháp tối ưu để thu hồi và tái sử dụng nước thải đã xử lý cho các mục đích khác nhau.

Trong nghiên cứu này, khả năng tắc màng MBR đã được đánh giá nhanh bằng phương pháp phân tích HPLC-SEC-fluorescence. Kết quả chỉ ra hợp chất protein với khối lượng phân tử 100-1000 kDa có thể là nguyên nhân chính gây tắc màng MBR. Nhằm nâng cao hiệu suất xử lý cũng như tối ưu chi phí kinh tế khi tích hợp quy trình MBR-RO để xử lý nước thải và nước tái sử dụng, các nguyên nhân gây tắc màng RO cần được nghiên cứu và thảo luận.

#### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường đại học Giao thông vận tải trong đề tài mã số T2024-MT-003. Tác giả xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp tại TBI, Viện Khoa học ứng dụng Quốc gia Toulouse, Pháp đã góp ý và thảo luận trong quá trình thực hiện.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S.H. Zahraa, H.A. Gzar, Evaluation of the performance of MBR-RO technology for treatment of textile wastewater and reuse, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 584 (2019) 012049.
- [2]. N.J. Falizi, M.C. Hacifazlioglu, I. Parlar, N. Kabay, T. Ö.Pek, M. Yüksel, Evaluation of MBR treated industrial wastewater quality before and after desalination by NF and RO processes for agricultural reuse, Journal of Water Process Engineering, 22 (2018) 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.015>
- [3]. G. Sert, S. Bunani, N. Kabay, Ö. Egement, M. Arda, T. Ö. Pek, M. Yüksel, Investigation of mini pilot scale MBR-NF and MBR-RO integrated systems performance- Preliminary field tests, Journal of Water Process Engineering, 12 (2016) 72-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.06.008>
- [4]. M. Aziz, G. Kasongo, The removal of selected inorganics from municipal membrane bioreactor wastewater using UF/NF/RO membranes for water reuse application: A pilot-scale study, Membrane, 11 (2021) 117. <https://dx.doi.org/10.3390/membranes11020117>
- [5]. A. Plevri, C. Noutsopoulos, D. Mamais, C. Makropoulos, A. Andreadakis, E. Lytras, S. Samios, Priority pollutants and other micropollutants removal in an MBR-RO wastewater treatment system, Desalination and Water Treatment, 127 (2018) 121-131.
- [6]. L. Goswami, R. Vinoth Kumar, S. N. Borah, N. A. Manikandan, K. Pakshirajan, G. Pugazhenthii, Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutants removal from wastewater: A review, Journal of Water Process Engineering, 26 (2018) 314-328.
- [7]. M. Aziz, T. Ojumu, Exclusion of estrogenic and androgenic steroid hormones from municipal membrane bioreactor wastewater using UF/NF/RO membranes for water reuse application, Membrane, 10 (2020) 37.
- [8]. Y. Wang, X. Wang, M. Li, J. Dong, C. Sun, G. Chen, Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from municipal wastewater with integrated membrane systems, MBR-RO/NF, Int. J. Environ. Res. Public Health, 15 (2018) 269. <https://doi.org/10.3390/ijerph15020269>
- [9]. M. Racar, D. Dolar, K. Karadacic, N. Cavarovic, N. Glumac, D. Asperger, K. Kosutic, Challenges of municipal wastewater reclamation for irrigation by MBR and NF/RO: Physico-chemical and

- microbiological parameters, and emerging contaminants, *Science of the total environment*, 722 (2020) 137959. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137959>
- [10]. P. Cartagena, M. El Kaddouri, V. Cases, A. Trapote, D. Prats, Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients, and salinity from real wastewater by combined MBR-NF/RO treatment, *Separation and Purification Technology*, 110 (2013) 132-143. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.03.024>
- [11]. J. Sipma, B. Osuna, N. Collado, H. Monclús, G. Ferrero, J. Comas, I. Rodriguez-Roda, Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, *Desalination*, 250 (2010), 653-659. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.073>
- [12]. C. Li, C. Cabassud, C. Guigui, Evaluation of membrane bioreactor on removal of pharmaceutical micropollutants: a review, *Desalination and water treatment*, 55(4) 2015.
- [13]. R. Li, H. Kadrispahic, M.K. Jorgensen, S.B. Berg, D. Thornberg, A.T. Mielczarek, K. Bester, Removal of micropollutants in a ceramic membrane bioreactor for the post-treatment of municipal wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 427 (2022) 13145.
- [14]. J. Park, N. Yamashita, C. Park, T. Shimono, D.M. Takeuchi, H. Tanaka, Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: Comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes, *Chemosphere*, 179 (2017) 347-358. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.135>
- [15]. J. Mamo, M.J. García-Galán, M. Stefani, S. Rodriguez-Mozaz, D. Barceló, H. Monclús, I. Rodriguez-Roda, J. Comas, Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation, *Chem. Eng. J.*, 331 (2018) 450-461.