TỐI ƯU HÓA QUÁ TRÌNH KẾT TỦA STRUVIT NHẰM THU HỒI AMONI VÀ PHOTPHO CÓ TRONG NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN MỦ CAO SU

Ngô Văn Thanh Huy*

Tóm tắt: *Amoni và photpho có rất nhiều trong nước thải chế biến mủ cao su, làm ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý của hệ thống xử lý nước thải. Nghiên cứu này sẽ tiến hành các thí nghiệm để kiểm tra ảnh hưởng của các thông số quá trình khác nhau đến hiệu quả thu hồi amoni và photpho bằng kết tủa struvit đối với nước thải chế biến mủ cao su sau công đoạn kỵ khí. Kết quả cho thấy ở giá trị pH 9,5 hiệu quả loại amoni và photpho đạt giá trị lần lượt là 23,9 và 69,4%. Sự gia tăng pH từ 10 đến 11 không ảnh hưởng đáng kể đến việc loại bỏ photpho. Giá trị tối ưu hóa được xác định là: Thời gian phản ứng 60 phút, pH 9,5 và tỉ lệ mol của Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1: 1 thì hiệu quả loại amoni, photpho đạt lần lượt là 81,7 và 97%; khối lượng kết tủa struvit thu được là 4,2 kg/m^3 nước thải.*

Từ khóa: Struvit; Thu hồi amoni; Photpho; Xử lý nước thải chế biến mủ cao su.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nitơ và photpho là một trong những nguyên tố cơ bản của sự sống và liên quan đến phần lớn hoạt động sản xuất và sinh hoạt của con người. Nước thải có chứa amoni và photpho nếu xử lý chưa đạt tiêu chuẩn, lượng nitơ, photpho dư thừa này sẽ xâm nhập vào nguồn nước tự nhiên, từ đó gây ra hiện tượng phú dưỡng. Có nhiều phương pháp để xử lý amoni, photphat trong nước thải như: Vật lý, hóa học, và sinh học đã được nghiên cứu, phát triển và đã đạt được hiệu quả nhất định. Tuy nhiên, đối với loại hình nước thải có nồng độ amoni quá cao, sẽ gây ức chế hoạt động của vi sinh vật, làm giảm hiệu suất [1]. Nghiên cứu gần đây cho thấy quá trình oxy hóa amoni kỵ khí (Ana mmox) rất thành công trong xử lý nước thải ô nhiễm cao như: nước rỉ rác, nước thải ngành chăn nuôi gia súc,... nhưng rất khó khăn trong việc vận hành hệ thống xử lý và kiểm soát quá trình. Giải pháp thu hồi chất dinh dưỡng có trong nước thải bằng công nghệ kết tủa struvit, vừa đáp ứng được mục tiêu bảo vệ nguồn nước, tiết kiệm năng lượng, hoá chất, vừa thu hồi được các hợp chất dinh dưỡng làm phân bón và giảm khai thác nguồn tài nguyên tự nhiên và thúc đẩy sự phát triển của các công nghệ bền vững [2]. Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng hơn 90% lượng nitơ và photpho hòa tan có thể được thu hồi dưới dạng kết tủa struvit [3]. Phạm Hương Quỳnh đã xác định điều kiện tối ưu để thu hồi amoni, photpho có trong nước rỉ rác là: pH 9,0; tỷ lệ Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-} là 1: 1,9: 1, hiệu quả loại amoni~ 51-52%; khối lượng struvit thu được là 1,43-2,34 g/lít nước rỉ rác [4]. Kết quả nghiên cứu của bài báo, có thể giúp xây dựng qui trình tối ưu nhằm thu hồi và xử lý amoni, photpho có trong nước thải chế biến mủ cao su bằng công nghệ kết tủa struvite.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Nước thải sau công đoạn xử lý kỵ khí của HTXLNT Nhà máy chế biến mủ cao su 74. Thành phần và đặc tính nước thải như bảng 1.

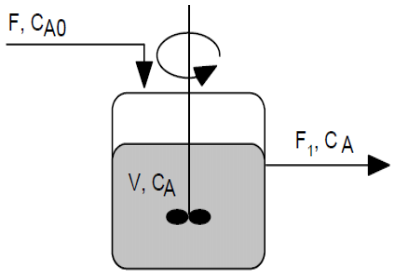
Bảng 1. *Đặc tính nước thải của Nhà máy chế biến mủ cao su 74 (sau công đoạn tách mủ và kỵ khí).*

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	pH	-	7,5
2	COD	mg/L	1640 ± 5
3	NH_4^+	mg/L	224 ± 4

4	PO_4^{3-}	mg/L	134 ± 3
5	Mg^{2+}	mg/L	48
6	Ca^{2+}	mg/L	15

2.2. Mô hình thí nghiệm

Mô hình nghiên cứu là mô hình phản ứng có khuấy liên tục (Continuous flow Stirred Tank Reactor - CSTR) làm bằng thủy tinh, Có đường kính 110 mm, chiều cao 160 mm (hình 1). Mô hình CSTR cho phép nghiên cứu động học, ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến hiệu suất của phản ứng, cho phép xác định điều kiện làm việc tối ưu của thiết bị phản ứng.



Hình 1. *Mô hình nghiên cứu CSTR.*

2.3. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

- Tiến hành các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của từng yếu đến hiệu quả thu hồi amoni và photpho có trong nước thải. Các thí nghiệm được tiến hành với mô hình phản ứng CSTR, Tốc độ khuấy trộn là: 50 vòng/phút.

+ Ảnh hưởng của pH;

+ Ảnh hưởngcủa tỉ lệ mol Mg^{2+}: NH_4^+: PO_4^{3-};

+ Ảnh hưởng của thời gian phản ứng.

- pH được điều chỉnh bằng NaOH 30% đến giá trị cần nghiên cứu.

- Sử dụng các loại hóa chất tinh khiết như: NH_4Cl, KH_2PO_4, $MgCl_2.6H_2O$ để thay đổi tỉ lệ mol giữa các chất phản ứng cần nghiên cứu xem xét quá trình kết tủa struvite.

2.4. Phương pháp phân tích

Các phương pháp phân tích được sử dụng trong quá trình vận hành mô hình gồm có:

- Chỉ tiêu Amoni, xác định bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler (US EPA Method 350.2).

- Chỉ tiêu PO_4^{3-}, xác định hàm lượng photphat bằng phương pháp so màu với axit ascorbic và dung dịch $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (TCVN 6202:2008).

- Chỉ tiêu COD được phân tích bằng phương pháp bicromat (SMEWW 5220C:2012).

- Chỉ tiêu pH đo bằng máy đo pH cầm tay Hach pH1+.

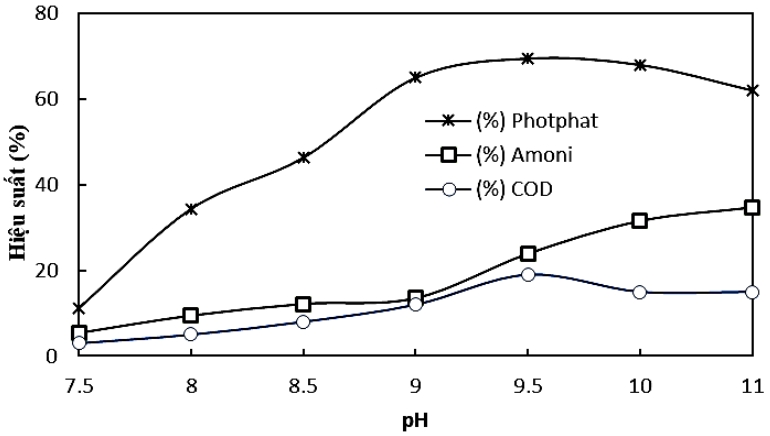
- Mẫu kết tủa struvite được để khô theo nhiệt độ phòng, khoảng thời gian là 18-20 giờ trong bình hút ẩm, sau đó đem cân để xác định trọng lượng, phần kết tủa tiếp tục được đem đi chụp hình kính hiển vi điện tử quét SEM để xác định cấu trúc tinh thể.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của pH

Nước thải sử dụng nghiên cứu là nước thải sau công đoạn kỵ khí của hệ thống xử lý nước thải Nhà máy chế biến mủ cao su 74 (bảng 1) có có nồng độ Mg^{2+}; PO_4^{3-}; NH_4^+; lần lượt là: 48 mg/L; 134 mg/L; 224 mg/L (tương ứng tỉ lệ mol của Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1: 8,6). Có thể thấy rằng,

bản chất nước thải sau công đoạn xử lý kỵ khí của Nhà máy chế biến mủ cao su có chứa cả 3 loại ion là NH_4^+, PO_4^{3-} và Mg^{2+}. Do đó, chỉ cần chỉnh pH thì phản ứng tạo kết tủa struvit sẽ xảy ra. Thời gian thực nghiệm cho mỗi giá trị pH nghiên cứu là 60 phút.

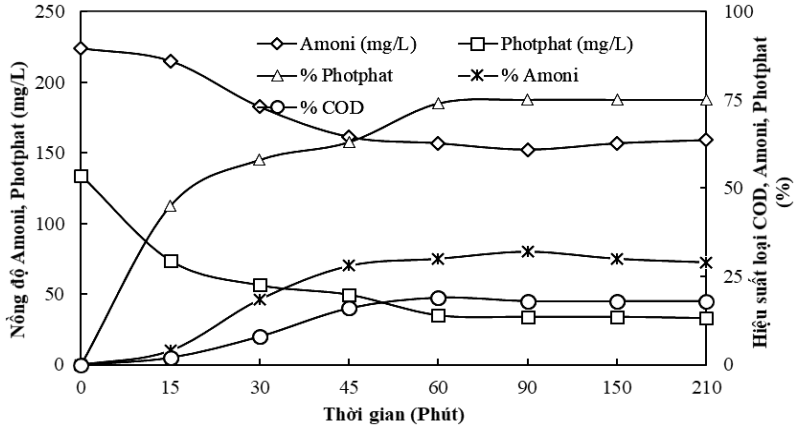


Hình 2. *Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại COD, Photphat và Amoni đối với nước thải của Nhà máy chế biến mủ cao su.*

Có thể thấy rằng, hiệu suất xử lý photphat, amoni và COD đạt lần lượt là 15,6; 5,4 và 3% ở giá trị pH 7,5 và tăng dần khi tăng giá trị pH, ở pH 9,5 hiệu suất loại photphat, amoni, COD đạt lần lượt là 69; 23,9 và 19%, hiệu suất loại photphat cao nhất ở pH 9,5. Khi pH đạt 10 - 11 thì hiệu quả xử lý của cả COD, photphat thay đổi không đáng kể so với giá trị pH 9,5, tuy nhiên, hiệu quả loại amoni tăng 31-34% (xem hình 2). Điều này chứng tỏ một phần amoni chuyển hóa thành khí amoniac khi pH tăng. Điều này có nghĩa là giá trị pH để tối ưu để loại bỏ và thu hồi amoni và photphat ở dạng kết tủa struvite đối với nước thải chế biến mủ cao su là trong khoảng 9,0-9,5.

3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thí nghiệm được tiến hành với tỉ lệ mol của Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1: 8,6; pH được điều chỉnh ở mức 9,5. Thời gian tiến hành thí nghiệm là 210 phút, cứ sau 15, 30, và 60 phút phản ứng thì tiến hành lấy mẫu và phân tích các chỉ số NH_4^+, PO_4^{3-}, COD và đánh giá hiệu quả xử lý. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng phản ứng tạo kết tủa struvite tại thời gian phản ứng 60 phút hiệu quả loại COD, amoni, photphat đạt cao nhất 19%; 30%; và 69%. Từ phút 90 đến 210, hiệu quả loại COD, photphat và amoni thay đổi không đáng kể (hình 3).



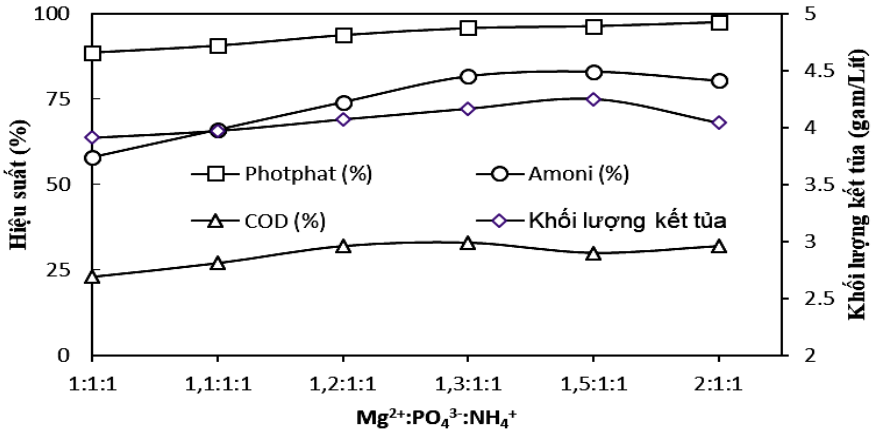
Hình 3. *Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả loại COD, Photphat và Amoni đối với nước thải của Nhà máy chế biến mủ cao su.*

Thông thường, thời gian phản ứng tạo kết tủa struvite xảy ra nhanh trong khoảng 10 - 30 phút đầu. Tuy nhiên tùy thuộc vào thành phần, tính chất nước thải mà thời gian phản ứng tạo kết tủa struvit có thể khác nhau [5]. Đối với nước thải nhà máy chế biến mủ cao su thì thời gian tối ưu để tạo kết tủa struvit là 60 phút.

3.3. Ảnh hưởng của tỉ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+

Thí nghiệm được tiến hành với mô hình phản ứng CSTR, đặc tính nước thải được mô tả ở bảng 2.1. Tốc độ khuấy là 50 vòng/phút. Tỉ lệ mol giữa các ion Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ sẽ được bổ sung Mg^{2+}, PO_4^{3-} để đạt tỉ lệ cần nghiên cứu.

Với thành phần và đặc trưng của nước thải sau công đoạn xử lý kỵ khí từ HTXLNT của Nhà máy chế biến mủ cao su, hàm lượng amoni cao hơn nhiều so với thành phần khác. Như vậy, để tăng hiệu suất loại bỏ amoni, photphat và thu hồi kết tủa struvite, cần thiết bổ sung thêm nguồn magie và photphat để đạt tỉ lệ tối ưu.



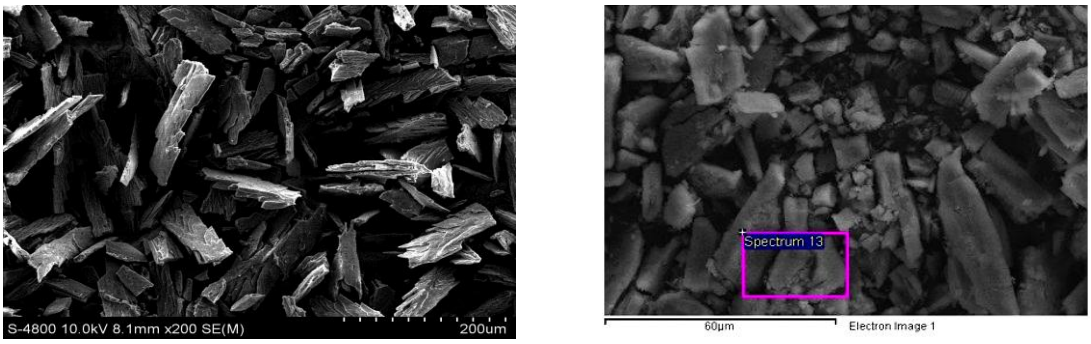
Hình 4. *Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ đến hiệu suất thu hồi amoni, photphat có trong nước thải của nhà máy chế biến mủ cao su.*

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Hiệu suất loại COD tăng không đáng kể từ 25% lên 33% khi tỉ lệ Mg^{2+}: PO_4^{3-} từ 1: 1 lên 2: 1. Hiệu suất loại bỏ photphat tăng nhanh từ 88,6% đến 94,3% khi tăng tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ từ 1: 1: 1 đến 1,3: 1: 1, sau đó ổn định trong khoảng 95% – 97% khi tiếp tục tăng lượng magie bổ sung. Hiệu quả loại bỏ amoni cũng tăng từ 58% đến 81,7% khi tăng tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ từ 1: 1: 1 lên 1,3: 1: 1, đạt 83% khi tỉ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,5: 1: 1, sau đó có xu hướng giảm còn 80% khi tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 2: 1: 1. Khối lượng kết tủa struvit thu được tăng từ 3,9 gam đến 4,25 gam khi tỉ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-} từ 1: 1 lên 1,3: 1, sau đó giảm xuống còn 4,04 gam khi tỉ lệ Mg^{2+}: PO_4^{3-} là 2: 1, điều này được lý giải là khi thêm Mg^{2+} thì sự khử PO_4^{3-} có thể xảy ra, do đó hiệu quả loại photpho tăng, khối lượng kết tủa struvite giảm một phần do tỉ lệ mol của Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ bị thay đổi (xem hình 4). Điều này đã được nhiều công trình nghiên cứu công bố, với mục đích thu hồi amoni và photphat, thì tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-} phải lớn hơn 1: 1 nhưng không vượt quá 1,6: 1 [6, 7]. Kết quả nghiên cứu này cho thấy tỉ lệ mol của Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1: 1, thì hiệu quả thu hồi amoni, photpho có trong nước thải chế biến mủ cao su là tối ưu nhất.

3.4. Đánh giá sản phẩm struvit thu được từ việc thu hồi amoni và photphat có trong nước thải chế biến mủ cao su

Tất cả các mẫu kết tủa struvit thu được tại điều kiện thí nghiệm (pH = 9,5; tốc độ khuấy 50 vòng/phút, thời gian phản ứng là 60 phút) và ở tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1,0: 8,6 được đem đi chụp SEM để đánh giá thành phần chất lượng của sản phẩm thu được. Kết quả cho thấy, kết tủa ở dạng tinh thể rõ ràng, có màu trắng xen lẫn nâu sẫm (hình 5), đây có thể do các thành

phần hữu cơ có trong nước thải hoặc các kết tủa khác được hình thành từ quá trình thu hồi amoni và photphat trong nước thải bằng công nghệ kết tủa struvit.



Hình 5. *Chụp SEM mẫu kết tủa struvit tại pH 9,5; tốc độ khuấy 50 vòng/phút, thời gian phản ứng là 60 phút. (tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1,0: 8,6).*

4. KẾT LUẬN

Ứng dụng công nghệ kết tủa struvit nhằm mục đích thu hồi amoni và photpho có trong nước thải của nhà máy chế biến mủ cao su là rất khả thi. Với đặc tính của nước thải của nhà máy chế biến mủ cao su, nồng độ amoni cao hơn rất nhiều so với Mg^{2+} và PO_4^{3-} cho nên để tối ưu hóa quá trình kết tủa struvite nhằm thu hồi hiệu quả amoni, photphát cần bổ sung magie và quá trình này chủ yếu phụ thuộc vào tỷ lệ mol Mg^{2+}: PO_4^{3-}.

Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng: Giá trị pH là khoảng 9,5; thời gian phản ứng là 60 phút và tỉ lệ mol của Mg^{2+}: PO_4^{3-}: NH_4^+ là 1,3: 1: 1 là tối ưu cho việc thu hồi amoni, photpho có trong nước thải chế biến mủ cao su và khối lượng kết tủa struvit thu được tương ứng là 4,2 kg/m^3 nước thải.

Lời cảm ơn: *Tác giả cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của Viện Khoa học & Công nghệ quân sự, giúp đỡ về ý tưởng khoa học của PGS. TS Lê Anh Kiên.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Gong W., Li Y., Luo L., Luo X., Cheng X., et al. (Jul. 2018) *"Application of Struvite-MAP Crystallization Reactor for Treating Cattle Manure Anaerobic Digested Slurry*: *Nitrogen and Phosphorus Recovery and Crystal Fertilizer Efficiency in Plant Trials,"* Int. J. Environ. Res. Public Health, vol. 15, no. 7, p. 1397.

[2]. Rahman M. M, Salleh M. A. M, Rashid U, Ahsan A., Hossain M. M., et al. (Jan. 2014) *"Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review"* Arab. J. Chem., vol. 7, no. 1, pp. 139–155.

[3]. Lee S., Weon S., Lee C., Koopman B. (Apr. 2003) *"Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern"* Chemosphere, vol. 51, no. 4, pp. 265–271.

[4]. Phạm Hương Quỳnh. (2016) *"Nghiên cứu xử lý nước rỉ rác theo hướng thu hồi nitơ và tiết kiệm năng lượng,"* Luận án Tiến sỹ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

[5]. Shih Y. J, Abarca R. R. M, de Luna M. D. G, Huang Y.-H., Lu M.-C. (Apr. 2017) *"Recovery of phosphorus from synthetic wastewaters by struvite crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, phosphate* concentration and coexisting ions" Chemosphere, vol. 173, pp. 466–473.

[6]. Martí, N.; Pastor, L.; Bouzas, A.; Ferrer, J.; Seco, A. "Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation". Water Res. 2010, 44, 2371–2379.

[7]. Tomei M. C., Stazi V., Daneshgar S., Capodaglio A. G. (Jan. 2020) *"Holistic Approach to Phosphorus Recovery from Urban Wastewater: Enhanced Biological Removal Combined with Precipitation"* Sustainability, vol. 12, no. 2, p. 575.

ABSTRACT

OPTIMIZATION OF STRUVITE PRECIPITATION PROCESS ON A MMONIUM AND PHOSPHORUS RECOVERY FROM RUBBER WASTEWATER

A mmonium and phosphorus are abundant in rubber wastewater, affecting the treatment of the wastewater treatment system. This study will conduct experiments to test the influence of various process parameters on A mmonium and phosphorus recovery by struvite formation from rubber wastewater. The results showed that at the pH value of 9.5, the efficiency of a mmonium and phosphorus removal is and 69.4%, respectively. An increase in pH from 10 to 11 did not significantly affect phosphorus removal. The optimal value were determined as: reaction time is 60 minutes, pH is 9,5, mole ratio Mg^{2+}: P-PO_4^{3-}: N-NH_4 is 1.3: 1: 1, the efficiency of a mmonium and phosphorus removal is 81,7% and 97%, respectively; The volume of struvite precipitate obtained is 4,2 kg/cubic meter of rubber wastewater.

Keywords: A mmonium recovery; Struvite precipitation; Rubber wastewater.

Nhận bài ngày 13 tháng 9 năm 2021
Hoàn thiện ngày 20 tháng 10 năm 2021
Chấp nhận đăng ngày 28 tháng 10 năm 2021

Địa chỉ: Viện Nhiệt đới môi trường/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email: huynvt@gmail.com.