

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả thu hồi amoni và photpho có trong nước thải chế biến mù cao su bằng phương pháp kết tủa struvit

Ngô Văn Thanh Huy*, Trần Anh Khôi, Nguyễn Thị Thủy,
Nguyễn Văn Linh, Nguyễn Thanh Tùng

Viện Nhiệt đới môi trường, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự.

*Email: huynvt@gmail.com

Nhận bài: 31/10/2022; Hoàn thiện: 18/11/2022; Chấp nhận đăng: 14/12/2022; Xuất bản: 28/02/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.85.2023.82-87>

TÓM TẮT

Xử lý và thu hồi amoni, photphat có trong nước thải chế biến mù là vấn đề rất đáng được quan tâm nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Amoni và photpho có rất nhiều trong nước thải chế biến mù cao su, làm ảnh hưởng nhiều đến hiệu quả xử lý của hệ thống xử lý nước thải. Nghiên cứu này sẽ tiến hành các thí nghiệm xác định các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hiệu quả xử lý, thu hồi amoni và photpho bằng kết tủa struvit đối với nước thải chế biến mù cao su. Kết quả nghiên cứu cho thấy ở giá trị pH 9,5, tỉ lệ mole $Mg^{2+}: P-PO_4^{3-}$ là 1,3:1, thời gian phản ứng là 60 phút hiệu quả loại amoni và photpho đạt giá trị đạt lần lượt là 82 và 96%; Lượng kết tủa thu được là 4,16 gam/lít nước thải.

Từ khóa: Struvit; Thu hồi amoni; Phosphot; Xử lý nước thải chế biến mù 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, còn được xem như là nguồn dưỡng chất quan trọng cho quá trình phát triển của thực vật, bao gồm cả những loài thực vật phù du trong nước ngọt [1]. Nước thải nhà máy chế biến mù cao su có chứa amoni và photpho nếu chưa xử lý đạt tiêu chuẩn, sẽ xâm nhập vào nguồn nước tự nhiên, từ đó gây ra hiện tượng phú dưỡng, mang đến nhiều hậu quả xấu cho môi trường và sức khỏe con người. Theo Viện Nghiên cứu cao su Việt Nam, lượng nước thải phát sinh trung bình trong chế biến mù cao su tại nước ta khoảng 25 m³ nước thải/tấn sản phẩm [2]. Có rất nhiều phương pháp để xử lý và loại bỏ amoni, photphat trong nước thải: hóa học, sinh học đã được nghiên cứu, phát triển và đạt được hiệu quả nhất định như điện hóa, keo tụ tạo bông, anammox, AAO. Tuy nhiên, đối với loại hình nước thải có nồng độ amoni quá cao, sẽ gây ức chế hoạt động của vi sinh vật, do đó nghiên cứu thu hồi, tái sử dụng các chất dinh dưỡng (nitơ, photpho) bằng phương pháp kết tủa struvit vừa đáp ứng mục tiêu bảo vệ nguồn nước, tiết kiệm năng lượng, vừa thu hồi được chất dinh dưỡng struvit dùng để làm phân bón [3]. Struvit được tạo ra bởi các ion như: Mg^{2+} , NH_4^+ và PO_4^{3-} theo phương trình sau:



Nhiều nghiên cứu đã chỉ ra rằng, hơn 90% lượng nitơ và photpho hòa tan trong nước thải có thể được thu hồi dưới dạng kết tủa struvit [4]. Do sự hòa tan thấp trong môi trường pH trung tính, nên struvit được xem là một loại phân bón nhà chậm tuyệt vời, so với phân amoni, photphat truyền thống [5]. Nghiên cứu này tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như: pH, thời gian phản ứng, tỉ lệ mol Mg:P, nồng độ Ca^{2+} đến hiệu quả thu hồi amoni, photpho trong nước thải chế biến mù cao su bằng phương pháp kết tủa struvit.

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 mù điển hình. Thành phần và đặc tính nước thải như bảng 2.1.

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

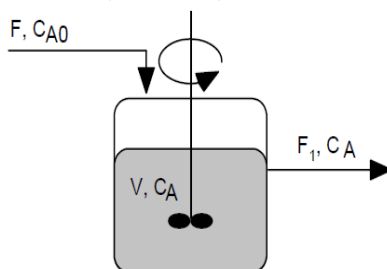
STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị
1	pH	-	7,5
2	COD	mg/L	1640 ± 5
3	NH ₄ ⁺	mg/L	224 ± 4
4	PO ₄ ³⁻	mg/L	134 ± 3
5	Mg ²⁺	mg/L	48
6	Ca ²⁺	mg/L	15

Nguồn: Viện Nhiệt đới môi trường (2017).

Hóa chất: Các loại hóa chất sử dụng trong thí nghiệm như: Thuốc thử Nessler, NaOH, NH₄Cl, KH₂PO₄, MgCl₂.6H₂O là các hóa chất ở cấp độ tinh khiết thuộc hãng Merck - Đức hoặc Xilong - Trung Quốc.

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 2.1). 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 tố đến hiệu quả thu hồi amoni và photpho có trong nước thải nhà máy chế biến mũ cao su (sau công đoạn xử lý kỵ khí). Các thí nghiệm được tiến hành với mô hình nghiên cứu CSTR, tốc độ khuấy trộn là: 50 vòng/phút.

- Ảnh hưởng của pH.
 - Ảnh hưởng của tỉ lệ mol Mg²⁺: NH₄⁺: PO₄³⁻.
 - Ảnh hưởng của nồng độ Ca²⁺.
 - Ảnh hưởng của thời gian phản ứng.
- pH được điều chỉnh bằng NaOH 30% đến giá trị cần nghiên cứu.

Sử dụng hóa chất như: NH₄Cl, KH₂PO₄, MgCl₂.6H₂O, CaCl₂ thêm vào để thay đổi tỉ lệ mol giữa các chất phản ứng cần nghiên cứu để đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa struvit.

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 PO₄³⁻, xác định hàm lượng photphat bằng phương pháp so màu với axit ascorbic và dung dịch (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (TCVN 6202:2008).

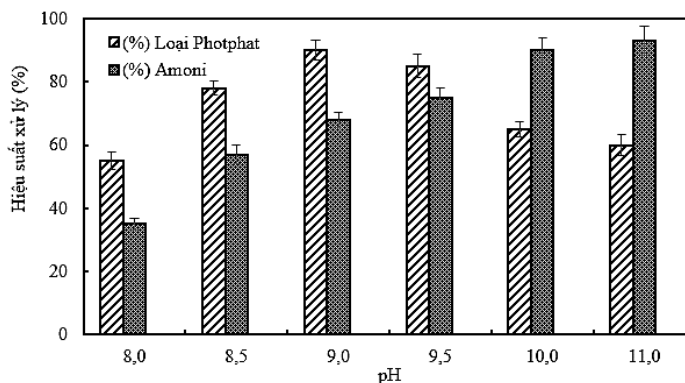
- Chỉ tiêu pH đo bằng máy đo pH cầm tay Hach pH1+.

- 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, phân kết tủa tiếp tục được đem đi chụp hình kính hiển vi điện tử quét SEM, EDS tại phòng thí nghiệm Công nghệ Nano, Trung tâm nghiên cứu triển khai - Khu công nghệ cao, quận 9, Tp.Hồ Chí Minh để xác định thành phần và cấu trúc tinh thể.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của pH

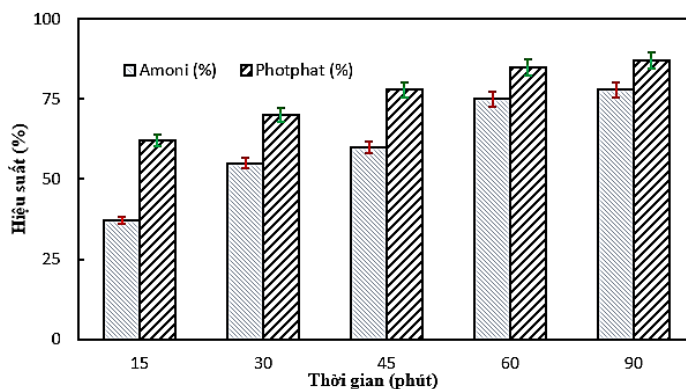
Nước thải sau công đoạn xử lý kỵ khí của Nhà máy chế biến mù cao su có nồng độ Mg^{2+} ; PO_4^{3-} ; NH_4^+ lần lượt là: 48 mg/L; 134 mg/L; 224 mg/L tương ứng tỉ lệ mol của Mg^{2+} ; PO_4^{3-} ; NH_4^+ là 1,3:1:8,6 (bảng 2.1). Để xác định ảnh hưởng của pH đến hiệu quả thu hồi amoni và photphat thí nghiệm được tiến hành với tỉ lệ mol của Mg^{2+} ; NH_4^+ ; PO_4^{3-} là 1:1:1 và giá trị pH được khảo sát là 8,0÷11; thời gian phản ứng là 60 phút, vận tốc khuấy trộn 50 vòng/phút.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả thu hồi photphat và amoni đối với nước thải của Nhà máy chế biến mù cao su.

Kết quả nghiên cứu cho thấy: Ở pH từ 8-9,5 hiệu suất loại amoni và photpho đạt giá trị cao lần lượt tăng khi pH tăng, đạt hơn 80%, nhưng hiệu quả loại photphat có xu hướng giảm xuống còn 76% khi pH >10 (xem hình 2). Hiệu suất loại photphat, amoni lần lượt đạt 85% và 75% ở giá trị pH 9,5. Khi pH tăng lên 10 và 11 thì hiệu suất loại amoni tăng lên trên 90% nhưng loại photphat giảm còn 60%, điều này chứng tỏ có sự chuyển đổi một phần amoni thành khí amoniac khi pH tăng, do đó, hiệu quả loại photpho giảm và làm giảm khối lượng kết tủa struvit [6].

3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng



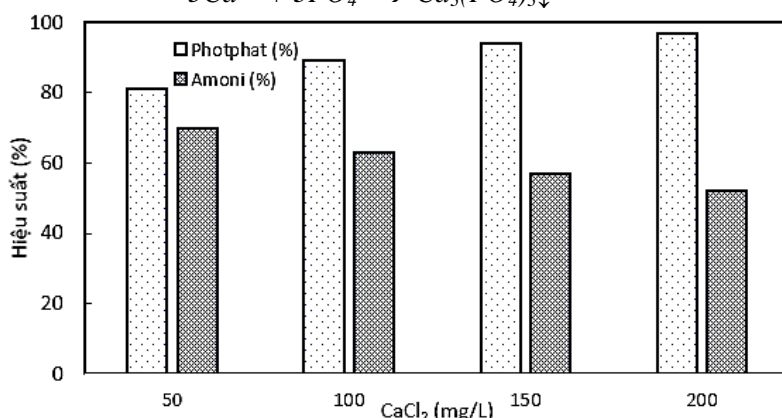
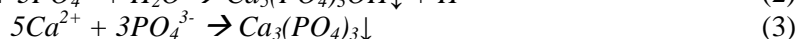
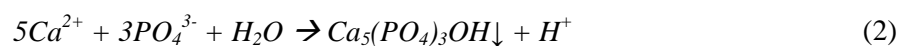
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu quả loại photphat và amoni đối với nước thải của Nhà máy chế biến mù cao su.

Thí nghiệm được tiến hành với tỉ lệ mol của Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+ là 1:1:1; pH được điều chỉnh ở mức 9,5. Thời gian tiến hành thí nghiệm là 90 phút, cứ sau 15 phút phản ứng thì tiến hành lấy mẫu và phân tích các chỉ số NH_4^+ , PO_4^{3-} và đánh giá hiệu quả xử lý. Kết quả nghiên cứu cho thấy, với thời gian phản ứng 60 phút hiệu quả loại photphat, amoni tối ưu nhất đạt 83% và 75%. Hiệu quả loại photphat và amoni thay đổi không đáng kể sau thời gian 60 phút (xem hình 3).

Điều này cũng phù hợp với nhiều nghiên cứu đã được công bố, thời gian phản ứng tạo kết tủa struvit trong khoảng 30 - 60 phút, thời gian dài hơn chỉ để làm tăng kích thước tinh thể struvit lớn hơn [7].

3.3. Ảnh hưởng của ion Ca^{2+}

Thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của ion Ca^{2+} đến hiệu quả thu hồi amoni và photpho có trong nước thải chế biến mù cao su được tiến hành với Mg^{2+} : PO_4^{3-} : NH_4^+ là 1:1:1; pH được điều chỉnh ở mức 9,5; bổ sung thêm $CaCl_2$ với nồng độ là 50, 100, 150, 200 mg/L. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy, khi nồng độ Ca^{2+} tăng thì hiệu suất thu hồi amoni giảm (xem hình 4), điều này được lý giải là do Ca^{2+} đã tham gia vào phản ứng với PO_4^{3-} theo phương trình phản ứng (2), (3) như sau:



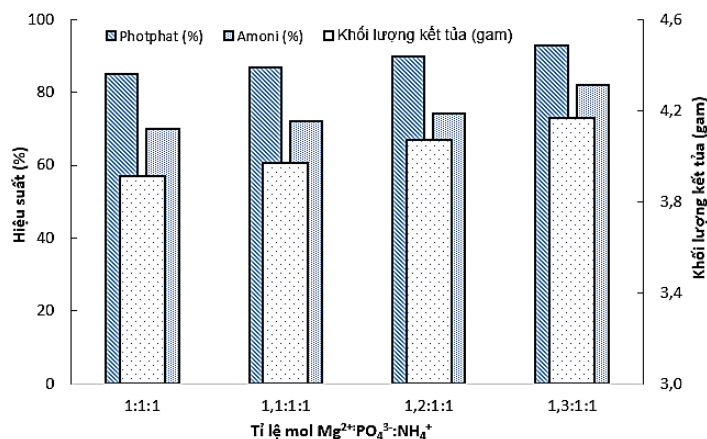
Hình 4. Ảnh hưởng của ion Ca^{2+} đến hiệu quả loại photphat và amoni đối với nước thải của Nhà máy chế biến mù cao su.

Như vậy, có thể thấy nồng độ Canxi có thể ảnh hưởng đến hiệu quả thu hồi amoni và photphat có trong nước thải và ảnh hưởng đáng kể đến sự hình thành struvit, mức độ tinh khiết và ngăn cản sự tạo mầm struvit [8].

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

Các nghiên cứu cho thấy tỉ lệ mol Mg^{2+} : PO_4^{3-} ảnh hưởng đến hiệu quả thu hồi amoni và photphat bằng phương pháp kết tủa struvit, theo lý thuyết phản ứng tỉ lệ này là 1:1 nên tỉ lệ mol Mg^{2+} : PO_4^{3-} trong nghiên cứu này được chọn là 1:1; 1,1:1; 1,2:1 và 1,3:1 nhằm đáp ứng mục tiêu thu hồi tối đa lượng photpho có trong nước thải của nhà máy chế biến mù cao su.

Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu suất loại bỏ photphat tăng nhanh từ 78% đến 87% khi tăng tỷ lệ mol Mg^{2+} : PO_4^{3-} từ 1:1 đến 1,2:1 và đạt 96% khi tỷ lệ mol Mg^{2+} : PO_4^{3-} từ 1,3:1. Hiệu quả loại amoni tăng từ 68% lên 86% khi tăng tỉ lệ mol Mg^{2+} : PO_4^{3-} từ 1:1 đến 1,3:1 (xem hình 5). Kết quả này phù hợp với nhiều công trình nghiên cứu đã khẳng định tầm quan trọng của việc áp dụng tỷ lệ mol Mg^{2+} : PO_4^{3-} cao hơn giá trị theo lý thuyết, các tác giả quan sát và phát hiện ra hiệu quả tích cực trong việc loại bỏ photphat bằng cách tăng liều lượng Mg^{2+} : PO_4^{3-} từ 1 lên 1,3 [9, 10]. Trong nghiên cứu này, tỉ lệ mol của Mg^{2+} : PO_4^{3-} tăng từ 1:1 đến 1,3:1 nhằm mục tiêu thu hồi tối đa lượng photphat có trong nước thải và tránh dư thừa Mg^{2+} để giảm lượng hóa chất bổ sung.



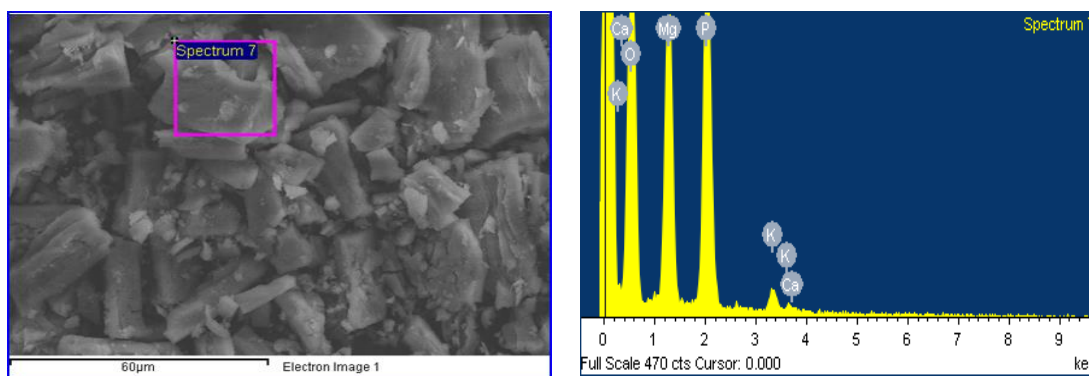
Hình 5. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ đến hiệu suất thu hồi photphat amoni có trong nước thải của Nhà máy chế biến mủ cao su.

3.5. Đánh giá sản phẩm struvit thu được từ nước thải chế biến mủ cao su

Mẫu kết tủa struvit thu được tại điều kiện thí nghiệm với tỷ lệ mol $Mg^{2+}:PO_4^{3-}:NH_4^+$ là 1,3:1:1; pH = 9,5; tốc độ khuấy 50 vòng/phút, thời gian phản ứng là 60 phút được đem đi chụp SEM và EDX để đánh giá thành phần chất lượng của sản phẩm.

Bảng 2. So sánh tỷ lệ % khối lượng các nguyên tố trong kết tủa struvit thu được khi không bổ sung magie từ thí nghiệm pH 9,5 và struvit tinh khiết.

TT	Nguyên tố	% Khối lượng (Kết tủa struvit từ thí nghiệm)	% Khối lượng (Struvit tinh khiết)
1	O	63,05	65,3
2	Mg	10,07	9,9
3	P	12,34	12,6
4	K	7,23	-
5	Ca	5,34	-
6	Tổng	100%	-



Hình 6. Hình chụp SEM và phổ EDS kết tủa struvit thu được từ thí nghiệm thu hồi amoni, photphat có trong nước thải chế biến mủ cao su.

Kết quả cho thấy, kết tủa ở dạng tinh thể rõ ràng, có màu trắng xen lẫn nâu sẫm, (xem hình 6). Phổ EDX và số liệu xác định tỷ lệ % khối lượng các nguyên tố trong kết tủa thu được (xem bảng 2) tại pH 9,5 có thành phần hóa học chủ yếu là P, Mg và O. Tỷ lệ (%) khối lượng các nguyên tố P, Mg và O lần lượt là 10,07%; 63,05% và 12,34%. Ngoài ra, trong kết tủa còn chứa cả thành phần Ca và K.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy, có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả thu hồi amoni và photpho có trong nước thải chế biến mủ cao su bằng phương pháp kết tủa struvit như: pH, thời gian phản ứng, nồng độ Ca^{2+} , tỉ lệ mol $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$. Căn cứ vào các kết quả thực nghiệm đã xác định được: Giá trị pH là khoảng 9,5; thời gian phản ứng là 60 phút, tỉ lệ mol của $\text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$ là 1,3:1 và lượng kết tủa thu được 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]. Lê Văn Cát, “Xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ và photpho,” Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Hà Nội, (2007).
- [2]. Viện Nghiên cứu Cao su Việt Nam (RRIV), Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST) và Đại học Công nghệ Nagaoka (NUT), “Báo cáo tổng kết Dự án tạo lập chu trình vòng khí thải cacbon với cao su thiên nhiên (ESCANBER),” Hà Nội, (2016).
- [3]. Li B., Boiarkina I., Yu W., Huang H. M., Munir T., et al, “Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design,” *Sci. Total Environ.*, **Vol. 648**, pp. 1244–1256, (2019).
- [4]. Siciliano A., Limonti C., Curcio G. M., Molinari R, “Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater,” *Sustainability*, **Vol. 12**, No. 18, pp. 7538, (2020).
- [5]. Siciliano A., Limonti C., Curcio G. M., Molinari R, “Advances in Struvite Precipitation Technologies for Nutrients Removal and Recovery from Aqueous Waste and Wastewater,” *Sustainability*, **Vol. 12**, No. 18, pp. 7538, (2020).
- [6]. Van der Hoek J., Duijff R., Reinstra O, “Nitrogen Recovery from Wastewater: Possibilities, Competition with Other Resources, and Adaptation Pathways,” *Sustainability*, **Vol. 10**, No. 12, pp. 4605, (2018).
- [7]. Booker, N. A., Priestley, A. J., & Fraser, I. H, “Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery,” *Environmental Technology*, **Vol. 20**, No. 7, pp. 777-782, (2010).
- [8]. Tansel B., Lunn G., Monje O, “Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions,” *Chemosphere*, **Vol. 194**, pp. 504–514, (2018).
- [9]. Najib M. D. authorShaymaa M. A. A. K. Z. M, “Struvite Crystallization: An Effective Technology for Nitrogen Recovery in Landfill Leachate,” *Water Sci. Technol. Libr.*, **Vol. 92**, pp. 143–166, (2020).
- [10]. Xiaoning Liu, Zhengyi Hu, Chunyou Zhu, Guoqi Wen, Xianchao Meng, Jia Lu, “Influence of process parameters on phosphorus recovery by struvite formation from urine” *Water Sci. Technol*, **Vol. 68**, No. 11, pp. 2434-2340, (2013).

ABSTRACT

Study on the effect of efficiency recovery ammonium and phosphate in rubber wastewater by struvite precipitation

The removal and recovery of Ammonium and phosphorus from rubber wastewater is an important issue to reduce water and environmental pollution. The aim of this study was to recover N and P from rubber wastewater through a crystallization process at different operational conditions. The effects of pH, Mg/P/NH₄ molar ratio, and reaction time on the yield of struvite recovery were discussed. The results showed that at the pH value of 9.5, The reaction time is 60 minutes, the optimal mole ratio $\text{Mg}^{2+} : \text{P-PO}_4^{3-} : \text{N-NH}_4$ is 1.3:1:1, the efficiency of ammonium and phosphorus removal is 82 and 96%, respectively; The volume of struvite precipitate obtained is 4.16 g/liter of rubber wastewater.

Keywords: Ammonium recovery; Struvite precipitation; Rubber wastewater.