

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHÔM SUNFAT ĐẾN QUÁ TRÌNH XỬ LÝ CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ VÀ CÁC CHẤT DINH DƯỠNG TRONG HỆ THỐNG THIẾU KHÍ - HIẾU KHÍ

A STUDY ON THE EFFECT OF ALUMINIUM SULFATE ADDITION ON ORGANIC AND NUTRIENT REMOVAL IN AN ANOXIC-AEROBIC SYSTEM

Đỗ Khắc Uẩn

Sungkyunkwan University, Korea
Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Rajesh Banu

Anna University Tirunelveli, India

Ick-Tae Yeom

Sungkyunkwan University, Korea

TÓM TẮT

Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của việc bổ sung nhôm sunfat đến quá trình xử lý các chất hữu cơ (COD) và các chất dinh dưỡng (N, P) trong nước thải tự tạo bằng hệ thống bể thiếu khí-hiếu khí. Trong thời gian vận hành hơn 200 ngày, nồng độ photpho đầu vào được thay đổi và tăng dần từ 5,5 mg/L lên 8,5 mg/L. Để kiểm soát nồng độ photpho trong dòng thải ra nhỏ hơn 1,0 mg/L, nhôm sunfat được bổ sung vào hệ thống với tỷ lệ mol Al:P là 2,2:1 và hàm lượng chất kết tủa tăng từ 59 mg/L đến 97 mg/L tương ứng với nồng độ photpho đầu vào. Việc bổ sung nhôm sunfat vào hệ thống đã làm tăng hiệu suất khử COD từ 91-95% lên 97-98% với nồng độ COD nằm trong khoảng 8-12 mg/L. Mặc dù nhôm sunfat không ảnh hưởng đến quá trình khử nitrat trong ngăn thiếu khí, nhưng có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình nitrat hóa trong bể hiếu khí. Kết quả là làm giảm hiệu suất xử lý nitơ từ 88% xuống còn 76%.

ABSTRACT

In the present study the effects of addition of aluminium sulfate on the organic and nutrient removal in synthetic wastewater were carried out by an anoxic-aerobic configuration. For more than 200 days of operation, influent TP concentrations stepwise increased by 5.5 mg/L to 8.5 mg/L. In order to control effluent TP less than 1.0 mg/L, aluminium sulfate was added into the system. Alum was used at Al:P molar ratio of 2.2:1 and the alum dosage increased by 59 mg/L to 97 mg/L according to the phosphorus concentration in the influent. With the alum addition, the COD removal efficiency was improved from 91-95% up to 97-98% with the effluent COD in the range of 8-12 mg/L. The addition of alum did not affect the denitrification process in the anoxic basin, but it did have a significant influence on the nitrification in the aerobic basin. As a result, the nitrogen removal efficiency decreased by 88% down to 76%.

1. Đặt vấn đề

Khi nước thải có nồng độ các chất dinh dưỡng (nitơ và photpho) cao thải vào các nguồn tiếp nhận (ao, hồ, sông suối,...) sẽ làm cho các loài tảo phát triển mạnh, dẫn đến hiện tượng phú dưỡng gây ảnh hưởng đến các hệ động thực vật thủy sinh [1]. Vì

vậy, cần thiết phải xử lý và giảm nồng độ của các chất dinh dưỡng này trước khi xả thải để ngăn ngừa hiện tượng trên.

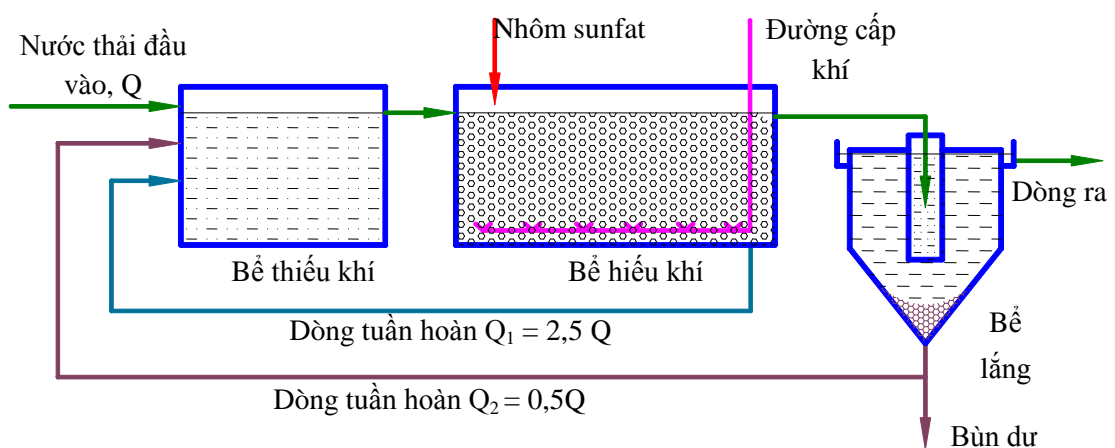
Thành phần photpho trong nước thải một phần bị suy giảm do hấp thụ vào sinh khối (bùn) trong quá trình sinh tổng hợp tế bào, phần còn lại có thể được xử lý bằng phương pháp kết tủa hóa học. Phương pháp kết tủa hóa học có khả năng loại bỏ 90 - 95% photpho với chi phí chấp nhận được [2]. Trong số các chất tạo kết tủa thông dụng như nhôm sunfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), sắt (III) clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và sắt (II) sunfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), thì nhôm sunfat có ưu điểm sử dụng với tỷ lệ mol thấp, pH tối ưu nằm trong khoảng 6 - 6,5 gần với pH của nước thải sinh hoạt [3]. Thành phần nitơ trong nước thải có thể được xử lý bằng phương pháp ôxi hóa-khử sinh học trong hệ thống thiếu khí - hiếu khí kết hợp. Phương pháp này đã chứng tỏ được khả năng xử lý đạt hiệu quả cao và có nhiều ưu việt về chi phí vận hành [1]. Trong hệ thống thiếu khí - hiếu khí, quá trình nitrat hóa xảy ra trong điều kiện hiếu khí nhờ hoạt động của hai nhóm vi khuẩn đặc trưng (*Nitrosomonas* và *Nitrobacter*). Nitrat hình thành trong quá trình nitrat hóa được chuyển hóa thành khí nitơ nhờ quá trình khử nitrat diễn ra trong bể thiếu khí.

Nghiên cứu này xác định hiệu quả của việc bổ sung nhôm sunfat đến quá trình xử lý photpho. Đồng thời nghiên cứu và đánh giá ảnh hưởng của nhôm sunfat đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ và đặc biệt đến quá trình nitrat hóa và khử nitrat trong hệ thống.

2. Phương pháp thí nghiệm

2.1. Hệ thống thiết bị dùng trong nghiên cứu

Sơ đồ nguyên lý của hệ thống bể thiếu khí - hiếu khí dùng trong nghiên cứu được mô tả trên hình 1. Các bể phản ứng được chế tạo bằng thủy tinh hữu cơ. Bể thiếu khí có thể tích 3,75 L ($D \times R \times C = 180 \times 100 \times 200$ mm) và bể hiếu khí có thể tích 4,75 L ($D \times R \times C = 240 \times 100 \times 200$ mm).



Hình 1. Hệ thống thiết bị dùng trong nghiên cứu

Nước thải được bơm vào hệ thống (sử dụng bơm định lượng) với lưu lượng $Q =$

900 mL/h. Trong bể hiếu khí, nồng độ ôxi hòa tan (DO) được duy trì ở mức 2,5 - 3,0 mg/L. Hỗn hợp bùn - nước thải từ ngăn hiếu khí được bơm tuần hoàn (lưu lượng $Q_1 = 2,5 Q$) trở lại ngăn thiếu khí phục vụ cho quá trình khử nitrat. Dòng ra khỏi ngăn hiếu khí được đưa sang bể lắng có thể tích làm việc 2,5 L (D x H = 160 x 125 mm) để lắng tách bùn. Sau quá trình lắng, nước trong tự chảy tràn ra ngoài. Một phần bùn lắng được bơm tuần hoàn trở lại ngăn thiếu khí (lưu lượng $Q_2 = 0,5Q$).

2.2. Nước thải và hóa chất sử dụng

Đối tượng dùng trong nghiên cứu này là nước thải tự tạo. Thành phần cơ bản của nước thải được cho trong bảng 1. Nước thải được chuẩn bị từ ba đến bốn lần trong mỗi tuần nhằm duy trì nồng độ đầu vào luôn ổn định. Trong giai đoạn ban đầu, tổng photpho (TP) đầu vào được chuẩn bị với nồng độ 5,5 mg/L, sau đó nồng độ photpho được tăng dần đến 8,5 mg/L bằng cách tăng khối lượng KH_2PO_4 .

Bảng 1. Thành phần cơ bản của nước thải tổng hợp

Thành phần	Đơn vị	Giá trị	Ghi chú
Glucosa	mg/L	420	COD = 450±5 mg/L
NH_4Cl	mg/L	155	TN = 40±1 mg/L.
$NaHCO_3$	mg/L	220	
KH_2PO_4	mg/L	24 - 38	TP = 5,5 - 8,5 mg/L
$MnCl_2.4H_2O$	mg/L	0,19	
$MgSO_4.7H_2O$	mg/L	5,60	
$FeCl_3.6H_2O$	mg/L	0,88	
$CaCl_2.2H_2O$	mg/L	1,30	

2.3. Thí nghiệm xác định hàm lượng chất kết tủa thích hợp

Sau khi hệ thống vận hành ổn định, hỗn hợp bùn - nước thải trong bể hiếu khí được sử dụng cho thí nghiệm xác định hàm lượng nhôm sunfat cần thiết để kiểm soát nồng độ TP trong dòng thải ra nhỏ hơn 1,0 mg/L.

Các thí nghiệm được thực hiện bằng thiết bị Jar-test (Model SJ-10, Young Hana Tech. Co., LTD). Trong mỗi mẻ thí nghiệm, 1000 mL nước thải đưa vào bình phản ứng. Nồng độ chất kết tủa thay đổi từ 10 đến 90 mg/L. Giai đoạn khuấy nhanh trong 2 phút ở tốc độ 200 vòng/phút, tiếp theo là khuấy chậm trong 30 phút với tốc độ 30 vòng/phút. Sau khi lắng trong 30 phút, tiến hành phân tích tổng photpho để xác định tỷ lệ chất tạo

kết tủa thích hợp.

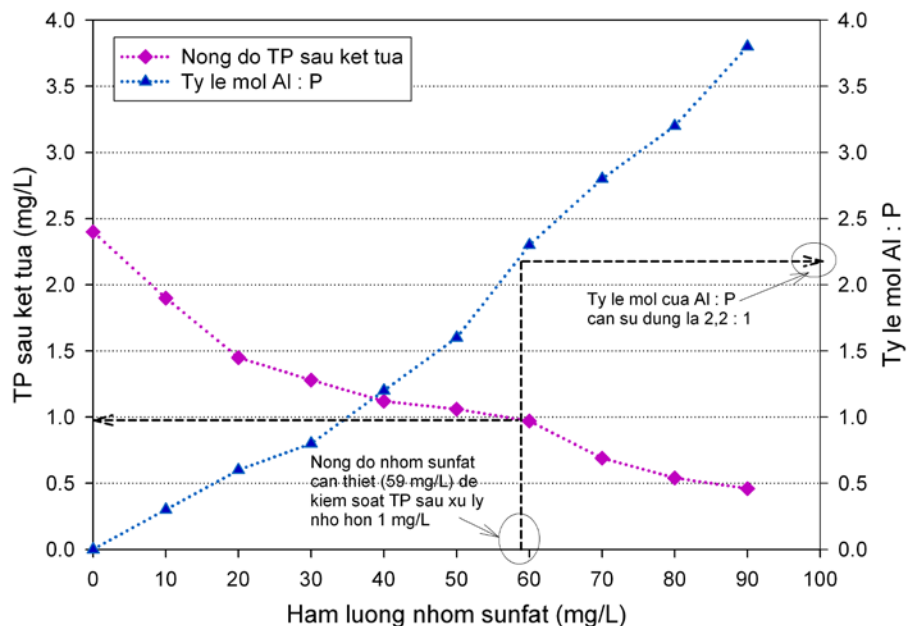
2.4. Phương pháp phân tích

Nhu cầu ôxi hóa hóa học (COD), nồng độ chất rắn lơ lửng (MLSS), nồng độ chất rắn lơ lửng bay hơi (MLVSS), tổng photpho (TP), nitrat (NO_3^-), tổng nitơ (TN) của nước thải trước và sau xử lý được phân tích theo các phương pháp chuẩn (theo hướng dẫn trong tài liệu APHA [4]). Nồng độ amoni (NH_4^+) xác định bằng phương pháp điện cực chọn lọc ion (Thermo Orion, Model 95-12).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hàm lượng chất kết tủa

Hàm lượng nhôm sunfat dùng để kết tủa photpho dễ dàng xác định được bằng việc sử dụng hệ thống Jar-test tiêu chuẩn. Kết quả tiến hành các thí nghiệm đơn lẻ này thể hiện trên hình 2. Theo lý thuyết, tỷ lệ mol giữa Al : P là 1 : 1. Tuy nhiên, điều này không thể đạt được trong thực hành, và tỷ lệ thực tế giữa Al : P luôn lớn hơn 2 [5]. Kết quả thu được từ thí nghiệm có thể thấy rõ rằng hàm lượng nhôm sunfat cần thiết phải sử dụng để kiểm soát nồng độ photpho trong dòng thải ra sau xử lý nhỏ hơn 1,0 mg/L là 59 mg/L, tương ứng với tỷ lệ mol giữa Al : P là 2,2 : 1. Kết quả này sẽ được áp dụng để tính toán hàm lượng nhôm sunfat cần phải bổ sung vào hệ thống thí nghiệm vận hành liên tục.

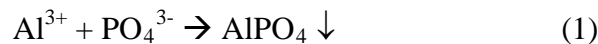


Hình 2. Hàm lượng nhôm sunfat và tỷ lệ mol của Al : P cần dùng để kiểm soát TP nhỏ hơn 1,0 mg/L

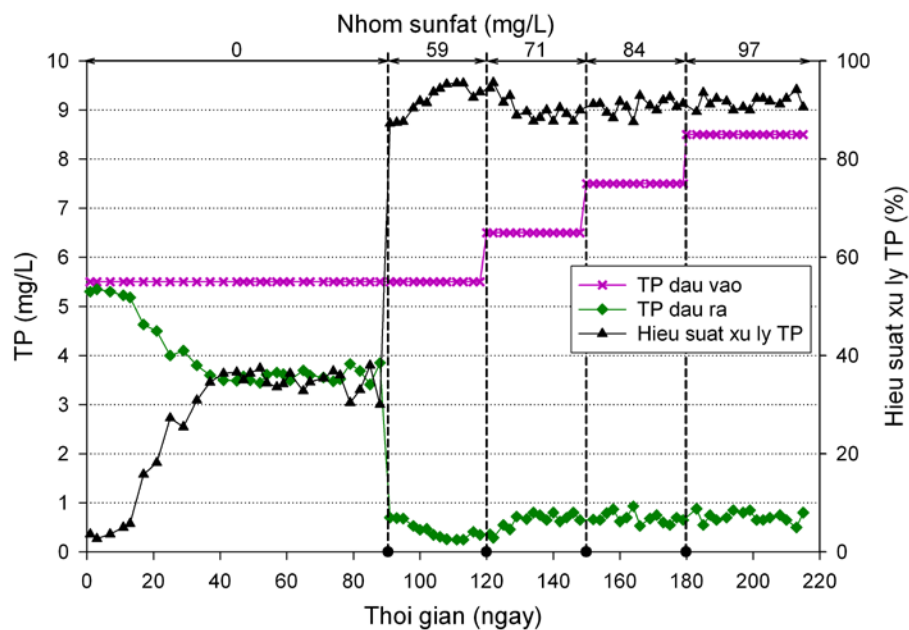
3.2. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến hiệu quả xử lý photpho

Trong giai đoạn đầu, hệ thống được vận hành ổn định trong khoảng 90 ngày không bổ sung nhôm sunfat. Nồng độ MLSS của hệ thống được duy trì trong khoảng 2500 - 3500 mg/L nhờ hàng ngày thải bỏ bùn dư. Lưu lượng bùn dư thải ra là 220 - 280 mL/ngày, tương ứng với thời gian lưu bùn trong hệ thống dao động từ 12 đến 16 ngày. Hiệu suất hấp thụ photpho trong quá trình sinh tổng hợp tế bào đạt khoảng 34 - 38%. Nồng độ photpho trong dòng thải ra dao động trong khoảng 3,5 - 3,7 mg/L. Lượng photpho sau khi hấp thụ vào sinh khối được thải ra khỏi hệ thống cùng với bùn dư.

Trong các giai đoạn tiếp theo, nhôm sunfat được chuẩn bị ở dạng dung dịch chuẩn và được bổ sung trực tiếp vào ngăn hiếu khí bằng bơm định lượng để thực hiện quá trình kết tủa photphat. Với nồng độ TP trong các giai đoạn khác nhau, hàm lượng nhôm sunfat được bổ sung tương ứng với tỷ lệ mol giữa Al : P là 2,2. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến quá trình xử lý photpho tại các giá trị TP đầu vào khác nhau được thể hiện trên hình 3. Trong quá trình kết tủa, Al^{3+} kết hợp với PO_4^{3-} để tạo thành kết tủa nhôm photphat và được tách ra theo phương trình phản ứng sau [1].



Kết quả thu được sau thời gian vận hành hơn 100 ngày cho thấy nồng độ



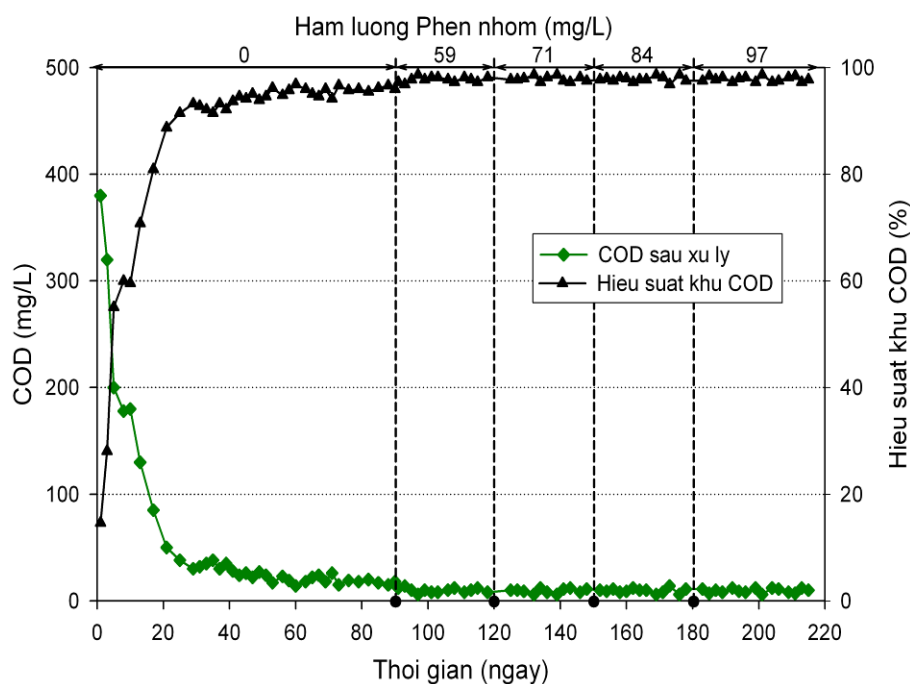
Hình 3. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến hiệu suất xử lý photpho

photpho trong dòng thải ra được kiểm soát ổn định và luôn thấp hơn 1,0 mg/L, tương ứng với hiệu suất xử lý photpho của hệ thống đạt đến 89-92%.

3.3. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến hiệu suất khử COD

Hiệu suất khử COD trong hệ thống được biểu diễn trên hình 4. Ở giai đoạn vận

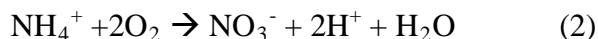
hành ban đầu (không bổ sung nhôm sunfat) nồng độ COD trong dòng thải ra nằm trong khoảng 16-20 mg/L và tương ứng với hiệu suất khử dao động từ 91 - 95%. Sau khi bổ sung nhôm sunfat, nồng độ COD trong dòng thải ra đã giảm nhẹ xuống còn 8-12 mg/L. Hiệu suất khử COD ở giai đoạn này tăng lên 97 - 98%. Như vậy, hiệu suất khử COD của hệ thống hầu như không bị ảnh hưởng và có phần được cải thiện chút ít sau khi bổ sung nhôm sunfat. Việc giảm COD trong quá trình kết tủa photpho vì nhôm sunfat đóng vai trò là một chất keo tụ, do đó có tác dụng tích cực đến quá trình lắng, dẫn đến chất lượng dòng thải sau lắng được cải thiện.



Hình 4. Hiệu suất khử COD trong hệ thống

3.4. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến quá trình xử lý nitơ

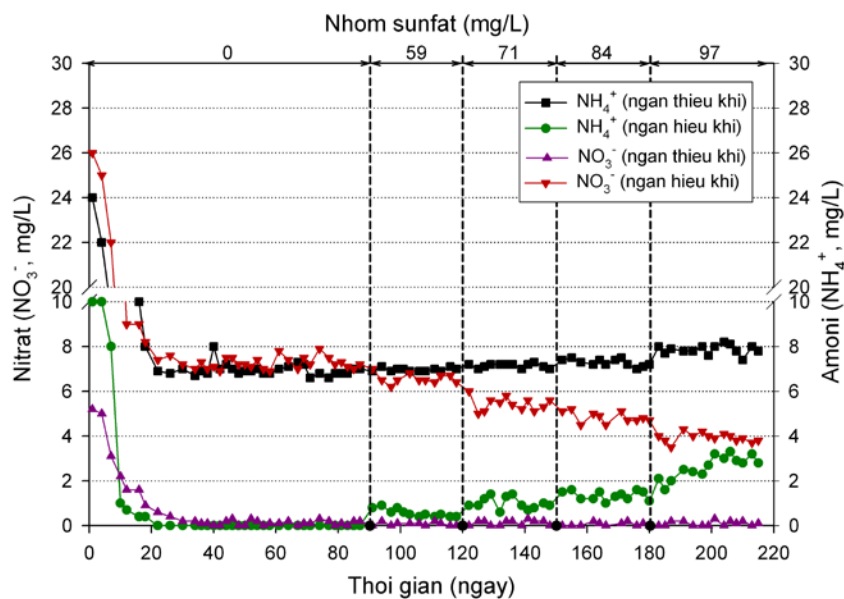
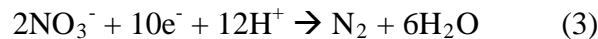
Quá trình xử lý nitơ bằng phương pháp sinh học gồm hai giai đoạn. Giai đoạn thứ nhất, amoni được chuyển hóa thành nitrit, sau đó tiếp tục ôxi hóa thành nitrat trong điều kiện hiếu khí (quá trình nitrat hóa). Phản ứng ôxi hóa tổng cộng có thể được mô tả bằng phương trình phản ứng sau [1].



Khi chưa bổ sung nhôm sunfat, nồng độ amoni trong bể hiếu khí hầu như bằng không (hình 5). Trong giai đoạn này, nồng độ nitrat trong bể hiếu khí dao động từ 7,1 - 7,9 mg/L. Kết quả chỉ ra rằng khi chưa bổ sung nhôm sunfat thì quá trình nitrat hóa đã xảy ra hoàn toàn và toàn bộ amoni đã bị ôxi hóa thành nitrat. Sau khi bổ sung nhôm sunfat, amoni trong thể hiếu khí bắt đầu tăng lên, nằm trong khoảng 0,5 - 0,8 mg/L (đối với hàm lượng nhôm sunfat 59 mg/L). Khi tiếp tục tăng hàm lượng nhôm sunfat, nồng

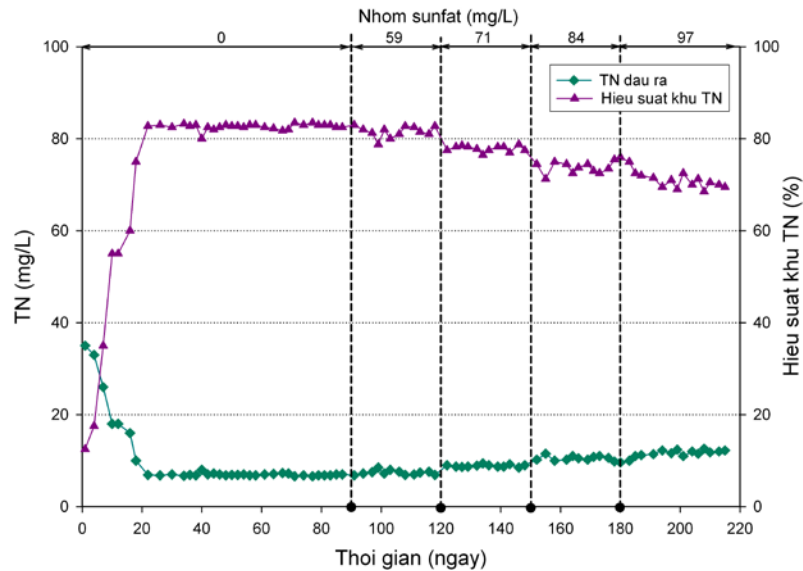
độ amoni trong bể hiếu khí cũng tăng lên. Khi hàm lượng nhôm sunfat sử dụng ở mức 97 mg/L, amoni trong bể hiếu khí đã tăng lên đến 1,8 - 3,0 mg/L. Đối với nitrat, nồng độ trong bể hiếu khí bắt đầu giảm từ khoảng 6,4 - 7,0 mg/L xuống đến 3,5 - 4,2 mg/L khi hàm lượng nhôm sunfat tương ứng là 59 và 97 mg/L. Như vậy, từ các kết quả thu được cho thấy việc bổ sung nhôm sunfat vào hệ thống đã gây ảnh hưởng và làm giảm tốc độ của quá trình nitrat hóa.

Trong giai đoạn thứ hai, nitrat bị khử thành khí nitơ trong điều kiện thiếu ôxi hòa tan (diễn ra trong bể thiếu khí), phản ứng có thể được biểu diễn theo phương trình sau [1].



Hình 5. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến quá trình nitrat hóa và khử nitrat

Từ hình 5, có thể thấy trong toàn bộ thời gian vận hành, nitrat không bị tích tụ của trong bể thiếu khí. Nồng độ nitrat trong bể thiếu khí rất thấp (nhỏ hơn 0,4 mg/L) cho thấy rằng quá trình khử nitrat đã diễn ra hoàn toàn. Như vậy, hầu như toàn bộ lượng nitrat đưa từ bể hiếu khí sang bể thiếu khí đã bị khử thành khí nitơ đi vào khí quyển. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc bổ sung nhôm sunfat đã không gây ảnh hưởng đến quá trình khử nitrat.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhôm sunfat đến hiệu suất xử lý nitơ

Tuy nhiên, quá trình xử lý nitơ bao gồm hai giai đoạn nối tiếp. Như trên đã phân tích, do quá trình nitrat hóa đã bị suy giảm sau khi bổ sung nhôm sunfat vào hệ thống, cho nên cuối cùng hiệu suất xử lý nitơ tổng cộng cũng bị ảnh hưởng. Hình 6 tổng hợp kết quả biểu diễn ảnh hưởng của nhôm sunfat đến hiệu suất xử lý nitơ. Trong giai đoạn ban đầu (không bổ sung chất tạo kết tủa) hiệu suất xử lý TN nằm trong khoảng 86 - 88%. Hiệu suất khử nitơ bắt đầu giảm khi tăng hàm lượng nhôm sunfat. Với hàm lượng nhôm sunfat là 59 mg/L, hiệu suất khử nitơ đã suy giảm xuống 82 - 84%. Hiệu suất xử lý tiếp tục giảm xuống đến 74 - 76% khi hàm lượng nhôm sunfat tăng lên 97 mg/L.

4. Kết luận

Mục đích chính của việc bổ sung nhôm sunfat vào hệ thống thiếu khí - hiếu khí sử dụng trong nghiên cứu này nhằm kiểm soát nồng độ photpho trong dòng thải ra thấp, góp phần ngăn ngừa hiện tượng phú dưỡng tại các nguồn tiếp nhận. Với tỉ lệ mol Al : P đã sử dụng là 2,2 : 1, hệ thống hoàn toàn kiểm soát được TP trong dòng thải ra nhỏ hơn 1,0 mg/L. Với vai trò là chất keo tụ, phèn nhôm đã làm tăng hiệu suất khử COD lên đến 97 - 98% (hiệu suất khử tăng thêm từ 3 - 6%). Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng mặc dù nhôm sunfat không gây ảnh hưởng đến quá trình khử nitrat, nhưng chúng lại gây ảnh hưởng đến quá trình nitrat hóa, làm tốc độ nitrat hóa bị suy giảm đáng kể, và kết quả chung là đã làm giảm hiệu suất xử lý nitơ của hệ thống từ 88% (khi chưa bổ sung nhôm sunfat) xuống còn 76% (khi hàm lượng nhôm sunfat tăng lên đến 97 mg/L).

Một vấn đề phát sinh do việc bổ sung chất tạo kết tủa vào hệ thống xử lý nước thải là làm tăng lượng bùn thải ra. Do đó, nghiên cứu tiếp theo được tiến hành nhằm khắc phục vấn đề này bằng cách đưa một phần bùn dư sang công đoạn tiền xử lý theo phương pháp nhiệt-hóa học. Bùn dư sau tiền xử lý sẽ được tuần hoàn trở lại hệ thống

nhằm cung cấp một nguồn hữu cơ cho quá trình khử nitrat.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Metcalf and Eddy: *Wastewater Engineering treatment and reuse*. 4th edition, Mc Graw Hill publication, New York, USA, 2003.
- [2] Valve M., Rantanen P. and Kallio J.: Enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater with partial simultaneous precipitation. *Water Science and Technology*, 46, 2005, 249-255.
- [3] Xie W., Qunhui W., Hongzhi M., Yukihide O. and Hiroaki, I.O.: Study on phosphorus removal using a coagulation system. *Process Biochemistry*, 40, 2005, 623-627.
- [4] APHA: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed., American Public Health Association, American Water Works Association, *Water Pollution and Control Federation*, Washington, DC, 2005
- [5] Wang Y., Han T., Xu B.G. and Tan Z.: Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex method in Tianjin, China. *Journal of Hazardous and Materials*, 21, 2005, 183-186.