

CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH KẾT TỦA PHOTPHAT TRONG NƯỚC THẢI CÓ ĐỘ KIỀM THẤP

FACTORS AFFECTING PHOSPHORUS PRECIPITATION IN LOW ALKALINITY WASTEWATER

Đỗ Khắc Uẩn

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Sungkyunkwan University

Rajesh Banu, Ick-tae Yeom

Sungkyunkwan University

TÓM TẮT

Ảnh hưởng của pH, hàm lượng chất kết tủa và các thông số vận hành (khuấy chậm và thời gian lắng) đến quá trình xử lý photpho bằng nhôm sunphat trong nước thải có độ kiềm thấp (< 50 mg/L tính theo CaCO₃) được thực hiện bằng thiết bị Jar-test. Kết quả thu được hàm lượng của nhôm sunphat bổ sung và hiệu quả xử lý photpho phụ thuộc vào pH của nước thải sau khi bổ sung chất kết tủa. pH tối ưu cho quá trình kết tủa photphat đạt hiệu quả nằm trong khoảng 5,7 - 5,9. Thời gian tối ưu của giai đoạn khuấy chậm và giai đoạn lắng là 20 phút. Trong nghiên cứu này, khi áp dụng tỷ lệ mol giữa Al:P là 3:1 ở điều kiện pH 7, nồng độ photpho trong nước sau xử lý thấp hơn 0,3 mg/L.

ABSTRACT

The influence of pH, precipitant dosage and operational conditions (such as slow mixing and settling time) on the phosphorus removal using alum in low alkalinity wastewater (< 50 mg/l as CaCO₃) was carried out by jar-test equipment. From the experiment it was found that the dosage of alum and removal of phosphorus depend on the pH of the wastewater after addition of precipitant. The optimum pH for efficient phosphorus removal was in the range of 5,7 - 5,9. The optimum time for slow mixing and settling was 20 minutes. In the present study, when an al:p mole ratio of 3:1 was applied at pH 7, total phosphorous in the effluent can be controlled at the low level of 0.3 mg/l.

1. Đặt vấn đề

Photpho là một nguyên tố dinh dưỡng quan trọng đối với sự phát triển của thực vật và vi sinh vật. Việc thải chất dinh dưỡng này vào các nguồn tiếp nhận trong tự nhiên làm tăng sự phát triển của tảo và dẫn đến hiện tượng phú dưỡng trong các hồ và sông suối [1]. Do đó cần phải giảm nồng độ photpho trong dòng thải sau xử lý thứ cấp để ngăn ngừa hiện tượng trên.

Các phương pháp xử lý photpho bao gồm ba loại chính: vật lý, hóa học và sinh học [2]. Trong đó, phương pháp hóa học, kết tủa photpho bằng muối kim loại đã được ứng dụng rộng rãi [3-5]. Các chất kết tủa thường dùng bao gồm Al₂(SO₄)₃.18H₂O, FeCl₃.6H₂O, Fe₂(SO₄)₃, FeSO₄.7H₂O và Ca(OH)₂ [6].

Nói chung, hiệu suất xử lý photpho bằng kết tủa hóa học chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác nhau. Đặc biệt, trong trường hợp nước thải có độ kiềm thấp, việc xử lý photpho bằng kết tủa rất khó thực hiện bởi vì pH thay đổi rất nhanh ngay sau khi bổ sung chất kết tủa.

Vì vậy, mục đích của nghiên cứu này là xác định những ảnh hưởng của hàm lượng chất nhôm sunphat, pH, thời gian khuấy, thời gian lắng đến quá trình kết tủa photphat trong nguồn nước thải có độ kiềm thấp.

2. Phương pháp tiến hành

Đặc trưng cơ bản của nước thải (sau xử lý thứ cấp, có độ kiềm rất thấp) dùng trong nghiên cứu: pH = 6,7; COD = 18,0 mg/L; TP = 2,9 mg/L; SS = 8,5 mg/L; Độ kiềm = 50 mg/L tính theo CaCO₃. Chất kết tủa được sử dụng là nhôm sunphat (Al₂(SO₄)₃.18H₂O, KLPT = 666.0 g/mol).

Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng (20±2°C), sử dụng bộ thiết bị Jar-test (Model SJ-10, Young Hana Tech. Co., LTD) với sáu cách khuấy dạng mái chèo. Trong mỗi mẻ thí nghiệm, lấy 1000 mL nước thải đưa vào mỗi bình phản ứng. Sử dụng các dung dịch kiềm (1N NaOH) hoặc axit (0,1NHCl) để điều chỉnh pH theo yêu cầu. Giai đoạn khuấy nhanh từ 1-2 phút ở tốc độ 200 vòng/phút, tiếp sau đó là khuấy chậm trong 30 phút với tốc độ 30 vòng/phút.

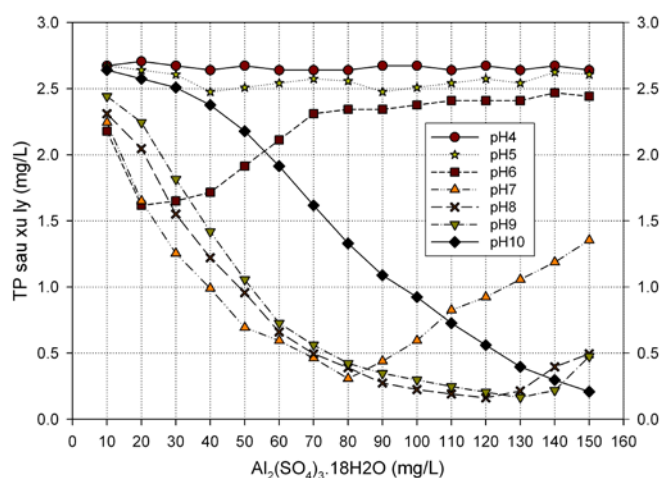
Sau khi lắng (30 phút), các mẫu được đo đặc và phân tích các chỉ tiêu pH, tổng photpho (TP), nhu cầu ôxi hóa học (COD), và tổng chất rắn lơ lửng (TSS). Độ pH của các mẫu được đo bằng thiết bị Horiba Navi - pH meter (Model F-54, Japan). COD, TP được phân tích theo phương pháp chuẩn, sử dụng thiết bị Hach DR/2500 (USA). TSS được tiến hành theo phương pháp chuẩn, hướng dẫn chi tiết trong tài liệu APHA [7].

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất kết tủa

Ảnh hưởng của nhôm sunphat (Al₂(SO₄)₃.18H₂O) đến quá trình kết tủa photpho được thể hiện trên hình 1. Khi bổ sung 1 mole nhôm sunphat vào nước sẽ tiêu tốn 6 mol độ kiềm (tính theo bicacbonat) nên đã dẫn đến kết quả làm giảm độ pH [8]. Vì nước thải có độ kiềm thấp (50 mg/L), nên hàm lượng nhôm sunphat đóng vai trò quan trọng trong việc xử lý photpho. Ví dụ, trong trường hợp pH 7, khi hàm lượng nhôm sunphat tăng lên đến 80 mg/L (giá trị tối ưu) đã làm tăng hiệu suất xử lý photpho. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng nhôm sunphat đã làm giảm hiệu suất xử lý photpho. Ở điều kiện pH 6, mặc dù phản ứng kết tủa vẫn diễn ra nhưng hiệu suất xử lý photpho vẫn giảm ngay ở hàm lượng nhôm sunphat thấp (20 mg/L). Lý do là khi tăng hàm lượng phèn nhôm đã đột ngột làm thay đổi pH tối ưu đến giới hạn không thích hợp cho quá trình kết tủa photphat. Khi thay đổi hàm lượng nhôm sunphat tại pH 4 và 5 không gây ảnh hưởng lớn đến quá trình xử lý photpho, vì trong trường hợp khoảng pH nhỏ hơn 5,5 quá trình hydrat phèn nhôm không xảy ra. Đối với pH 8, 9 và 10, hiệu suất xử lý photpho tăng lên khi tăng hàm lượng nhôm sunphat đến 130 - 140 mg/L. Như vậy, để có thể đạt được

hiệu suất xử lý cao, với nồng độ TP sau xử lý nhỏ hơn 0,1 mg/L, thì cần phải bổ sung thêm độ kiềm. Nếu không, cho dù tăng hàm lượng chất kết tủa cũng không có ý nghĩa và thực tế đã làm giảm hiệu quả xử lý.



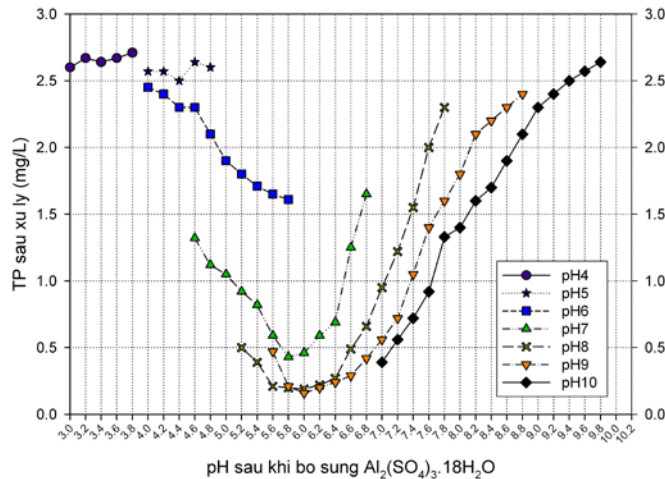
Hình 1. Ảnh hưởng của nhôm sunphat đến kết tủa photphat

3.2. Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đến quá trình kết tủa photpho bằng nhôm sunphat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) được mô tả trên hình 2. Hiệu suất xử lý phụ thuộc nhiều vào pH của nước thải [9]. Sau khi $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ được bổ sung, pH của nước thải giảm xuống. Điều này là do thực tế một phần phen nhôm đã bị kết tủa dưới dạng hydroxit và H^+ hình thành trong nước theo phản ứng sau [10]: $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$.

Đối với nước thải có độ kiềm thấp, pH sau khi bổ sung chất kết tủa trở nên quan trọng hơn so với pH ban đầu. Từ hình 2 có thể thấy rõ, pH sau khi bổ sung nhôm sunphat đã giảm và đi qua điểm pH tối ưu rất nhanh dẫn đến hiệu suất xử lý giảm xuống, ngay cả trong khoảng pH tối ưu (6 – 7) đã được khuyến cáo [10]. Ví dụ, trong trường hợp pH 6, hiệu suất xử lý photpho vẫn đạt kết quả cao hơn (kể cả khi hàm lượng phen nhôm thấp (10 mg/L)) so với hiệu suất tại các giá trị pH khác (pH 7, 8, 9 và 10). Nhưng khi tăng hàm lượng chất kết tủa, hiệu suất xử lý tại pH 6 đã giảm nhanh hơn so với hiệu suất tại các giá trị pH khác. Điều này là do việc pH đã giảm nhanh ngay sau khi bổ sung phen nhôm. Trong các điều kiện pH 6, 7, 8, 9 và 10, nồng độ photpho trong nước thải sau kết tủa đã giảm xuống thấp nhất (hay nói cách khác đạt hiệu quả xử lý cao nhất) trong khoảng pH 5,7 - 5,9. Ngoài khoảng pH này, việc tăng hay giảm pH đều làm giảm hiệu suất xử lý (nồng độ photpho sau xử lý tăng lên), cá biệt ở điều kiện pH 4 và 5, hầu như không có vai trò gì cho quá trình kết tủa photpho. Như vậy, rõ ràng khoảng dao động của pH để xử lý photpho trong nước thải có độ kiềm thấp nằm giữa 5,7 và 5,9. Khoảng pH hẹp này đóng vai trò là ngưỡng giới hạn, vì nếu bổ sung thêm chất kết tủa trong khoảng pH này sẽ làm giảm hiệu suất xử lý photpho. Như vậy, giá trị pH thích hợp nhất để kết tủa photpho trong nước thải có độ kiềm thấp bằng nhôm sunphat cũng gần với giới hạn pH tối ưu (pH 6-7) đã được công bố trước đây [11]. Rõ ràng từ hình 2

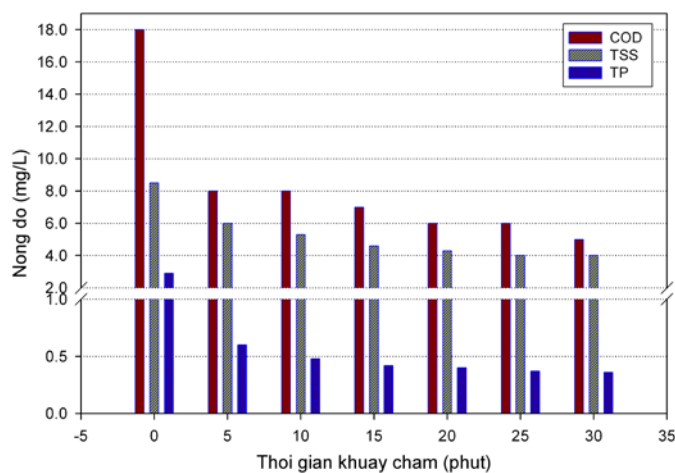
hiệu suất xử lý photpho với hàm lượng phèn nhôm thấp tại pH 6 và 7 đều cao hơn so với hiệu suất tại các giá trị pH khác. Mặc dù việc khử photphat cao hơn pH 6 đối với hàm lượng thấp (10 mg/L), pH 7 được lựa chọn đối với giai đoạn thí nghiệm tiếp theo. pH 7 được lựa chọn bởi vì nó có thể giảm xuống giá trị TP dưới 0,5 mg/L, là giới hạn cần thiết để ngăn ngừa sự phát triển của tảo [12].



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý photpho

3.3. Ảnh hưởng của thời gian khuấy chậm

Giai đoạn khuấy chậm có vai trò quan trọng trong quá trình kết tủa, tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành các bông bùn lớn để tăng khả năng lắng [6]. Do đó, cần xác định thời gian cần thiết và tối ưu cho giai đoạn này bằng cách tiến hành với các thời gian khuấy chậm khác nhau, lần lượt thay đổi từ 5, 10, 15, 20, 25 và 30 phút. Sau khi để lắng trong thời gian 30 phút, các mẫu được phân tích đối với TP, COD, và TSS (với nồng độ nhôm sunphat bổ sung là 70 mg/L). Ảnh hưởng của thời gian khuấy chậm đến hiệu suất xử lý được biểu diễn trên hình 3 (giá trị ở thời điểm 0 là mẫu so sánh).



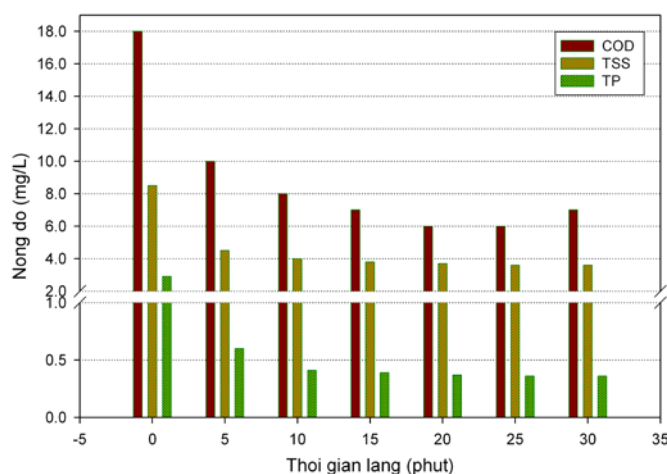
Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian khuấy chậm đến quá trình xử lý

Từ hình vẽ có thể thấy rõ rằng quá trình xử lý photpho hầu như không bị ảnh hưởng bởi quá trình khuấy chậm, trong khi đó, COD và TSS đạt hiệu suất ổn định sau

15 phút. Do nồng độ TP, COD và TSS sau xử lý thay đổi không đáng kể sau 20 phút khuấy chậm, nên các thí nghiệm tiếp theo được khuấy chậm trong 20 phút ở tốc độ 30 vòng/phút.

3.4. Ảnh hưởng của thời gian lắng

Để xác định ảnh hưởng của thời gian lắng đến các hiệu suất xử lý TP, COD, và TSS, các điều kiện sau được duy trì: khuấy nhanh ở 200 vòng/phút trong 1 phút; khuấy chậm ở 30 v/p trong 20 phút. Tiến hành lấy mẫu tại các thời gian lắng khác nhau, lần lượt sau 5, 10, 15, 20, 25 và 30 phút. Các kết quả phân tích được thể hiện trên hình 4 (các giá trị ở thời điểm 0 là mẫu so sánh). Từ hình vẽ cho thấy bông keo lắng nhanh trong khoảng 5 phút đầu tiên và chỉ thay đổi chút ít sau 15 phút lắng. Tương tự, nồng độ COD và TSS sau xử lý cũng không thay đổi sau 20 phút lắng. Vì vậy, có thể xác định thời gian lắng thích hợp là 20 phút.

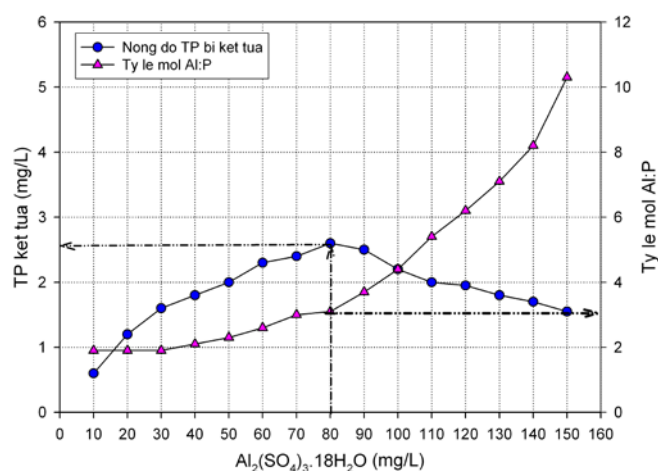


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian lắng đến quá trình xử lý

3.5. Kiểm tra hiệu suất xử lý tại các điều kiện tối ưu

Sau khi xác định được các thông số tối ưu đối với quá trình kết tủa photpho trong nước thải có độ kiềm thấp, thí nghiệm tiếp theo được thực hiện để xác định hiệu suất xử lý chung. Kết quả thu được biểu diễn trên hình 5. Ở điều kiện pH 7 (được lựa chọn cho thí nghiệm này) hiệu suất xử lý tăng lên khi tăng dần hàm lượng nhôm sunphat đến 80 mg/L. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý bắt đầu giảm xuống khi nhôm sunphat tăng từ 80 mg/L đến 90 mg/L, đây chính là ngưỡng bổ sung chất kết tủa đối với nguồn nước thải có độ kiềm thấp.

Theo lý thuyết, tỷ lệ mol đối với việc khử photpho bằng phèn nhôm là 1:1. Tuy nhiên, điều này không bao giờ đạt được trong thực tế và tỷ lệ cần dùng thường lớn hơn từ 2 - 3 lần [10]. Trong nghiên cứu này, với tỷ lệ mol giữa Al:P là 3:1 hoàn toàn đảm bảo được TP trong nước sau xử lý thấp hơn 0,3 mg/L. Với lượng chất kết tủa dư, bên cạnh thực hiện quá trình xử lý photpho, chúng còn làm giảm đáng kể hàm lượng COD sau xử lý.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhôm sunphat và tỷ lệ mol Al:P đến quá trình xử lý

4. Kết luận

Bằng việc sử dụng hệ thống thiết bị Jar-test tiêu chuẩn đã xác định được các yếu tố ảnh hưởng của quá trình kết tủa photphat bằng nhôm sunphat trong nước thải có độ kiềm thấp. Sau khi bổ sung chất kết tủa, pH của nước thải đóng vai trò quan trọng đối với xử lý photpho. Khi pH của nước thải nằm trong khoảng 5,7 - 5,9 thì việc bổ sung chất kết tủa đã làm giảm hiệu suất xử lý. Để tăng hiệu suất xử lý, chỉ có thể thực hiện bằng cách bổ sung thêm độ kiềm. Thời gian khuấy chậm và thời gian lắng tối ưu xác định được đều là 20 phút. Tỷ lệ mol tối ưu để kết tủa 1 mol photpho bằng nhôm sunphat là 2,3 mol. Kết quả ban đầu này đang áp dụng cho những nghiên cứu đang tiến hành tiếp theo nhằm xử lý photpho trong hệ thống xử lý nước thải có độ kiềm thấp ở quy mô nhỏ và vận hành liên tục.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Mervat E. and Logan A.W. *Removal of phosphorus from secondary effluent by a matrix filter*. *Desalination*, 106: 247-253 (1996).
- [2] Wang X.J., Xia S.Q., Chen L., Zhao J.F., Renault N.J. and Chovelon J.M. *Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor*. *Process Biochemistry*, 41: 824-828 (2006).
- [3] Yeoman S., Stephenson T., Lester J.N. and Perry R. *The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review*. *Environment Pollution*, 49: 183-233 (1988).
- [4] Wang Y., Han, T., Xu Bao G. and Tan Z. *Optimization of phosphorus removal from secondary effluent using simplex method in Tianjin, China*. *Journal of Hazardous Matererials*, 21: 183-186 (2005).
- [5] Lee S.I., Weon S.Y., Lee C.W. and Koopman B. *Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern*. *Chemosphere*, 51: 265-271 (2003).

- [6] Metcalf and Eddy. *Wastewater engineering treatment disposal and reuse*. McGraw-Hill, USA. (2003).
- [7] 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).
- [8] Vernon L.S., David J. *Water chemistry*. John Wiley and Sons, USA. (1980).
- [9] Lujubinko L., Julianna G., Mirjana D. and Tatjana K. Optimization of pH value and aluminium sulphate quantity in the chemical treatment of molasses. *European Food Research and Technology*, 220: 70-73 (2004).
- [10] De Hass D.W., Wentzel M.C. and Ekama G.A. The use of simultaneous chemical precipitation in modified activated sludge systems exhibiting biological excess phosphate removal Part 1: Literature review. *Water SA*, 26(4): 439-452 (2000).
- [11] Georgantas D.A., Grigoropoulou H.P. Phosphorus and organic matter removal from synthetic waster using alum and aluminum hydroxide. *Global NEST Journal*, 8(2): 121-130 (2006).
- [12] Robert J., Takashi S. and Motoharu M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. *Microbiology Reviews*, 27: 99-127 (2003).