#### Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý phôtphat trong nước bằng phèn nhôm

Trần Văn Quy1, \*, Nguyễn Thị Hà1, Nguyễn Thành Đồng2, Nguyễn Viết Hoàng2

1*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 334 Nguyễn Trãi, Hà Nội, Việt Nam*

*2 Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt,Hà Nội, Việt Nam*

**Tóm tắt**: Ảnh hưởng của pH, thời gian phản ứng, tỷ lệ mol Al3+/P, nồng độ photphat đầu vào và hàm lượng polyme đến quá trình xử lý photphat bằng phèn nhôm sunphat trong nước đã được thực hiện. Kết quả thu được cho thấy điều kiện tối ưu để loại bỏ phôtphat bằng Al2(SO4)3.18H2O cụ thể như sau: pH khoảng 6,0; thời gian phản ứng khoảng 30 phút; tỷ lệ mol Al3+/P là 2:1; hàm lượng polyme 1,0 mg/L. Nồng độ phôtphat đầu vào ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất xử lý. Điều kiện tối ưu đã được áp dụng thử nghiệm để xử lý phôtphat trong nước thải lấy từ sông Tô Lịch và cho kết quả phù hợp.

*Từ khóa*: Xử lý phôtphat; kết tủa hóa học; các yếu tố ảnh hưởng.

**1. Đặt vấn đề**

Ô nhiễm phôtpho (P) là một mối đe dọa nghiêm trọng đối với hệ sinh thái thủy sinh và giảm chất lượng nguồn nước sạch [1]. Trong thực tế, nồng độ phôtphatkhông giống nhau (trong các nguồn thải), mg/L: khoảng 10 - 15 (nước thải sinh hoạt); 16 – 58 (chế biến thủy sản); 70 – 1750 (nông nghiệp, chăn nuôi) [2, 3].Các công nghệxử lý phôtphat trong nước thảithường áp dụng như sinh học, kết tủa, hấp phụ hoặc trao đổi ion [3]. Trong đó, kết tủa hóa học được ứng dụng rộng rãi nhất và cho hiệu quả xử lý tốt đối với cả các nguồn thải ô nhiễm Pcao[4, 5]. Để kết tủa phôtphat, chủ yếu sử dụng các muối kim loại hóa trị hai hoặc ba,kết tủa tạo thành đượcloại bỏ bằng quá trình lắng, ly tâm hoặc lọc [1]. Các chất kết tủa thường sử dụng gồm:Al2(SO4)3.18H2O;FeCl3.6H2O; Fe2(SO4)3; FeSO4.7H2O hoặc Ca(OH)2 [4, 5]. Trong đó, phèn nhôm có ưu điểm giá thành thấp, ít gây ảnh hưởng tới độ màu của nước sau xử lý và thực hiện pH trung tính (6 – 8). Quá trình kết tủa P bằng muối kim loại chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác nhau như pH, thời gian phản ứng, tỷ lệ mol của chất kết tủa và nồng độ phôtphat trong nước thải cần xử lý v.v...[5]. Vì vậy, nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá được ảnh hưởng của các yếu tố chính tới hiệu quả xử lý phôtphat bằng phèn nhôm, từ đó đưa ra các định hướng ứng dụng xử lý P trong nước thải sinh hoạt và công nghiệp.

## 2.Vật liệu và phương pháp

***2.1. Nước thải***

Nước thải nhân tạo đượcpha bằng muối KH2PO4với các nồng độ tương ứng: 10, 20, 50 và 100 mgP/L;Nước thải thực tế được lấy từ sông Tô Lịch (dưới Cầu Cống Mọc, tọa độ 21o00’30.5”N, 105o48’50.9”E) có: nồng độ PO43- = 2 mgP/L; pH = 7,71; COD = 148 mgO2/L; TSS = 24 mg/L; NH4+ = 38,3 mgN/L; độ màu = 95,3 Pt-Co và độ đục = 40 FNU.

***2.2. Hóa chất***

Các hóa chất chính được sử dụng trong nghiên cứu, được nhập từ Trung Quốc gồm: Al2(SO4)3.18H2O;polyme (Megaflock AA6518) vàKH2PO4.

***2.3. Phương pháp nghiên cứu***

*2.3.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình xử lý*

Một số các yếu tố ảnh hưởng chính tới hiệu quả của quá trình kết tủa phôtphat bằng phèn nhôm và điều kiện thí nghiệm cụ thể được thể hiện trong Bảng 1.

***Bảng 1.*** *Các yếu tố ảnh hưởng và điều kiện thí nghiệm*

|  |  |
| --- | --- |
| **Yếu tố** | **Điều kiệnthí nghiệm** |
| pH | 4-9 (PO43-=20 mg P/L; tỷ lệ mol Al3+/P=3; polyme = 1mg/L) |
| Thời gian phản ứng | 15-150 phút (tỷ lệ mol Al3+/P=1) |
| Tỷ lệ mol Al3+/P | 0,5 – 4,0 |
| Nồng độ P | Thay đổi từ 10, 20, 50, 100 mgP/L |
| Chất trợ keo tụ (polyme) | Thay đổi từ 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 và 2,0 mg/L |

Thí nghiệm được tiến hành trên thiết bị Jar-test (Jar tester, SJ-10, Yhana).pH được điều chỉnh bằng H2SO4 10M và NaOH 10 M; bổ sung phèn nhôm và khuấy nhanh (120 vòng/phút)trong 5 phút; sau đó khuấy chậm (50 vòng/phút)trong thời gian phản ứng 60 phút; bổ sung polyme và duy trì phản ứng trong 15 phút; để lắng mẫu trong 30 phút; lấy phần nước trong để phân tích độ đục và nồng độ PO43- còn lại.Điều kiện phản ứng tối ưu (pH, thời gian, tỷ lệ mol Al3+/P và hàm lượng polyme) được xác định để tiến hành cho các nghiên cứu tiếp theo.

2.3.2.*Thử nghiệm khả năng xử lý P trong mẫu nước thực tế*

Thí nghiệm xử lý PO43- trong nước thải lấy từ sông Tô Lịchđược thực hiện trên máy Jar-test theo quy trình như đã mô tả ở mục 2.3.1, với các điều kiện tối ưu đã được xác định ở trên.

*2.3.3. Phương pháp phân tích*

Nồng độ phôtphat được phân tích theo phương pháp Ascobic (EPA 365.2). Độ đục được đo trên máy đo độ đục của Hana (Model: HI 93703C) với dung dịch chuẩn là Fomazin.

**3. Kết quả và thảo luận**

## *3.1. Ảnh hưởng của pH*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới hiệu quả xử lý phôtphat bằng phèn nhôm được thể hiện trên Hình 1cho thấy, ở pH 5 - 9, hiệu quả xử lý đạt tới 95,4 - 98,5%, nồng độ PO43- còn lại 0,29 - 0,93 mg P/L. Khi tăng pH, hiệu quả xử lý giảm.Ở pH 6, hiệu quả xử lý đạt cao nhất (98,5%), nồng độ PO43- còn lại thấp nhất (0,29 mg P/L).Ở pH < 4, hiệu quả xử lý chỉ 82,2%. Điều này có thể doở pH này, độ tan của muối nhôm phôtphat tăng, nên hiệu quả xử lý giảm [6]. Ở môi trường kiềm,khi nồng độ OH- tăng, một phần nhôm bị kết tủa ở dạng hydroxit, dẫn đến lượng nhôm tham gia vào phản ứng kết tủa phôtphat ít đi, làm giảm hiệu quả xử lý.

*Hình 1.Ảnh hưởng của pH đến độ đục và hiệu suất xử lý phôtphat*

Việc xử lý phôtphat đồng thời xuất hiện các cặn kết tủa không lắng triệt để, làm tăng độ đục của nước sau xử lý.Ở pH 5 - 9, độ đục chỉ1 - 2 FNU, nhưng ở pH 4, độ đục cao hơn (5,97 FNU), có thể do tạo bông kém. Ngoài ra, hiệu suất kết tủa thấp, lượng bông bùn tạo thành ít hơn, kích thước nhỏ hơn.Như vậy, kết tủa phôtphat bằng nhôm cần thực hiện ở môi trường trung tính hoặc kiềm, với giá trị pH tối ưu khoảng 6.Kết quả này cũng gần với của Sawsan, 5,7 – 6,0[4]., Đỗ Khắc Uẩn, 5,7 - 5,9 [5];Georgantas, 5,0 – 7,0[7] vàHuang, 5,0 [8].

## *Ảnh hưởng của thời gian phản ứng*

Kết quả khảo sát được thể hiện trên Hình 2.

*Hình 2.Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến độ đục và hiệu suất xử lý phôtphat*

Từ kết quả thể hiện trên Hình 2 thấy rằng, sau khoảng 15 phút, hiệu suất xử lý phôtphat đạt 82% tương ứng với nồng độ PO43- còn lại là 3,6 mgP/L. Sau 30 phút, hiệu suất xử lý đạt ổn định (84%) và hầu như không thay đổi khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng lên 150 phút. Xu hướng thay đổi của độ đục theo thời gian phản ứng cũng tương tự như hiệu quả xử lý phôtphat. Sau 15 phút, độ đục vẫn cao (1,38 FNU), nhưng sau 30 – 150 phút, thay đổi ít (~0,8 FNU).

Như vây, có thể chọn thời gian khuấy chậm là 30 phút để tiến hành nghiên cứu tiếp theo. Nghiên cứu của Huang và các cộng sự (2016) cũng cho kết quả tối ưu tương tự[8].

## *3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Al3+/P*

Kết quảkhảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ mol Al3+/P tới hiệu qủa xử lý phôtphat và độ đục được thể hiện trên Hình 3 cho thấy, khi tỷ lệ mol Al3+/P tăng từ 0,5 – 2,0, hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 55,5 - 99,3% và khi Al3+/P tăng từ 2 - 4, hiệu suất thay đổi không đáng kể. Tỷ lệ mol Al3+/P ít ảnh hưởng tới độ đục của nước thải sau xử lý (dao động khoảng 0,6 – 1,0 FNU).Về lý thuyết, 1 mol Al3+ phản ứng với 1 mol PO43- tạo thành 1 mol AlPO4. Tuy nhiên, hiệu suất kết tủa thực tế còn phụ thuộc vào độ tan và hiệu suất chuyển hóa của phản ứng. Vì vậy, để đảm bảo hiệu suất xử lý cao, lượng nhôm bổ sung cần tăng, nhằm đẩy dịch cân bằng phản ứng về sản phẩm kết tủa. Các kết quả thực nghiệm trên cho thấy để đạt được hiệu suất cao, cần duy trì tỷ lệ mol Al3+/P > 2. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu tối ưu (2,3) của Đỗ Khắc Uẩn [5].

*Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol Al3+/P đến độ đục và hiệu suất xử lý phôtphat*

## *3.4.* *Ảnh hưởng của nồng độ phôtphat*

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ PO43- đầu vàođến hiệu quả xử lý phôtphat được thể hiện trên Hình 4 cho thấy, khi nồng độ PO43- thay đổi từ 10, 20, 50 và 100 mg P/L, hiệu suất xử lý phôtphat vẫn luôn đạt cao (99,3 - 99,9%). Tương tự, độ đục của nước sau xử lý cũng không thay đổi nhiều giữa các mẫu (chỉ khoảng 0,79 – 1 FNU).

## *Hình 4.Ảnh hưởng của nồng độ phôtphat đầu vào đến độ đục và hiệu suất xử lý phôtphat*

Như vậy, nồng độ PO43-không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất xử lý, khi tỷ lệ mol Al3+/Pvẫn duy trì đủ. Điều này có thể do khi tỷ lệ mol Al3+/P đủ lớn, cho dù nồng độ phôtphat thay đổi thì lượng phèn nhôm bổ sung vẫn đủ để kết tủa hết lượng phôtphat có trong nước.

## *3.5.* *Ảnh hưởng của chất trợ keo tụ*

Việc sử dụng polyme với vai trò là chất trợ keo tụkhông làm thay đổi hiệu suất xử lý phôtphat, chỉ làm tăng hiệu quả xử lý độ đục. Kết quả thực nghiệm thể hiện trên Hình 5 cho thấy, khi không sử dụng polyme và có sử dụng polyme, độ đục của nước sau xử lý có sự khác biệt rõ ràng(tương ứng 2,1 FNU và xấp xỉ 1 FNU).

*Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng polyme đến độ đục và hiệu suất xử lý phôtphat*

Quan sát quá trình lắng thực tế thấy rõ sự khác biệt vềtốc độ lắng và kích thước bông bùn khi thay đổi hàm lượng polyme (Hình 6). Khi không bổ sung polyme, các bông bùn hình thành có kích thước nhỏ, khó quan sát. Khi bổ sung polyme (0,5 – 3 mg/L), các bông bùn hình thành lớn và dễ nhận thấy bằng mắt thường. Do vậy, nên bổ sung polyme (1 mg/L), nhằm tăng kích thước và tốc độ lắng của bông bùn,đảm bảo tăng độ trong của nước thải sau xử lý.



*Hình 6. Hình ảnh quan sát kích thước bông*

1. *Không polyme b) Bổ sung polyme*

***3.6. Thử nghiệm xử lý phôtphat trong nước thải thực tế***

Trong nước thải thực tế, ngoài phôtphat, còn có chất rắn lơ lửng (SS), chất hữu cơ (COD, BOD) v.v…Vì vậy, nghiên cứu xử lý phôtphat trên mẫu nước thải thực tế (lấy từ sông Tô Lịch), nhằm đánh giá sự phù hợp của kết quả tối ưu đã thu được,khi áp dụng vào đối tượng thực tế. Thí nghiệm được tiến hành với mẫu có nồng độ phôtphat 2mg P/L (nước thải gốc)và 10 mg P/L (có bổ sung phôtphat vào nước thải gốc) ở pH khoảng 6,0; thời gian phản ứng 30 phút; tỷ lệ mol Al3+/P = 2 vàhàm lượng polyme =1 mg/L.

Các kết quả thí nghiệm được thể hiện trên Hình 7 cho thấy, với mẫu nước thải gốc (2 mgP/L), khi tỷ lệ mol Al3+/P tăng từ 2 – 4, hiệu suất xử lý tăng từ 83 – 97% tương ứng với nồng độ PO43- còn lại giảm từ 0,34 - 0,06 mgP/L.

*Hình 7.Hiệu suất xử lý phôtphat trong mẫu nước thực tế*

Kết quả này có sự chênh lệch với kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của tỷ lệ mol Al3+/P, với mẫu pha chế (mục 3.3). Nguyên nhân có thể do ngoài việc tham gia vào kết tủa phôtphat, phèn nhôm còn có chức năng trung hòa điện tích và keo tụ các chất rắn và chất hữu cơ trong nước thải, nên lượng phèn nhôm tham gia vào phản ứng kết tủa phôtphat bị thiếu hụt và làm giảm hiệu suất xử lý phôtphat.Khi bổ sung phôtphat vào nước thải, tới nồng độ 10 mg P/L cho thấy, không có sự chênh lệch nhiều về hiệu suất xử lý với mẫu nước pha chế có cùng nồng độ phôtphat. Hiệu suất xử lý cũng ít có sự thay đổi với các tỷ lệ mol Al3+/P từ 2 – 4.

Như vậy, các điều kiện tối ưu xác định được trong nghiên cứu này có tính phù hợp khi áp dụng vào thực tế. Tuy nhiên, khi hàm lượng phôtphat cần xử lý nhỏ, lượng hóa chất bổ sung cần dựa vào cả phần phôtphat phải xử lý và phần chất rắn lơ lửng có trong nước.

**4. Kết luận**

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình kết tủa phôtphat bằng phèn nhôm đã được khảo sát. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý phôtphat đạt tối ưu khi duy trì pH ~ 6; thời gian phản ứng 30 phút; tỷ lệ mol Al3+/P ~ 2. Nồng độ phôtphat trong nước thải đầu vào ít gây ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý. Bổ sung polyme giúp cải thiện đáng kể kích thước bông bùn, tốc độ lắng và độ trong của nước thải sau xử lý. Kết quả quả nghiên cứu bước đầu có tính khả thi khi áp dụng thử nghiệm để loại bỏ phôtphat trong nước thải thực tế.

**Tài liệu tham khảo**

 [1] Ravindra Kumar Gautam, Sushmita Banerjee, Pavan Kumar Gautam and M.C. Chattopadhyaya, *Remediation Technologies for Phosphate Removal from Wastewater: An Overview, Advances in Environmental Research*, 36(2014), Chapter 7.

[2] Lê Văn Cát, *Xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ và phôtpho*, NXB Khoa học tự nhiên và Công nghệ Hà Nội, 2007.

[3] Vũ Đức Lợi, Nghiên cứu xử lý ion phôtphat trong nước bằng bùn đỏ biến tính, *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, 20(3) (2015) 173.

 [4] Sawsan A. M. Mohammed and Haider Abbas Shanshool, Phosphorus Removal from Water and Waste Water by Chemical Precipitation Using Alum and Calcium Chloride,*Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering,* 10(2)(2009) 35.

[5] Đỗ Khắc Uẩn, Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa phôtphat trong nước thải có độ kiềm thấp, *Tạp chí Khoa học và công nghệ*, Đại học Đà Nẵng, 30(1) (2009) 90.

[6] Asmaa Shalaby, Phosphate Removal fromWastewater by Electrocoagulation Using Aluminium Electrodes, *American Journal of Environmental Engineering and Science*, 1(5)(2014) 90.

[7] Georgantas, H.P. Grigoropoulou Phosphorus and organic matter removal from synthetic wastewater using alum and aluminum hydroxide, *Global NEST Journal*, 8(2)(2006)121.

[8]Haiming Huang, Dingding Zhang, Zhenjing Zhao, Peng Zhang and Faming Gao, Comparison investigation on phosphate recovery from sludge anaerobic supernatant using the electrocoagulation process and chemical precipitation, *Journal of Cleaner Production* 141(2016)429.

**Study onthe factors affecting on phosphate removal by alum**

Trần Văn Quy1, \*, Nguyễn Thị Hà1, Nguyễn Thành Đồng2, Nguyễn Viết Hoàng2

*1VNU University of Sciences, 334 Nguyen Trai, Hanoi, Vietnam*

*2Institute of Environmental Technology, Viet Nam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Hanoi, Vietnam*

**Abstract:** The impact of pH, reaction time, Al3+/ P molar ratio,phosphate concentration and polymer concentration on the phosphate removal by alum sunfatewas carried out. The obtained results showed that optimal conditions for phosphate removal by Al2(SO4)3.18H2O was as follow: pH of 6,0; reaction time about 30 minutes, Al3+/P mole ratio of 2:1; polymer concentration of 1,0 mg/L.Initial phosphate concentration did not affect significantly on the removal efficiency. Test with real wastewater (taken from To Lich river) proved that these abover condition was applicable.

*Keywords:*Phosphate removal; chemical precipitate; influence factors.