

ẢNH HƯỞNG CỦA SẮT (II) SUNPHAT ĐẾN QUÁ TRÌNH XỬ LÝ PHỐT PHO VÀ NITƠ TRONG HỆ THỐNG THIẾU KHÍ - HIẾU KHÍ

Effect of Ferrous Sulfate on Phosphorus and Nitrogen Removal in An Anoxic - Aerobic Configuration

Đỗ Khắc Uẩn^{1,2}, Rajesh Banu^{1,3}, Ick-Tae Yeom¹

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Sungkyunkwan University, Korea

²Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

³Department of Civil Engineering, Anna University Tirunelveli, India

TÓM TẮT

Nghiên cứu tiến hành xử lý phốt pho và nitơ trong nước thải nhân tạo bằng hệ thống bể thiếu khí - hiếu khí. Phốt pho được xử lý bằng phương pháp kết tủa hóa học. Muối sắt (II) sunphat (FeSO_4) được bổ sung vào bể hiếu khí. Trong điều kiện hiếu khí, Fe^{2+} ôxi hóa thành Fe^{3+} , sau đó thực hiện phản ứng kết tủa với PO_4^{3-} tạo thành FePO_4 ít tan và được loại ra khỏi hệ thống dưới dạng bùn thải. Kết quả thu được cho thấy tổng phốt pho trong dòng thải ra được kiểm soát nhỏ hơn 1,0 mg/L khi sử dụng tỷ lệ mol Fe/P là 2,1. Nitơ được xử lý bằng phương pháp sinh học. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến quá trình nitrat hóa và khử nitrat đã được nghiên cứu. Ion Fe^{2+} không làm thay đổi tốc độ nitrat hóa trong hệ thống. Quá trình khử nitrat đã diễn ra hoàn toàn và cũng không bị ảnh hưởng bởi quá trình kết tủa. Hiệu suất khử nitơ dao động trong khoảng 78 đến 85%. Kết quả phân tích COD cho thấy, khi hệ thống được bổ sung FeSO_4 , hiệu suất khử COD cũng được cải thiện chút ít. Như vậy, việc bổ sung FeSO_4 vào hệ thống thiếu khí -hiếu khí đã tăng cường quá trình xử lý phốt pho góp phần nâng cao hiệu quả xử lý các hợp chất hữu cơ trong nước.

Từ khóa: Bể thiếu khí - hiếu khí, kết tủa phốt phát, khử nitrat, nitrat hóa, sắt (II) sunphat.

SUMMARY

The present experiment was carried out to investigate the removal of phosphorus and nitrogen from synthetic wastewater in an anoxic-aerobic system. Phosphorus was removed through chemical precipitation. Ferrous sulfate (FeSO_4) was added into the aerobic basin. In aerobic condition, Fe^{2+} was first oxidized to Fe^{3+} , and then it was precipitated with PO_4^{3-} to form the insoluble FePO_4 , excluded from the system through waste sludge. As a result, total phosphorus in the effluent was controlled to below 1.0 mg/L using a Fe/P molar ratio of 2.1. Nitrogen was removed biologically. The effect of FeSO_4 on nitrification and denitrification was investigated. The nitrification rate of the system was not affected during simultaneous precipitation. Denitrification was completed and not affected by the precipitation process. The nitrogen removal efficiency varied from 78% to 85%. COD removal efficiency was slightly improved after adding FeSO_4 . In conclusion, the addition of FeSO_4 into an anoxic-aerobic system improved phosphorus removal. Addition of FeSO_4 also contributed to slight increase in the organic removal.

Key words: Anoxic - aerobic basin, denitrification, ferrous sulfate, nitrification, phosphorus precipitation.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các thành phần photpho (P) và nitơ (N) trong nước thải là nguyên nhân chính gây ra hiện tượng phú dưỡng trong các nguồn tiếp nhận (sông, suối, ao, hồ,...) (Stanley, 2001). Do đó, cần thiết phải xử lý nhằm giảm nồng độ của các chất này trước khi xả thải để ngăn ngừa hiện tượng trên.

Trong hệ thống xử lý nước thải hiếu khí, một phần photpho được tự xử lý nhờ quá trình sinh tổng hợp tế bào (sinh khối). Nhờ có quá trình này, nồng độ photpho trong dòng thải ra sẽ giảm được phần nào. Tuy nhiên, với quá trình hấp thụ photpho vào sinh khối đơn thuần, nồng độ photpho đầu ra thường khó đạt được yêu cầu (Litter, 1991). Vì thế, cần phải tăng cường quá trình xử lý photpho 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 (Valve et al., 2005). Trong số các chất kết tủa thông dụng như nhôm sunphat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), sắt (III) clorua ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và sắt (II) sunphat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), thì FeSO_4 có ưu điểm là giá thành rẻ, pH tối ưu nằm trong khoảng 7,2 đến 8,0, tương tự như pH của nước thải sinh hoạt (Plaza et al., 1997).

Tương tự như photpho, thành phần nitơ trong nước thải cũng được tự xử lý nhờ quá trình sinh tổng hợp. Tuy nhiên, nitơ thường được xử lý chủ yếu bằng phương pháp ôxi hóa-khử sinh học trong hệ thống thiếu khí - hiếu khí kết hợp. Phương pháp này đạt hiệu quả cao và có nhiều ưu việt về chi phí vận hành (Peng and Zhu, 2006). Trong hệ thống này, quá trình nitrat hóa xảy ra trong điều kiện hiếu khí nhờ hoạt động của hai nhóm vi khuẩn *Nitrosomonas* và *Nitrobacter*. Nitrat sẽ được khử thành khí nitơ trong bể thiếu khí của hệ thống (Metcalf and Eddy, 2003). Các vi khuẩn nitrat hóa rất nhạy cảm với tác động của nhiều chất vô cơ và hữu cơ (Juliastuti et al., 2003). Khi tiến hành bổ

sung chất kết tủa vào hệ thống, chúng có khả năng gây ảnh hưởng đến hoạt động của các vi khuẩn nitrat hóa và ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý của hệ thống.

Vì vậy, nghiên cứu này xác định ảnh hưởng của FeSO_4 đến quá trình xử lý photpho. Đánh giá ảnh hưởng của FeSO_4 đến quá trình nitrat hóa và khử nitrat cũng như hiệu quả xử lý chất hữu cơ trong hệ thống thiếu khí - hiếu khí.

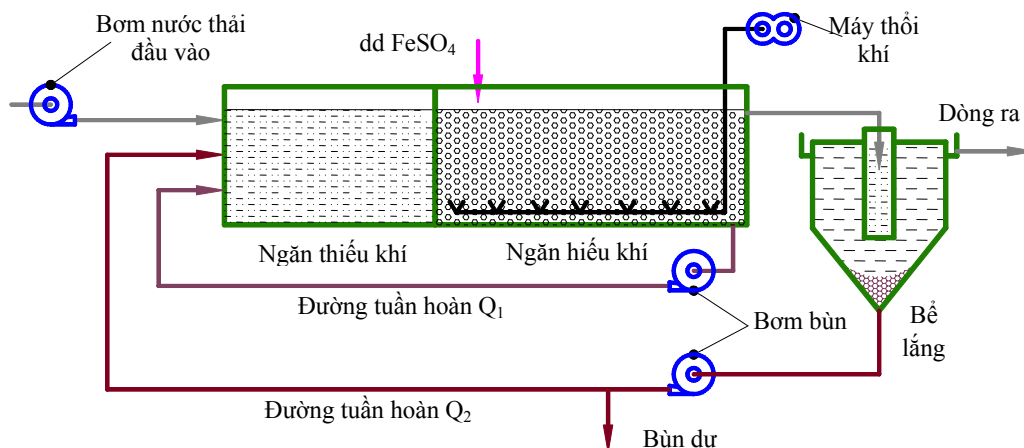
2. PHƯƠNG PHÁP THỰC HIỆN

2.1. Mô tả hệ thống thiết bị thí nghiệm

Hệ thống thiết bị dùng trong nghiên cứu được minh họa trên hình 1. Thể tích tổng cộng của hệ thống là 8,5 L gồm hai ngăn, ngăn thiếu khí 3,75 L (với kích thước D x R x C: 18 x 10 x 20 cm) và ngăn hiếu khí 4,75 L (với kích thước D x R x C: 24 x 10 x 20 cm). Nước thải (nước thải nhân tạo) được bơm vào hệ thống (sử dụng bơm định lượng) với lưu lượng $Q = 900 \text{ mL/h}$. Trong ngăn hiếu khí, nồng độ ôxi hòa tan được duy trì khoảng 3,0 mg/L. Hỗn hợp bùn - nước thải trong ngăn hiếu khí được bơm tuần hoàn (lưu lượng $Q_1 = 250\% Q$) trở lại ngăn thiếu khí phục vụ cho quá trình khử nitrat. Nước thải sau khi ra khỏi ngăn hiếu khí được đưa sang bể lắng (thể tích 2,5 L, kích thước R x H: 8 x 12,5 cm) làm nhiệm vụ lắng tách bùn. Nước đã được xử lý thải ra ngoài, một phần bùn lắng được bơm tuần hoàn trở lại ngăn thiếu khí (lưu lượng $Q_2 = 50\% Q$) và một phần bùn dư được thải bỏ.

2.2. Nước thải và chất kết tủa

Nghiên cứu này sử dụng nước thải nhân tạo làm đối tượng xử lý. Bùn hoạt tính ban đầu (bùn giống) lấy từ bể hiếu khí của hệ thống xử lý nước thải sinh hoạt trong khu vực. Bùn được đưa vào hệ thống nghiên cứu, sau đó bổ sung nước thải nhân tạo kết hợp sục khí để các vi sinh vật dần thích nghi với nguồn nước thải này.



Hình 1. Hệ thống thí nghiệm dùng trong nghiên cứu

Thành phần cơ bản của nước thải bao gồm: Glucoza 420 mg/L; NH_4Cl 155 mg/L, NaHCO_3 220 mg/L; KH_2PO_4 24 - 38 mg/L, các muối vi lượng ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,19 mg/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5,60 mg/L; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,88 mg/L; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1,30 mg/L) (Dangcond et al., 2000). Nước thải được chuẩn bị từ 3 - 4 lần/tuần nhằm duy trì nồng độ ôxi hóa hóa học (COD), tổng nitơ (TN) ổn định ở các giá trị COD450 5 mg O/L, TN40 1 mg N/L. Trong giai đoạn ban đầu, tổng photpho (TP) đầu vào được chuẩn bị với nồng độ 5,5 mg P/L, sau đó nồng độ photpho được tăng dần đến 8,5 mg P/L phục vụ cho mục đích nghiên cứu khả năng xử lý photpho ở các ngưỡng nồng độ khác nhau.

Dung dịch FeSO_4 được đưa vào bể hiếu khí bằng bơm định lượng để thực hiện quá trình kết tủa photphat.

2.3. Thí nghiệm xác định hàm lượng FeSO_4 thích hợp

Các thí nghiệm được tiến hành trong bình phản ứng dung tích 1 L. Trong bình có gắn bộ phận sục khí để đảm bảo điều kiện tương tự như trong bể hiếu khí. Trong mỗi mẻ thí nghiệm, 500 mL hỗn hợp bùn - nước thải đưa vào bình phản ứng. Nồng độ FeSO_4 bổ sung vào thay đổi lần lượt từ 10 đến 50

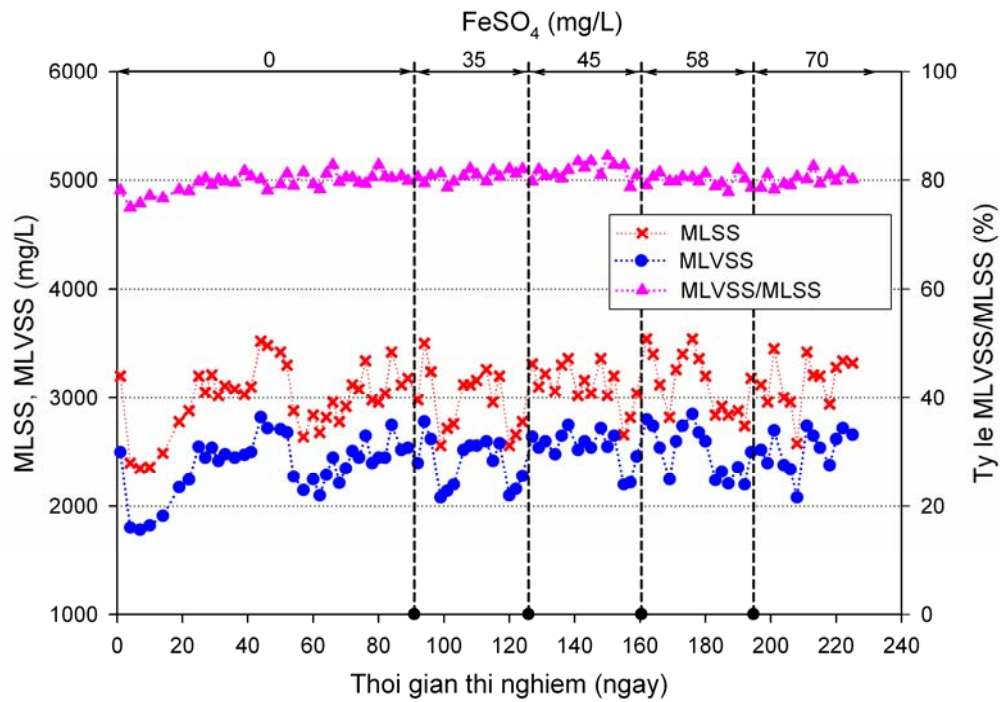
mg/L. Thí nghiệm tiến hành trong 30 phút sục khí. Tiếp theo là giai đoạn lắng trong 30 phút. Sau đó lấy mẫu phân tích tổng photpho để xác định tỷ lệ chất kết tủa thích hợp.

2.4. Phương pháp phân tích

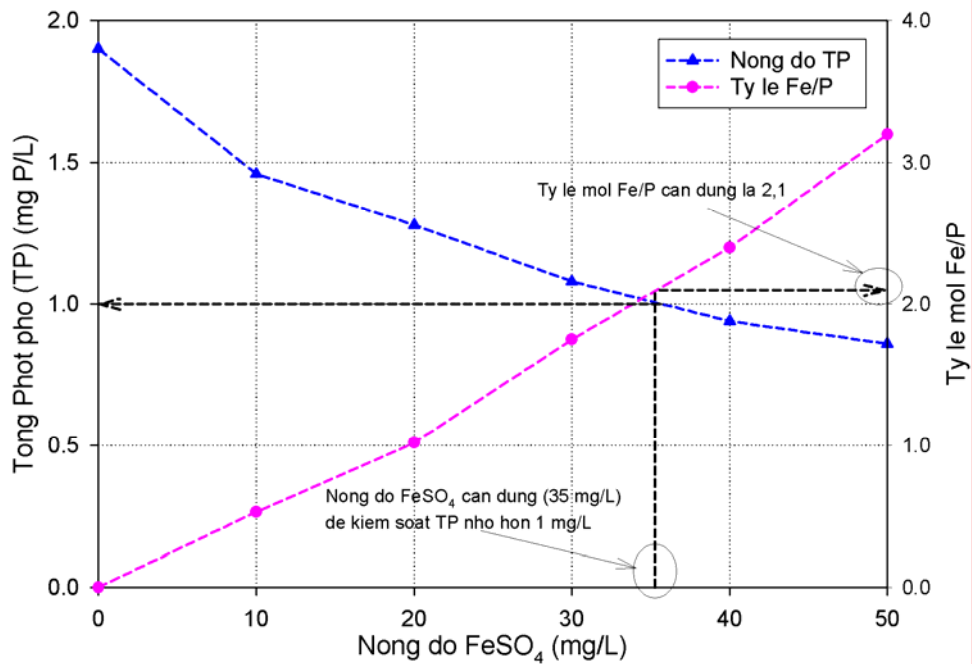
Các thông số COD, TP, TN, hàm lượng chất rắn lơ lửng (MLSS), hàm lượng chất rắn bay hơi (MLVSS), Nitrat (NO_3^- -N) của nước thải trước và sau xử lý được phân tích theo các phương pháp chuẩn (APHA., 2005). Nồng độ amoni (NH_4^+ -N) xác định bằng phương pháp điện cực chọn lọc ion (Thermo Orion, Model 95-12, USA). pH được đo bằng thiết bị pH/DO Meter (Horiba Model D-55E, Japan).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

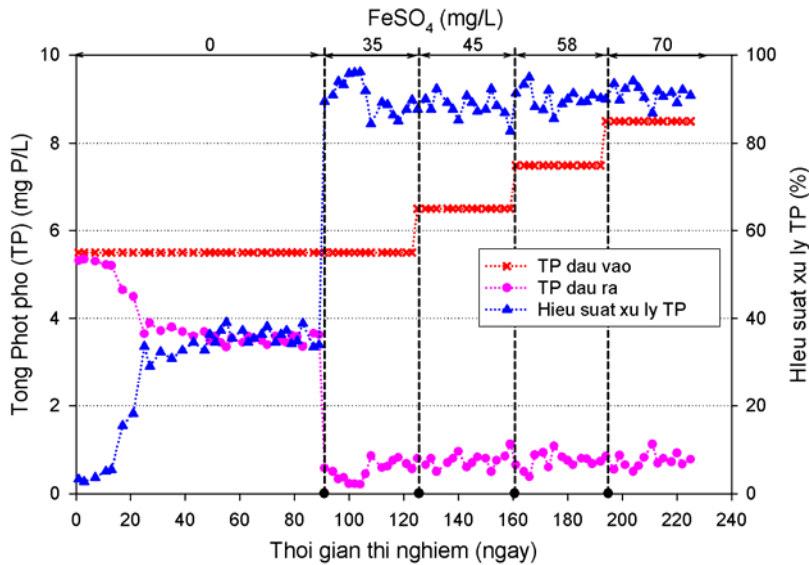
Hàm lượng chất rắn lơ lửng trong hệ thống được duy trì trong khoảng 2600 - 3400 mg/L (Hình 2) nhờ thải bỏ bùn dư hàng ngày, tương ứng với thời gian lưu bùn khoảng 15 ngày. Trong thời gian nghiên cứu, tỷ lệ phần chất rắn bay hơi của hỗn hợp chất rắn lơ lửng trước và sau khi bổ sung FeSO_4 hầu như không đổi (khoảng 80%). Như vậy, FeSO_4 không tích tụ trong hệ thống mà đã được đưa ra khỏi hệ thống cùng với quá trình thải bỏ bùn dư.



Hình 2. Hàm lượng chất rắn lơ lửng trong hệ thống



Hình 3. Nồng độ FeSO_4 cân dùng để kiểm soát $\text{TP} < 1,0 \text{ mg/L}$



Hình 4. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến hiệu suất xử lý photpho

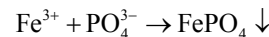
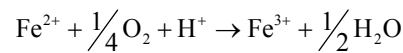
Kết quả thí nghiệm phụ trợ xác định nồng độ dung dịch FeSO_4 cần phải dùng để kiểm soát nồng độ photpho trong dòng thải ra sau xử lý nhỏ hơn 1,0 mg/L là 35 mg/L, tương ứng với tỷ lệ mol $\text{Fe}^{2+}/\text{mol P} = 2,1$ (Hình 3). áp dụng kết quả này để tính toán cho quá trình bổ sung FeSO_4 vào hệ thống thí nghiệm vận hành liên tục.

3.1. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến hiệu quả xử lý photpho

Trong 90 ngày đầu, hệ thống được vận hành không bổ sung FeSO_4 . Trong giai đoạn này, lượng photpho được hấp thụ vào sinh khối đạt khoảng 33 - 37%. Nồng độ photpho trong dòng thải ra dao động trong từ 3,3 đến 3,6 mg/L. Một phần photpho được thải ra khỏi hệ thống cũng với lượng bùn bùn dư thải bỏ hàng ngày.

Nhằm tăng cường hiệu quả xử lý photpho, dung dịch FeSO_4 được bổ sung vào ngăn hiếu khí để thực hiện quá trình kết tủa photphat. Với nồng độ TP trong các giai đoạn khác nhau, hàm lượng FeSO_4 được bổ sung tương ứng với tỷ lệ mol giữa Fe/P là 2,1. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến quá trình xử lý

photpho tại các giá trị TP đầu vào khác nhau được thể hiện trên hình 4. Trong điều kiện sục khí, trước hết Fe^{2+} bị ôxi hóa thành Fe^{3+} , sau đó Fe^{3+} kết hợp với PO_4^{3-} để tạo thành kết tủa sắt photphat theo các phản ứng sau (Plaza et al., 1997):



Kết quả thu được sau khi bổ sung FeSO_4 cho thấy, nồng độ 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 87 - 92%.

3.2. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến quá trình nitrat hóa và khử nitrat

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 dưới 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 (Metcalf and Eddy, 2003):



Tốc độ nitrat hóa trong hệ thống có thể được tính theo công thức sau (Baeza et al., 2004).

$$R_N = \frac{([\text{NH}_4^+-\text{N}]_2 - [\text{NH}_4^+-\text{N}]_1) \times (Q + Q_1 + Q_2)}{V_1 \times [\text{MLVSS}]_1}$$

Trong đó:

RN: tốc độ nitrat hóa
(g NH₄⁺-N/g MLVSS . ngày);

[NH₄⁺-N]₁, [NH₄⁺-N]₂: nồng độ amoni trong các bể hiếu khí và thiếu khí (g N/L);

Q, Q₁, Q₂: lưu lượng đầu vào, dòng tuần hoàn 1 và 2 (L/ngày);

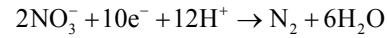
[MLVSS]₁: nồng độ chất rắn lơ lửng bay hơi trong bể hiếu khí (g/L);

V₁: thể tích bể hiếu khí (L).

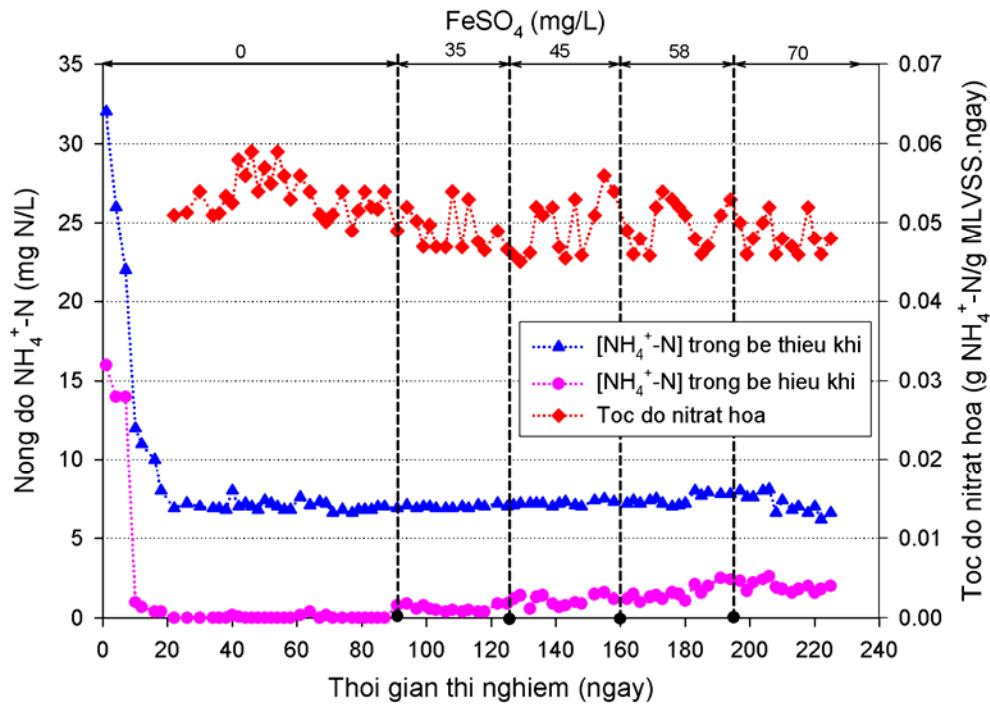
Kết quả tính toán tốc độ nitrat hóa được

mô tả trên hình 5. Từ hình vẽ cho thấy, tốc độ nitrat hóa trước và sau khi bổ sung chất kết tủa hầu như không thay đổi, và dao động trong khoảng 0,046- 0,059 NH₄⁺-N/g MLVSS. ngày. Như vậy, việc bổ sung FeSO₄ không gây ảnh hưởng đến quá trình nitrat hóa.

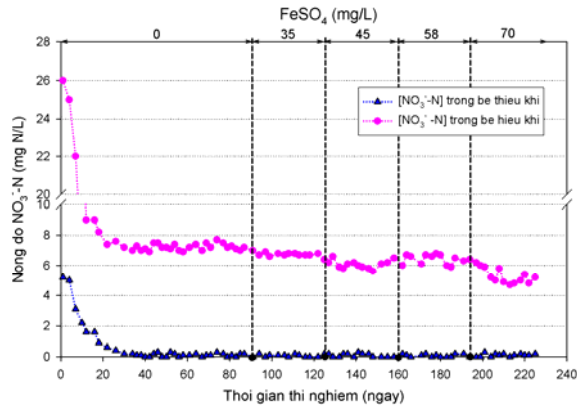
Trong giai đoạn khử nitrat thành khí nitơ (diễn ra trong bể thiếu khí), phản ứng tổng hợp có thể được biểu diễn theo phương trình sau (Metcalf and Eddy, 2003).



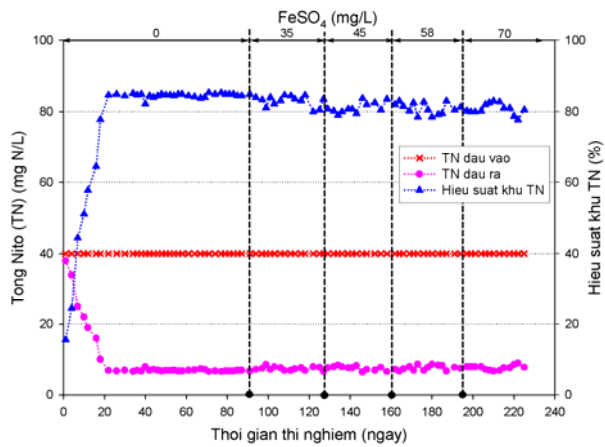
Từ hình 6, có thể thấy trong toàn bộ thời gian vận hành, nồng độ nitrat trong bể thiếu khí rất thấp (khoảng 0,2 mg/L), phản ánh quá trình khử nitrat đã diễn ra hoàn toàn. Có nghĩa là hầu như toàn bộ lượng nitrat trong bể thiếu khí đã chuyển hóa thành khí nitơ đi vào khí quyển. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc bổ sung FeSO₄ đã không gây ảnh hưởng đến quá trình khử nitrat.



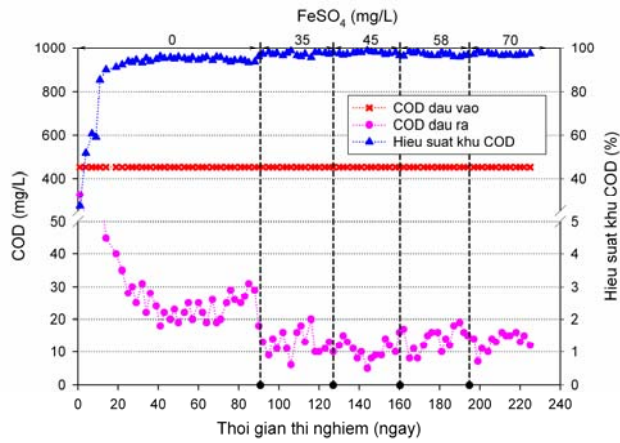
Hình 5. Ảnh hưởng của FeSO₄ đến tốc độ nitrat hóa



Hình 6. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến quá trình khử nitrat



Hình 7. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến hiệu suất xử lý nitơ



Hình 8. Ảnh hưởng của FeSO_4 đến hiệu suất khử COD

3.3. Ảnh hưởng của FeSO₄ đến quá trình xử lý nitơ

Như đã phân tích ở phần trên, cả hai giai đoạn nitrat hóa và khử nitrat đều không bị ảnh hưởng sau khi bổ sung FeSO₄ vào hệ thống. Kết quả cuối cùng hiệu suất xử lý nitơ hầu như không bị ảnh hưởng (hình 7). Trong giai đoạn ban đầu (không bổ sung chất kết tủa) hiệu suất xử lý TN nằm trong khoảng 80 - 85%. Trong các giai đoạn tiếp theo, hiệu suất khử nitơ dao động trong khoảng 78 - 84%, tương ứng với nồng độ nitơ trong dòng thải ra 6,4 - 8,8 mg/L.

3.4. Ảnh hưởng của FeSO₄ đến hiệu suất khử COD

Hiệu suất khử COD trong hệ thống được biểu diễn trên hình 8. Trong giai đoạn vận hành ban đầu (không bổ sung FeSO₄) nồng độ COD trong dòng thải ra nằm trong khoảng 18 - 31 mg/L và tương ứng với hiệu suất khử dao động từ 93 - 96%. Tuy nhiên, sau khi bổ sung FeSO₄, hiệu suất khử COD được cải thiện chút ít và tăng lên 94 - 98%. Kết quả quan sát từ thực nghiệm có thể được giải thích định tính theo hai khả năng, thứ nhất là do hạt keo sắt hấp phụ chất hữu cơ; thứ hai là do Fe²⁺ đóng vai trò như một vi lượng cho vi sinh vật, làm tăng cường các quá trình cố định lân, đạm và phân huỷ hợp chất hữu cơ. Vì vậy, cần có những nghiên cứu chuyên sâu hơn để giải thích những hiện tượng này.

4. KẾT LUẬN

Việc bổ sung FeSO₄ vào hệ thống thiếu khí - hiếu khí nhằm kiểm soát đảm bảo giảm nồng độ photpho trong dòng thải, góp phần ngăn ngừa hiện tượng phú dưỡng. Khi sử dụng tỷ lệ mol Fe/P là 2,1 hệ thống thiếu khí - hiếu khí dùng trong nghiên cứu này hoàn toàn kiểm soát được TP trong dòng thải ra nhỏ hơn 1,0 mg/L. Kết quả nghiên cứu cho thấy việc bổ sung FeSO₄ vào hệ thống đã

không gây ảnh hưởng đến quá trình nitrat hóa và quá trình khử nitrat. Hiệu suất xử lý nitơ của hệ thống dao động từ 78 đến 85% với TN trong dòng thải ra nằm trong khoảng 6,4 - 8,8 mg/L. Hiệu suất khử COD được tăng lên chút ít sau khi bổ sung FeSO₄, tuy nhiên vai trò của FeSO₄ cần được tiếp tục nghiên cứu kỹ hơn, rất có thể vai trò chủ yếu của FeSO₄ ảnh hưởng đến các vi sinh vật trong hệ thống như là nhân tố vi lượng.

Quá trình xử lý photpho bằng phương pháp kết tủa hóa học là một giai đoạn quan trọng nhằm chuyển dạng photpho hòa tan trong nước thải sang dạng muối không tan kết hợp với bùn thải của quá trình xử lý nước thải. Lượng bùn thải chứa hàm lượng photpho cao sẽ là một nguồn photpho có thể thu hồi làm phân bón, góp phần hạn chế tình trạng khan hiếm nguồn quặng photphat đã được cảnh báo trong thời gian gần đây.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn Quỹ học bổng của Chương trình BK21 - Bộ Giáo dục, Khoa học và Công nghệ Hàn Quốc đã tài trợ kinh phí cho nghiên cứu này. Đây cũng là một phần kết quả của chương trình hợp tác khoa học giữa Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội và Khoa Kỹ thuật Xây dựng và Môi trường, Trường Đại học Sungkyunkwan, Hàn Quốc.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- APHA, (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st edition, American Water Works Association, Water Pollution and Control Federation, Washington, DC.
- Baeza, J.A., D. Gabriel and J. Lafunente (2004). Effect of internal recycle on the nitrogen removal efficiency of an A2/O wastewater treatment plant. Process Biochemistry, 39: 1615-1624.

- Dangcond, P., N. Bernet, J.P. Delgenes and R. Moletta (2000). Effects of oxygen supply methods on the performance of a sequencing batch reactor for high ammonium nitrification. *Water Environmental Research*, 72: 195–200.
- Juliastuti, S.R., J. Baeyens and C. Creemers (2003). Inhibition of nitrification by heavy metals and organic compounds: The ISO 9509 test. *Environmental Engineering Science*, 20(2): 79-90.
- Ltter, L.H. (1991). Combined chemical and biological removal in activated sludge plants. *Water Science & Technology*, 23: 611-621.
- Metcalf and Eddy (2003). *Wastewater Engineering treatment and reuse*. 4th edition, Mc Graw Hill publication, New York, USA, pp. 741-784.
- Peng, Y. and G. Zhu (2006). Biological nitrogen removal with nitrification and denitrification via nitrite pathway. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 73: 15-26.
- Plaza, E., E. Levlin and B. Hultman (1997). Phosphorus removal from wastewater - A literature review. Division of Water Resources Engineering, Department of Civil and Environmental Engineering, Royal Institute of Technology, Stockholm, pp. 21-36.
- Stanley, E. (2001). *Fundamentals of environmental chemistry*. CRC Press, London, pp. 460-461.
- Valve, M., P. Rantanen and J. Kallio (2005). Enhancing biological phosphorus removal from municipal wastewater with partial simultaneous precipitation. *Water Science & Technology*, 46: 249-255.