

DOI:10.22144/ctu.jvn.2021.175

## NGHIÊN CỨU THU HỒI VÀ ĐÁNH GIÁ CÁC TÍNH CHẤT CỦA KẾT TỦA STRUVITE TỪ NƯỚC THẢI

Trần Đăng Khoa<sup>1</sup>, Lê Như Hoàng Anh<sup>1</sup>, Trần Trọng Trí<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Diễm Trinh<sup>1</sup>, Huỳnh Thị Ngọc Huyền<sup>1</sup>, Nguyễn Hoàng Chiếu<sup>1</sup>, Nguyễn Trường Thi<sup>3</sup>, Đỗ Thị Minh Hiếu<sup>1,2</sup>, Nguyễn Quang Long<sup>1,2\*</sup> và Lê Minh Viễn<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Kỹ thuật hóa học, Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

\*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Nguyễn Quang Long (email: nqlong@hcmut.edu.vn), Lê Minh Viễn (email: lmvien@hcmut.edu.vn)

### Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 04/07/2021

Ngày nhận bài sửa: 04/08/2021

Ngày duyệt đăng: 25/12/2021

### Title:

The study of recovery and characterization of struvite derived from wastewater

### Từ khóa:

Kết tủa, magnesium ammonium phosphate,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , phân bón chậm tan, struvite

### Keywords:

Precipitate, magnesium ammonium phosphate,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ , fertilizer, struvite

### ABSTRACT

The removal of high concentration N and P from wastewater is an important issue to reduce water and environmental pollution and improve water quality significantly. The aim of this study was to recover N and P from real wastewater through crystallization process at different operational conditions. The struvite (Magnesium ammonium phosphate hydrate,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) formation recovered from real wastewater containing high concentration of N and P has been studied experimentally. The effects of pH, Mg/P molar ratio, precipitated temperature and reaction time on the yield of struvite recovery were discussed. The pH and Mg/P molar ratio are the significant factors influencing P recovery efficiency. Yield of recovered struvite  $95,2 \pm 3,1$  % was observed at pH8.3, Mg/P molar ratio of 1:1, at 30 °C and 90 min of reaction and 60 min for aging period. Moreover, the temperature of crystallization process showed minor effects on the crystal production in the range of 20-40 °C. The X-ray diffraction (XRD) pattern confirmed the formation of struvite structure recovered from the real wastewater source. The obtained valuable struvite recovered from wastewaters contains high nutrient of Mg, N and P which is proposed for slow-release fertilizer for agriculture applications.

### TÓM TẮT

Việc loại bỏ N và P ở nồng độ cao ra khỏi nguồn nước thải là một vấn đề quan trọng nhằm giảm thiểu ô nhiễm môi trường nước và cải thiện đáng kể chất lượng nguồn nước. Mục đích của nghiên cứu này là thu hồi N và P từ nước thải thực thông qua quá trình kết tinh ở các điều kiện công nghệ khác nhau. Struvite (Magie amoni photphat hydrat,  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) thu hồi từ nước thải thực có nồng độ N và P cao đã được nghiên cứu. Ảnh hưởng của pH, tỷ lệ mol Mg/P, nhiệt độ kết tủa và thời gian phản ứng đến hiệu suất thu hồi struvite đã được thảo luận. Kết quả cho thấy pH và tỷ lệ mol Mg/P là các thông số quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi P thông qua struvite. Hiệu suất thu hồi struvite đạt  $95,2 \pm 3,1$  % ở pH 8,3, tỷ lệ mol Mg/P là 1:1, ở 30 °C và thời gian phản ứng là 90 phút và thời gian làm già là 60 phút. Hơn nữa, nhiệt độ kết tinh trong khoảng 20-40 °C ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất kết tinh struvite. Nhiều xạ tia X (XRD) xác nhận sự hình thành cấu trúc struvite được thu hồi từ nguồn nước thải thực. Struvite thu được từ nước thải có chứa hàm lượng dinh dưỡng (Mg, N và P) cao được đề xuất làm phân bón chậm tan cho các ứng dụng nông nghiệp.

## 1. GIỚI THIỆU

Nước thải của các ngành công nghiệp đặc thù thường chứa hàm lượng lớn ion  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  gây tác động đáng kể đến hệ sinh thái, gây ô nhiễm môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Để đảm bảo chỉ tiêu xả thải đối với N, phương pháp tripping thường được sử dụng để làm giảm nồng độ (hoặc amoni) trong nước thải (Machdar et al., 2018). Theo đó, dòng nước thải phân tán thành các hạt chất lỏng rất nhỏ để thuận tiện cho quá trình truyền vận, amoni thoát ra từ các hạt chất lỏng nhỏ và giải phóng vào không khí. Tuy nhiên, phương pháp này còn nhiều hạn chế bởi amoni không được xử lý triệt để. Bên cạnh đó, phương pháp này chỉ hiệu quả khi nước thải có hàm lượng  $\text{NH}_3$  từ 10 đến 100 mg/L (Machdar et al., 2018). Đối với hàm lượng amoni cao hơn (cao hơn 100 mg/L), việc áp dụng các kỹ thuật thay thế khác có hiệu quả kinh tế hơn là cần thiết. Một số phương pháp đã được áp dụng để loại bỏ nitơ (ở dạng amoni) khỏi nước thải công nghiệp bao gồm zeolit tự nhiên (Chung et al., 2000), kỹ thuật màng (Karabelas et al., 2001) và kỹ thuật điện cực hóa (Dermentzis et al., 2012). Trong đó, công nghệ thu hồi các dinh dưỡng có giá trị trong nước thải luôn được nghiên cứu và phát triển. Hơn nữa, amoni là hợp chất chứa N, là nguồn nguyên liệu rất quan trọng để sản xuất phân bón, là một trong 3 nguồn dinh dưỡng chính cần thiết cho cây trồng cùng với photpho và kali. Trong khi đó,  $\text{NH}_3$  được sản xuất từ công nghệ Haber-Bosch có chi phí cao, nên việc thu hồi amoni từ nguồn nước thải thành sản phẩm có giá trị thay vì loại bỏ luôn là ý tưởng đột phá trong nền kinh tế tuần hoàn. Về xử lý photpho trong nước, phương pháp sinh học là phương pháp phổ biến. Phương pháp sinh học có ưu điểm là ít sử dụng hóa chất bổ sung nhưng yêu cầu cao về các thông số DO, pH và thể tích bể xử lý vì thời gian phản ứng kéo dài. Các nghiên cứu gần đây cho thấy công nghệ kết tủa magie-amoni-photphat từ nước thải nhằm thu hồi amoni không những hiệu quả về chi phí mà còn có ý nghĩa lớn về môi trường.

Struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) được biết đến là một dạng phân bón chậm tan cung cấp đồng thời nguyên tố đa lượng (N: 6% và  $\text{P}_2\text{O}_5$ : 28,9%) và nguyên tố trung lượng (Mg: 10%) phù hợp cho nhiều loại cây trồng (Salleh et al., 2016) nên struvite được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các loại phân bón hỗn hợp hoặc phức hợp khác. Các công trình nghiên cứu công bố cho thấy struvite có thể được thu hồi từ các nguồn nước thải công nghiệp như nước rỉ rác (Li et al., 2003; Salleh et al., 2016), nước thải phân gia cầm (Yetilmesoy et al., 2009)

gia súc (Huang et al., 2014), hoặc nước tiểu (Etter et al., 2011; O'Neal & Boyer, 2015), nước thải sinh hoạt (Kim et al., 2006 & Rabinovich et al., 2018), nước thải nhà máy sản xuất phân bón (Machdar et al., 2018). Ở khía cạnh kỹ thuật, struvite có tích số tan nhỏ ( $2,5 \times 10^{-13}$ ) (Hu et al., 2019), dễ dàng kết tủa trong khoảng pH tương đối rộng từ 7,0 – 11,5. Bên cạnh pH, tỷ lệ mol Mg/P (khoảng 1:1 hoặc 1,2:1) (Yu et al., 2012) cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất kết tinh struvite. Thành phần của kết tủa và hiệu suất thu hồi struvite phụ thuộc vào nhiều thông số công nghệ như pH dung dịch, tỷ lệ mol Mg/P, tỷ lệ mol N/P. Mặc dù tỷ lệ mol của  $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} : \text{Mg}^{2+}$  của struvite là 1:1:1, nhưng một trong các tỷ lệ trên thay đổi, pH dung dịch thay đổi thì hiệu suất và thành phần của kết tủa cũng thay đổi theo, và tinh thể hydrat thu được cũng thay đổi theo công thức phân tử sau  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 1, 3, 6, 7$ ), (Negrea et al., 2010). Từ các nghiên cứu đã công bố, hầu hết các nguồn nước thải chứa rất ít ion  $\text{Mg}^{2+}$ , để thu được kết tủa struvite, cần bổ sung ion  $\text{Mg}^{2+}$  vào hệ phản ứng với tỷ lệ phù hợp, trong đó  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  được xem là nguồn cung cấp Mg hiệu quả nhất bởi chi phí nguyên liệu của  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  là tương đối thấp hơn so với các hợp chất chứa Mg khác. Ngoài ra, hiệu suất thu hồi đồng thời cả N và P thông qua kết tủa struvite phụ thuộc vào nồng độ của các chất dinh dưỡng chứa N, P trong dung dịch nước thải và pH của dung dịch. Ví dụ, nghiên cứu của Machdar et al. (2018) cho thấy với nồng độ ammonia trong nước thải là  $533 \pm 10$  mg/L, hiệu suất thu hồi ammonia cao nhất đạt 94,7% khi thực hiện kết tủa ở tỷ lệ mol của  $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$  là 1,2:1:1 và pH9. Tuy nhiên, để đạt được các tỷ lệ phù hợp, các hóa chất có thể sẽ phải được bổ sung vào hệ phản ứng ví dụ:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và NaOH (Machdar et al., 2018).

Như vậy, việc kết tủa struvite và các dẫn xuất của nó từ nước thải có chứa nitơ, photpho được xem là phương pháp xử lý thân thiện với môi trường, loại bỏ đồng thời cả N và P từ nước thải và thu được sản phẩm có giá trị để phục vụ cho sản xuất nông nghiệp. Có rất nhiều nghiên cứu kết tủa struvite nhằm thu hồi các nguyên tố dinh dưỡng N, P từ các nước thải và đánh giá ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến hiệu suất, đến kích thước hạt của struvite cũng như nghiên cứu động học kết tinh... Tuy nhiên, hầu hết các nghiên cứu tập trung vào hệ nước thải giả lập được pha chế từ hóa chất tinh khiết. Nhằm hướng tới ứng dụng công nghệ kết tủa để thu hồi N, P từ hệ thống nước thải nhà máy phân bón có nồng độ N và P cao, nghiên cứu này khảo sát ảnh

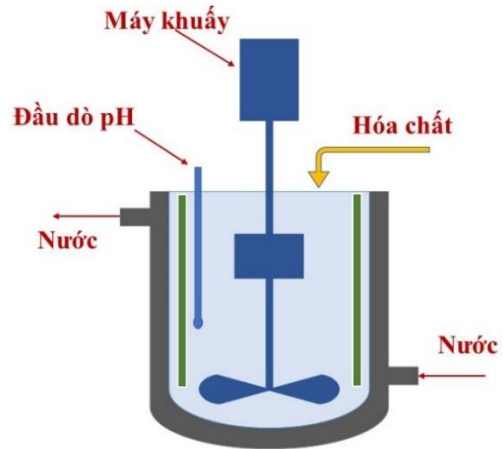
hường của các thông số công nghệ (pH, Mg/P, thời gian kết tủa, nhiệt độ kết tủa) đến hiệu suất thu hồi struvite từ nguồn nước thải thực. Ngoài ra, thành phần pha của kết tủa struvite được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và khảo sát độ chậm tan của sản phẩm trong môi trường nước và môi trường acid.

**2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O, NaOH, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O có độ tinh khiết 99% từ công ty Xilong Chemical Co. Nguồn nước thải sử dụng trong nghiên cứu này được thu hồi từ hệ thống xử lý khí thải của nhà máy phân bón NPK. Tùy theo thời điểm, thời gian lưu của dung dịch trong hệ thống xử lý và sản phẩm sản xuất, nồng độ các chất dinh dưỡng trong nước thải có thể thay đổi. Để thuận tiện, lượng lớn dung dịch được thu gom và làm đồng nhất để sử dụng cho suốt quá trình nghiên cứu. Nước thải thực sau khi lọc bỏ các chất rắn lơ lửng được phân tích xác định nồng độ N, P. Các thí nghiệm được thực hiện trong bình phản ứng có dung tích là 500 mL có chứa sẵn 200 mL nước thải thực và khuấy liên tục với tốc độ khuấy khoảng 450 vòng/phút ở nhiệt độ 30°C. Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O được thêm vào hệ phản ứng để đảm bảo tỷ lệ mol N/P theo tỷ lệ thiết kế. Sau đó, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O được cho vào hệ phản ứng tương ứng với các thông số công nghệ để thực hiện kết tủa. Các hóa chất được cho vào bình phản ứng cách nhau khoảng 15 phút để đảm bảo hệ đồng nhất. Sau đó, pH của hệ được điều chỉnh bằng cách nhỏ từng giọt dung dịch NaOH 40% để đạt được pH xác định (pH 7,5, 8,0, 8,3 hoặc 8,5) và tiếp tục khuấy trong các khoảng thời gian xác định. Sau khi làm già theo các khoảng thời gian khác nhau, kết tủa được thu hồi bằng phương pháp lọc hút chân không và sấy ở 40°C trong 48 giờ. Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất thu hồi N và P, nhiệt độ của hệ phản ứng được điều chỉnh bằng chiller ministat 125 thông qua bình phản ứng vô áo có dung tích 500 mL. Mô hình kết tủa struvite được mô tả như ở Hình 1.

Thành phần pha của kết tủa được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Advance, Brucker, Đức, với bước sóng CuK $\alpha$  ( $\lambda$  = 1,5418 Å) điện thế 40 kV và cường độ dòng 40 mA. Hàm lượng của nitơ trong dung dịch hay trong kết tủa struvite được xác định theo phương pháp Kjeldahl được mô tả ở TCVN 2620:2014. Hàm lượng của photpho trong dung dịch hay trong kết tủa struvite được xác định theo phương pháp quang phổ UV-VIS trên máy đo Hitachi spectrophotometer U-

2910 theo TCVN 8559:2010. Các thí nghiệm được thực hiện 2 lần để lấy giá trị trung bình.



**Hình 1. Mô hình hệ thống kết tủa struvite**

Hiệu suất thu hồi nitơ (H(N)), photpho (H(P)) được xác định theo công thức sau:

$$H(P) = \frac{([PO_4^{3-}]_0 - [PO_4^{3-}]_e)}{[PO_4^{3-}]_0} \cdot 100 \quad (1)$$

$$H(N) = \frac{([NH_4^+]_0 - [NH_4^+]_e)}{[NH_4^+]_0} \cdot 100 \quad (2)$$

Trong đó,  $[PO_4^{3-}]_0$ ,  $[NH_4^+]_0$  và  $[PO_4^{3-}]_e$ ,  $[NH_4^+]_e$  lần lượt là nồng độ của các ion trong dung dịch trước và sau khi kết tủa.

Độ chậm tan của kết tủa struvite được thực hiện như sau: Cho 5,0 gam struvite (thu được ở điều kiện pH8,3, Mg/P=1,2, nhiệt độ 30°C, thời gian 90- 60 phút) vào cốc có chứa sẵn 100 mL nước cất hoặc axit citric 0,1 N và lắc nhẹ trong các khoảng thời gian 5, 10, 15, 30, 45, 60 ngày. Sau đó, các mẫu được lọc hút chân không để xác định lượng N đã bị hòa tan ra dung dịch theo các thời gian ngâm. Độ giải phóng của struvite được tính theo lượng N (%) đã bị hòa tan so với tổng lượng N có trong 5 gam struvite như sau:

$$S = \frac{(C1 - C2) \times 100}{C1} \%$$

Trong đó: C1 là lượng N (g) có trong struvite, C2 là lượng N(g) bị tan ra trong dung dịch nước hoặc dung dịch acid citric

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của pH, tỷ lệ mol Mg/P và thời gian phản ứng đến hiệu suất kết tủa struvite

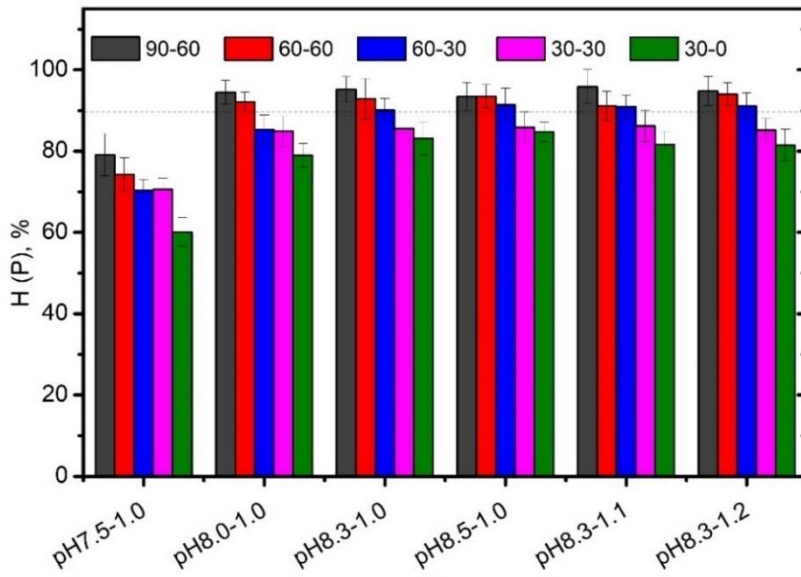
Các nghiên cứu cho thấy pH và tỷ lệ mol Mg/N/P là các thông số công nghệ quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất và độ tinh khiết của kết tủa struvite. Hiệu suất thu hồi struvite tỷ lệ thuận với pH từ pH7 đến pH9 (Adnan et al., 2003), đạt hiệu suất cao nhất ở pH từ 9-10 và hiệu suất giảm ở pH >10. Tương tự, Mohamad t al. (2016) công bố rằng hiệu suất thu hồi N và P tỷ lệ thuận với pH của dung dịch đến pH 9,5. Trong khi đó, Hao et al. (2013) công bố rằng môi trường kiềm thích hợp để thu được struvite tinh khiết. Ngoài ra, để thu được struvite có độ tinh khiết cao (99,7%) pH cần được điều chỉnh từ 7,0 đến 7,5 ở nhiệt độ 25,3°C, nếu pH là 8,0-9,0 thì độ tinh khiết còn khoảng 30,7%, khi pH > 9,5 độ tinh khiết giảm mạnh, chỉ còn khoảng <30%, và không thể kết tủa struvite khi pH > 10,5. Như vậy, để kết tủa struvite có hiệu suất và độ tinh khiết cao, pH được điều chỉnh từ 7,5-9,5 (Hao et al., 2008). Tuy nhiên, để hạn chế sự bay hơi ammoniac ra khỏi dung dịch (do pH cao), struvite có thể được kết tinh ở pH7,5 đến pH8,5. Do vậy, trong nghiên cứu này, pH được khảo sát là khoảng 7,5-8,5. Bên cạnh đó, với mục tiêu tạo ra kết tủa struvite có công thức hóa học là  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ , tỉ lệ mol Mg/P =1, nên tỉ lệ mol Mg/P trong khảo sát này được chọn trong khoảng 1 – 1,2 nhằm mục tiêu thu hồi tối đa được lượng P trong nước thải mà lượng dư thừa của Mg trong nước thải trong khoảng chấp nhận được. Tỉ lệ mol Mg/P cao hơn sẽ tiêu tốn nhiều hóa chất bổ sung và gây dư thừa Mg trong nước thải.

Ngoài ra, tỷ lệ mol của N/P của nước thải thực (sử dụng trong nghiên cứu này) là 8/1 cao hơn rất nhiều so với tỷ lệ hợp thức và cao hơn các tỷ lệ được đề nghị từ các tài liệu tham khảo (N/P từ 1:1-1:1,8). Do đó để khảo sát ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến hiệu suất thu hồi struvite (tính theo hàm

lượng P) từ nước thải thực, nội dung nghiên cứu này khảo sát tỷ lệ mol Mg/P lần lượt là 1:1, 1,1:1 và 1,2:1 ở các pH từ 7,5 đến 8,5 ở các thời gian kết tủa (phút) và thời gian làm già (phút) khác nhau 90-60, 60-60, 60-30 và 30-0 (ví dụ 60-30 là kết tủa trong 60 phút và thời gian làm già là 30 phút). Các mẫu được ký hiệu theo thứ tự pH-tỷ lệ mol Mg/P (ví dụ với mẫu pH8,0-1,0 là mẫu được khảo sát ở pH8, tỷ lệ mol Mg/P là 1,0).

Hiệu suất kết tủa struvite được mô tả ở Hình 2 cho thấy với cùng tỷ lệ mol Mg/P là 1:1, pH tăng từ 7,5 lên 8,3, hiệu suất thu hồi P tăng từ 74,3±4,1% lên 92,9±5,0% khi so sánh cùng thời gian phản ứng và làm già lần lượt là 60 và 60 phút. Tuy nhiên, khi tăng pH từ 8,3 lên 8,5, hiệu suất thu hồi P hầu như không thay đổi, từ 92,9±5,0%-93,5 ±2,9%. Điều đó cho thấy khi tỷ lệ mol Mg/P >1 hầu như ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất thu hồi P ở pH từ 8,0-8,5 và tỷ lệ mol N/P =8:1. Ngoài ra, ở pH8,3, khi tỷ lệ mol Mg/P được điều chỉnh lần lượt là 1,0; 1,1; 1,2, hiệu suất thu hồi P ở thời điểm 60-60 lần lượt là 92,9±5,0, 91,1±3,6 và 94,0 ± 2,8%.

Ngoài ra, ứng với mỗi điều kiện kết tủa, khi tăng thời gian phản ứng hoặc làm già, ở hầu hết các thí nghiệm, hiệu suất đều tăng nhưng tốc độ tăng không đáng kể. Ở điều kiện pH8,3, Mg/P=1,0, ở thời gian 30-0 hiệu suất đạt 83,1 ±4,1% và tăng lên đến 90,1±2,9% ở thời gian 60-30, đạt 92,9±5,0% ở thời gian 60-60 phút, đạt 95,2±3,1% ở thời gian 90-60 phút. Kết quả thu được ở Hình 2 cho thấy struvite dễ dàng kết tinh ở pH7,5 và tốc độ kết tinh rất nhanh, hiệu suất đạt 60,1±3,5% sau 30 phút phản ứng. Kết quả này một lần nữa khẳng định rằng chỉ cần 30-50 phút là có thể thu được kết tủa struvite (Lind et al., 2000). Battistoni et al. (2001) công bố rằng 1 giờ là đủ để hình thành kết tủa struvite, thậm chí có thể trong vòng 1 phút (Booker et al., 2010), thời gian dài hơn chỉ để cho kích thước tinh thể struvite lớn hơn (Adnan et al., 2003).

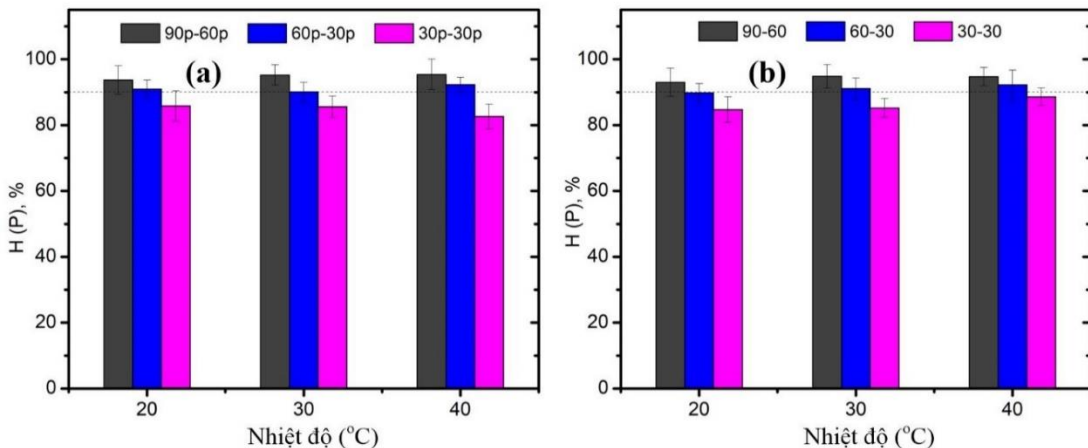


**Hình 2. Hiệu suất kết tủa struvite theo tỉ lệ Mg/P, pH, thời gian phản ứng và thời gian làm già**

**3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất kết tinh struvite**

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất kết tinh struvite, các nhiệt độ được thực hiện là 20, 30 và 40°C và xác định hiệu suất theo các mốc thời gian 30-30, 60-30 và 90-60 phút ở các điều kiện sau (1): pH8,3- Mg/P=1,0 và (2) pH8,3- Mg/P=1,2. Kết quả (Hình 3 (a), 3(b)) cho thấy ở các nhiệt độ khảo sát, khi tăng thời gian phản ứng thì hiệu suất kết tủa struvite tăng nhẹ nhưng hiệu suất kết tủa struvite không bị ảnh hưởng đáng kể bởi nhiệt độ từ 20- 40°C. Công bố của Booker et al. (2010) cho thấy quá trình tạo struvite diễn ra với tốc độ rất nhanh. Thời gian phản ứng kéo dài làm tăng kích

thước sản phẩm struvite và tăng thêm một lượng nhỏ của sản phẩm. Kết quả của nghiên cứu này cho thấy có sự tăng nhẹ hiệu suất tạo struvite khi tăng thời gian phản ứng từ 30 phút lên 90 phút. Trong khoảng thời gian phản ứng khảo sát này, nhiệt độ trong khoảng 20-40°C không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất tạo struvite có thể do thời gian phản ứng đủ dài cho quá trình phản ứng gần đến trạng thái cân bằng. Do đó, với thời gian phản ứng tối thiểu 30 phút thì quá trình kết tủa struvite có thể thực hiện ở nhiệt độ phòng mà không ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất kết tinh struvite. Tuy nhiên, để đảm bảo chắc chắn thu hồi struvite tối thiểu 90% thì thời gian phản ứng tối thiểu là 60 phút.

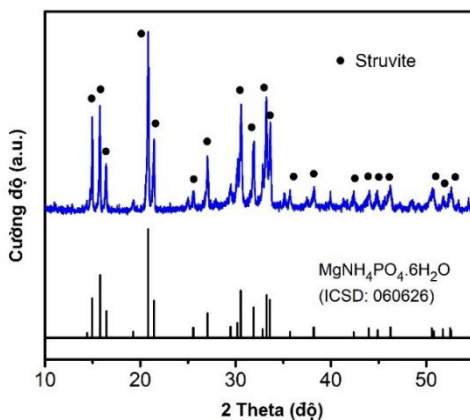


**Hình 3. Hiệu suất thu hồi photpho ở các điều kiện (a) pH8,3-Mg/P=1,0 và (b) pH8,3-Mg/P=1,2 theo nhiệt độ**

**3.3. Các tính chất đặc trưng của kết tủa struvite**

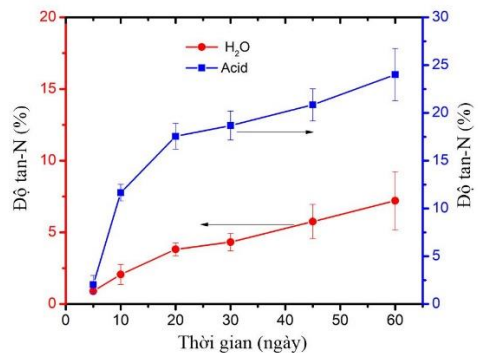
Kết tủa struvite thu được ở điều kiện pH8,3-Mg/P=1,2, nhiệt độ 30°C, thời gian phản ứng là 90 phút, thời gian làm già là 60 phút có hiệu suất thu hồi struvite là 94,8 ±3,6% để xác định hàm lượng dinh dưỡng, thành phần pha và độ chậm tan trong dung dịch nước hoặc axit citric. Hàm lượng dinh dưỡng của struvite bao gồm N tổng: 4,36 ±0,3%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tổng: 25,0±0,7%, Mg: 9,89±0,1%. Trong khi đó, Huang et al. (2006) đã điều chế struvite từ nước thải của nhà máy xử lý nước thải Annacis Island Wastewater Treatment Plant (WWTP), hàm lượng dinh dưỡng của struvite là Mg 9,7±0,8%; N: 4,9 ±0,3% và P: 11,5 ±0,7% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 26,3%). Hàm lượng dinh dưỡng của Struvite tính theo lý thuyết là Mg 9,9%; N: 5,7% và P: 12,6% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 28,9%). Điều đó cho thấy struvite thu được phù hợp với các nghiên cứu đã công bố.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (Hình 4) cho thấy các peak tại các vị trí 2θ là 14,99°; 15,79°; 16,46°; 20,88°; 21,46°; 27,08°; 30,63°; 31,9°; 33,26° phù hợp với các peak đặc trưng của MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O khi so sánh với phổ chuẩn ICSD: 060626. Ngoài vị trí các peak, cường độ các peak nhọn, độ bán rộng hẹp, tỷ lệ các peak tương đồng với phổ chuẩn, cho thấy các vật liệu thu được là struvite có độ tinh thể hóa cao. Kết quả này có thể so sánh với các kết quả đã công bố (Gong et al., 2018; Salleh et al., 2016). Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xuất hiện các peak có cường độ thấp tại các vị trí 24, 39, 41 và 47° có thể là các hợp chất của các thành phần NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> có trong nguồn nước thải.



**Hình 4: Giản đồ nhiễu xạ tia X của struvite thu được ở pH8,3-Mg/P=1,2, nhiệt độ 30°C, thời gian 90- 60 phút**

Độ phân giải của struvite (tính theo hàm lượng N) trong dung dịch nước và trong dung dịch acid được mô tả ở Hình 5. Kết quả cho thấy trong khoảng 30 ngày đầu tiên trong dung dịch nước, tốc độ phân giải nhanh, tốc độ tan đạt khoảng 0,041% / ngày và sau đó chậm dần, đạt 0,012%/ ngày trong 30 ngày tiếp theo. Trong khi đó, tốc độ tan trong môi trường acid nhanh hơn so với môi trường nước, đạt khoảng 0,10%/ ngày trong 20 ngày đầu tiên, sau đó chậm dần đạt khoảng 0,014% / ngày trong 40 ngày tiếp theo. Như vậy, sau 60 ngày, độ phân giải của struvite đạt 1,75 ±0,13% trong môi trường nước và 2,97 ± 0,21% trong môi trường acid. Trong khi đó, với công bố của Magdalena et al. (2020), độ phân giải (tính theo hàm lượng P) đạt 12% sau 105 ngày khảo sát. Đối chiếu với tiêu chuẩn về độ tan theo ISO 18644:2016, sản phẩm struvite thu được là loại phân bón chậm tan.



**Hình 5. Độ phân giải của struvite trong dung dịch nước và acid theo thời gian**

**4. KẾT LUẬN**

Nghiên cứu này khảo sát ảnh hưởng của pH, tỷ lệ mol Mg/P, nhiệt độ kết tủa và thời gian phản ứng đến hiệu suất thu hồi struvite từ nguồn nước thải thực có chứa nồng độ N và P cao. Các thông số công nghệ như pH của dung dịch và tỷ lệ mol Mg/P ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất thu hồi struvite. Ở điều kiện tỷ lệ mol Mg/P là 1:1, pH 8,3, nhiệt độ kết tủa là 30 °C, thời gian phản ứng là 90 phút và thời gian làm già là 60 phút, hiệu suất thu hồi struvite đạt 95,2±3,1%. Kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy kết tủa thu được là struvite có chứa lượng nhỏ tạp chất. Struvite có hàm lượng dinh dưỡng (Mg, N và P) cao cùng với tính chất tan chậm, struvite phù hợp để làm phân bón tan chậm phục vụ sản xuất nông nghiệp.

**LỜI CẢM ƠN**

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh theo hợp đồng số 49/2020/HĐ-QPTKHCN.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Adnan, A. A., Koch, F. A., & Mavinic, D. S. (2003). Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallisation-II: applying in-reactor supersaturation ratio as a process control parameter. *Journal of Environmental Engineering Science*, 2(6), 473-483. <https://doi.org/10.1139/s03-048>
- Battistoni, P. A., Pavan, P. P., Prisciandaro, M. P., & Cecchi, F. C. (2001). Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Res.*, 35(9), 2161-2178. [http://doi: 10.1016/s0043-1354\(00\)00498-x](http://doi: 10.1016/s0043-1354(00)00498-x)
- Booker, N. A., Priestley, A. J., & Fraser, I. H. (2010). Struvite formation in wastewater treatment plants: Opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, 20(7), 777-782. <https://doi.org/10.1080/09593332008616874>
- Chung, Y. C., Son, D. H., & Ahn, D. H. (2000). Nitrogen and organics removal from industrial wastewater using natural zeolite media. *Water Sci Technol*, 42(5-6), 127-134. <https://doi.org/10.2166/wst.2000.0506>
- Dermentzis, K. D., Davidis, A. D., Chatzichristou, C. C., & Dermentzi, A. D. (2012). Ammonium removal from fertilizer plant effluents by a coupled electrostatic shielding based electrodialysis/ electro deionization process. *Global NEST Journal*, 4, 468-476
- Etter, B. E., Tilley, E. T., Khadka, R. K., & Udert, K. M. (2011). Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Res.*, 45(852), 852-862. <https://doi:10.1016/j.watres.2010.10.007>
- Gong, W. Li. Y., Luo, L. L., Luo, X. L., Cheng, X. C., & Liang, H. L. (2018). Application of Struvite-MAP Crystallization Reactor for Treating Cattle Manure Anaerobic Digested Slurry: Nitrogen and Phosphorus Recovery and Crystal Fertilizer Efficiency in Plant Trials. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 15, 1397-1408; <https://doi:10.3390/ijerph15071397>
- Hao, X. D., Wang, C. C., Lan, L. L., Van, Loosdrecht. MCM. (2008). Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca<sup>2+</sup>. *Water Science and Technology*, 58, 1687-1692. <http://doi. 10.2166/wst.2008.557>
- Hao, X. H., Wang, C. W., Van, Loosdrecht MCM., & Hu, Y. H. (2013). Looking beyond struvite for P recovery. *Environmental Science and Technology*, 47, 4965-4966. <https://doi.org/10.1021/es401140s>
- Hu, L. H., Yu, J. Y., Luo, H. L., Wang, H. W., Xu, P. X., Zhang, Y. Z. (2019). Simultaneous Recovery of Ammonium, Potassium and Magnesium from Produced Water by Struvite Precipitation, *Chemical Engineering Journal*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123001>
- Huang, H. H., Yang, J. Y., & Li, D. L. (2014). Recovery and removal of ammonia nitrogen and phosphate from swine wastewater by internal recycling of struvite chlorination product, *Bioresource Technology*, 172, 253-259. <http://doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.024>
- Huang, H. H., Mavinic, D. S., Lo, K. V., & Koch, F. A. (2006) Production and Basic Morphology of Struvite Crystals from a Pilot-Scale Crystallization Process, *Environmental Technology*, 27(3), 233-245. <https://doi.org/10.1080/09593332708618637>
- Karabelas, A. J, Yiantsios, S. G., Metaxiotou, Z.G., Andritsos, N. A., Akiskalos, A. A., Vlachopoulos G & Stavroulias S (2001). Water and materials recovery from fertilizer industry acidic effluents by membrane processes, *Desalination*, 138, 93-102. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00250-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00250-8)
- Kim, D. K., Ryu, H. D., Kim, M. S., & Kim, J. K., Lee, S. I. (2006). Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, 146, 81-85. <http://doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.054>
- Li, X. Z., Zhao, Q. L. (2003). Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer. *Ecol Eng.*, 20, 171-181. [http://doi:10.1016/S0925-8574\(03\)00012-0](http://doi:10.1016/S0925-8574(03)00012-0)
- Lind, B. B., Ban, Z. B., Byden, S. B. (2000). Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology*, 73, 169-174. [http://doi.10.1016/S0960-8524\(99\)90157-8](http://doi.10.1016/S0960-8524(99)90157-8).
- Machdar, I. M., Depari, S. D., Ulfa, R. U., Muhammad, S. M., Hisbullah, A. B., & Safrul, W. S. (2018). Ammonium Nitrogen Removal from Urea Fertilizer Plant Wastewater via Struvite Crystal Production, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 358, 012026. <http://doi:10.1088/1757-899X/358/1/012026>.
- Magdalena Szymańska, Tomasz Sosulski, Adriana Bożetka, Urszula Dawidowicz, Adam Waś, Ewa Szara, Agata Malak-Rawlikowska, Piotr Sulewski, Gijs, W. P., Van Pruissen. & René, L. R., Cornelissen. (2020). Evaluating the Struvite Recovered from Anaerobic Digestate in a Farm Bio-Refinery as a Slow-Release Fertiliser, *Energies*, 13, 5342. <https://doi.org/10.3390/en13205342>.
- Negrea, A., Lupa, L., Negrea, P., Ciopec, M., & Muntean, C. (2010). Simultaneous removal of ammonium and phosphate ions from wastewaters

- and characterization of the resulting product, *Chem. Bull. Politechnica Univ. (Timisoara), Series of Chemistry and Environmental Engineering*, 55(69), 136-142.
- O'Neal JA., & Boyer, T. H. (2015). Phosphorus recovery from urine and anaerobic digester filtrate: comparison of adsorption-precipitation with direct precipitation. *Environ Sci Water Res Technol* 1, 481–492. <https://doi.org/10.1039/C5EW00009B>
- Rabinovich, A. R., Rouff, A. A., Lew, B. L., & Ramlogan, M. V. (2018). Aerated fluidized bed treatment for phosphate recovery from dairy and swine wastewater. *ACS Sustain Chem Eng* 6, 652–659. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02990>
- Salleh, M. A. M., Razak, N. M. A., Rahman, M. M., & Rashid, S. A. (2016). Recovery of nitrogen and phosphorus from synthetic wastewater through crystallization process. *Journal of Desalination and Water Purification*, 3, 11-16. <http://ababilpub.com/download/jdwp3-3/>
- Yetilmezsoy, K. Y., & Zengin, Z. S. (2009). Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *J. Hazard. Mater*, 166, 260-269. <http://doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.11.025>.
- Yu, R. Y., Geng, J. G., Ren, H. R., Wang, Y. W., & Xu, K. X. (2012). Combination of struvite pyrolysate recycling with mixed-base technology for removing ammonium from fertilizer wastewater. *Bioresour. Technol.* 124, 292-298. <http://doi: 10.1016/j.biortech.2012.08.015>