



Original Article

Ammonium Removal and Recovery from Industrial Wastewater Using Distillation Method

Tran Van Son¹, Le Huong Giang¹, Lai Duc Manh¹, Nguyen Manh Khai^{1,2,*}

¹*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science,
334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

²*VNU Key Laboratory of Green Environment, Technology and Waste Utilization (GreenLab),
VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 30 July 2024

Revised 12 September 2024; Accepted 23 October 2024

Abstract: Industrial wastewater contains high ammonium concentration, leading to difficulties in the treatment process using conventional methods. This study used the heat distillation method following the alkalization of wastewater to remove and recover ammonium from the wastewater of an industrial plant. The influent wastewater has a pH 6.41 and a very high ammonium concentration (28000 mgN/L). The distillation system was designed to consist of heating, cooling, and recovery units. After alkalization, the wastewater sample was boiled using an electric stove, the ammonia vapor passed through the cooler and condensed into liquid ammonia, and was recovered. The controlling factors for the removal efficiency including solution pH (7-12) and distillation time (0.5, 10, 15, 30, 60 and 90 min) were investigated. Experimental results show that the optimal conditions for ammonium treatment from wastewater are at pH 12 and distillation time of 30 min, corresponding to 100% of removal efficiency. In terms of liquid ammonia recovery, the ice cooling mode was more efficient than the tap water cooling and vacuum evaporating modes. Final ammonia concentration reached 215 mgN/L that has potential for industrial production.

Keywords: Industrial wastewater, distillation method, cooling and recovery method, pH adjustment, ammonia recovery.

* Corresponding author.

E-mail address: nguyenmanhkhai@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5187>

Nghiên cứu xử lý, thu hồi amoni trong nước thải công nghiệp có hàm lượng amoni cao bằng phương pháp chưng cất

Trần Văn Sơn¹, Lê Hương Giang¹, Lai Đức Mạnh¹, Nguyễn Mạnh Khải^{1,2,*}

¹Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

²Phòng thí nghiệm trọng điểm Công nghệ môi trường xanh và Tái chế chất thải,
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 30 tháng 7 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 9 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 10 năm 2024

Tóm tắt: Nước thải công nghiệp có nồng độ amoni quá cao dẫn đến khó khăn trong quá trình xử lý bằng các biện pháp truyền thống. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp chưng cất nhiệt sau khi đã kiểm hóa nước thải để xử lý cũng như thu hồi amoni từ nước thải của một nhà máy sản xuất công nghiệp. Đặc tính nước thải đầu vào là có độ pH = 6,41 và nồng độ amoni ở mức rất cao (28000 mgN/L). Hệ thống chưng cất được thiết kế bao gồm: bộ phận gia nhiệt, bộ phận làm mát và thu hồi. Mẫu nước thải sau khi kiểm hóa được đun sôi bằng bếp điện, hơi amoni đi qua bộ phận làm mát và ngưng tụ thành amoni dạng lỏng và được thu hồi. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý là pH dung dịch (7-12) và thời gian chưng cất (0, 5, 10, 15, 30, 60 và 90 phút) được khảo sát. Kết quả thực nghiệm cho thấy, điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý amoni từ nước thải là pH 12 và thời gian đun sôi 30 phút, tương ứng với hiệu suất đạt được 100%. Về kết quả thu hồi amoni dạng lỏng, chế độ làm mát với nước đá đạt hiệu quả cao hơn so với chế độ làm mát bằng nước máy từ vòi và chế độ cô quay chân không. Sản phẩm thu hồi được có hàm lượng amoni đạt 215 mgN/L, có tiềm năng tái sử dụng trong quá trình sản xuất.

Từ khóa: Nước thải công nghiệp, phương pháp chưng cất, phương pháp làm mát và thu hồi, điều chỉnh pH, thu.

1. Mở đầu

Thời gian gần đây ô nhiễm amoni trong nguồn nước đang là một vấn đề thời sự được quan tâm. Do đó việc nghiên cứu để loại bỏ amoni là vấn đề nhận được nhiều sự quan tâm.

Amoni là sản phẩm phụ, có độc tính, sinh ra trong quá trình trao đổi chất ở cơ thể động vật và là sản phẩm của sự phân hủy tự nhiên các chất thải động thực vật. Nguồn ô nhiễm nitơ trong

nước bề mặt có thể từ nhiều nguồn khác nhau do con người tạo ra như: sinh hoạt, đô thị, công nghiệp, nông nghiệp, giao thông vận tải thủy,... Trong môi trường nước, amoni tồn tại ở cả dạng phân tử (NH_3) và ion (NH_4^+) phụ thuộc vào pH, nhiệt độ và độ mặn nhưng pH ảnh hưởng hơn cả. Sự xuất hiện amoni trong nước là báo hiệu của nguồn nước bị ô nhiễm, cần phải kiểm soát chặt chẽ các chỉ tiêu khác có nguy cơ gây hại cho sức khỏe như nitrit, nitrat và vi sinh [1].

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: nguyenvanmanhkhai@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5187>

Ngoài ra, một số nguồn nước thải có chứa hàm lượng amoni rất cao như trong công nghệ sản xuất pin lithium, nước rỉ rác, nước thải chăn nuôi,... Nguồn nước thải này nếu không được xử lý và thu hồi sẽ gây lãng phí tài nguyên, làm ô nhiễm môi trường. Đối với nguồn nước thải có hàm lượng amoni quá cao thì các phương pháp truyền thống trong xử lý nước như clo hóa, điện thẩm tách, lọc nano, hấp phụ,... không hiệu quả trong việc loại bỏ amoni. Nghiên cứu của Khải và Trang (2012) nghiên cứu thu hồi N, P từ nước rỉ rác cho thấy hiệu quả thu hồi các chất dinh dưỡng N, P có thể đạt đến 80% [2]. Trinh và nnk (2023 và 2024) sử dụng thiết quay hiệu năng cao kết hợp điều chỉnh pH để loại bỏ amoni trong nước rỉ rác và nước chăn nuôi lợn, hiệu quả loại bỏ từ 33-94% [3, 4]. Trong nghiên cứu khác, Khoa và nnk (2021) nghiên cứu thu hồi amoni từ nước thải bằng cách tạo kết quả struvite [5]. Gần đây, Duc và nnk (2024) thực nghiệm chiến lược hợp lý nhằm tối ưu hóa tỷ lệ mol N:P của nước thải sinh hoạt thu hồi đồng thời N-NH₄⁺ và P-PO₄³⁻ thông qua kết tủa struvite sử dụng than sinh học biến tính với magie làm yếu tố tạo mầm kết tủa [6]. Các nghiên cứu này chủ yếu tập trung vào việc loại bỏ hay tạo sản phẩm khác có giá trị từ amoni trên nền hệ có bổ sung thêm P, Mg hoặc Ca. Nghiên cứu này sử dụng phương pháp chung cất nhiệt kết hợp các kỹ thuật phun sương, điều chỉnh pH, tháp làm mát... để xử lý thu hồi amoni trong nước thải giàu NH₄⁺, tái sử dụng trong sản xuất công nghiệp của chính nhà máy phát sinh chất thải.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

2.1.1. Mẫu nước thải

Mẫu nước thải sử dụng trong nghiên cứu được lấy tại một nhà máy sản xuất Pin trong khu công nghiệp thuộc tỉnh Hưng Yên (Bảng 1). Nước thải sản xuất chứa (NH₄)₂SO₄ sau khi sản xuất của công ty chứa nồng độ amoni vượt QCVN 40:2011/BTNMT (mức cho phép là 5 mgN/L) [7]. Nghiên cứu được thực hiện nhằm xử lý và thu hồi amoni trong nước thải sản xuất

của nhà máy nhằm tái sử dụng trong sản xuất công nghiệp của chính nhà máy phát sinh chất thải.

Bảng 1. Đặc trưng nước thải nhà máy nghiên cứu

Thông số	Đơn vị	Giá trị trong mẫu nước thải sản xuất
Nhiệt độ	-	26
pH	-	6,41
pHm V	-	24
OXH - K	ORPmV	339
Độ dẫn điện	mS/cm	0,053
Độ đục	NTU	7,5
DO	mg/L	7,5
Tổng rắn hòa tan	mg/L	2,59
Độ mặn	ppt	-
Amoni	mgN/L	28000

2.1.2. Nguyên liệu và hóa chất

Dung dịch chuẩn: NH₄Cl tinh khiết được sấy khô ở 105-110 °C đến khối lượng không đổi. Dung dịch gốc có nồng độ 1000 mgN/L tính theo N được pha bằng cách hòa tan 0,955g NH₄Cl trong 250 mL nước deion và 1 mL clorofoc được bổ sung để bảo quản dung dịch. Dung dịch làm việc 100 mgN/L được pha bằng cách pha loãng 10 lần.

Thuốc thử Nessler: hòa tan 5 g HgCl₂ và 4 g KI trong nước deion. Thêm 40 g NaOH vào bình và lắc đều, sau đó định mức lên 500 mL. Để lắng trong 24 giờ và lọc cặn thu được dung dịch thuốc thử [8].

Hóa chất NaOH 5 M để điều chỉnh pH được hòa tan bằng nước deion. Dung dịch axit H₃PO₄ 0,5 M được pha loãng bằng nước cất khi sử dụng.

2.1.3. Thiết bị, dụng cụ

- Máy lắc tròn Edmund Buhler GmbH;
- Máy đo đa chỉ tiêu của nước Horiba;
- Tủ sấy Memmert;
- Lò nung Lenton AWF 12/5;
- Cân điện tử Shimadzu AUX220;
- Máy đo quang UV- VIS;
- Máy đo pH;
- Máy cô quay chân không Rotavap;
- Bếp từ;
- Các dụng cụ thủy tinh như pipet, bình tam giác đựng mẫu, cốc thủy tinh, bình định mức.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chưng cất kết hợp điều chỉnh pH



Hình 1. Nước thải xử lý bằng phương pháp nhiệt.

Thời gian đun ảnh hưởng đến hàm lượng amoni trong nước. Nếu thời gian đun quá ngắn, lượng khí thoát ra không xử lý được hết amoni trong nước thải. Ngược lại nếu như đun đến hết hàm lượng amoni trong nước thải sẽ tốn thời gian và tiêu hao năng lượng. Cần phải tìm ra thời gian đun thích hợp. Thời gian được tính khi nước bắt đầu sôi ở 100 °C.

Ở pH khác nhau thì dạng tồn tại của amoni khác nhau. Dạng tồn tại của amoni ảnh hưởng đến khả năng xử lý amoni [9]. Nước thải khi đưa về một dạng tồn tại của amoni là NH₃ thì dễ dàng cho việc xử lý amoni khi chưng cất. Vì vậy cần xác định pH và thời gian tối ưu trong giai đoạn đun sôi.

Trong nước thải chứa phần lớn ion NH₄⁺ nên hai thử nghiệm không điều chỉnh pH và điều chỉnh pH một lần duy nhất sẽ không đủ lượng xút để phá vỡ hoàn toàn liên kết này, hai phương pháp không đạt được hiệu quả cao. Tiến hành phương pháp điều chỉnh pH nước thải liên tục, khảo sát ảnh hưởng của pH và thời gian đến hiệu quả xử lý.

Khảo sát xử lý 500 mL nước thải, thêm vào dung dịch lượng NaOH 5M thích hợp để điều chỉnh pH dung dịch lần lượt là 7, 8, 9, 10, 11, 12 và tiến hành khảo sát thực nghiệm đun sôi với thời gian đun lần lượt là 5, 10, 15, 30, 60, 90 phút, liên tục kiểm tra và cố định pH mỗi 10 phút, lưu lại lượng NaOH mL cần chỉnh ban đầu và cả quá trình. Mẫu được mang đi phân tích bằng phương pháp so màu. Sau đó, so sánh hàm lượng amoni thu được sau khi xử lý từ các pH khảo sát để tìm ra độ pH và thời gian thích hợp.

Bảng 2. Lượng NaOH (mL) được sử dụng điều chỉnh pH cho 500 mL nước thải

Giá trị pH	7	8	9	10	11	12
NaOH điều chỉnh ban đầu (mL)	2	8	20	43	75	120
Tổng NaOH tiêu tốn để duy trì độ pH trong quá trình chưng cất (mL)	18	54	69	163	165	274

2.2.2. Nghiên cứu giải pháp thu hồi amoni

2.2.2.1. Thí nghiệm với hệ chưng cất thu hồi amoni gia nhiệt kết hợp ngưng tụ bằng phun sương

Ứng dụng phương pháp chưng cất thu hồi amoni. Thí nghiệm được tiến hành bởi phương pháp gia nhiệt tại hệ phản ứng được điều chỉnh pH = 12 trong suốt quá trình chưng cất. Danh mục thiết bị được liệt kê dưới đây và kết nối trong Hình 2.

Hệ thống bao gồm:

i) Thiết bị gia nhiệt/phản ứng (tận dụng nồi áp suất dung tích 6 L);

ii) Bếp từ;

iii) Ống ngưng tụ;

iv) Bơm phun sương;

v) Khu thu hồi;

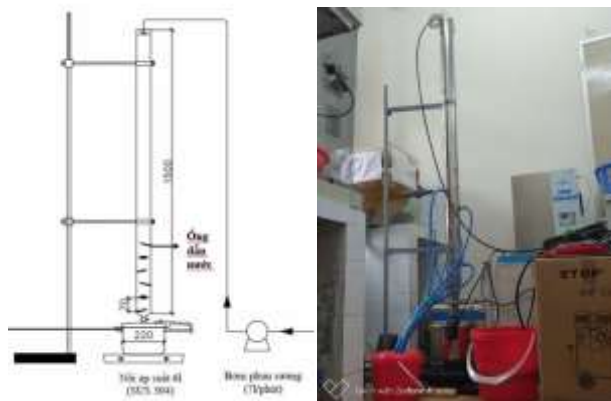
vi) Dây dẫn dung dịch sau chưng cất.

Hệ được thiết kế bao gồm bơm phun sương, ống phản ứng, bếp đun và nồi áp suất. Nồi áp suất có thể tích 6 L với điện áp 220 V. Chiều cao ống ngưng tụ là 1500 mm bên trong có các vách ngăn chứa nước ngưng tụ, khoảng cách mỗi vách ngăn là 70 mm đan xen nhau theo dạng so le. Các

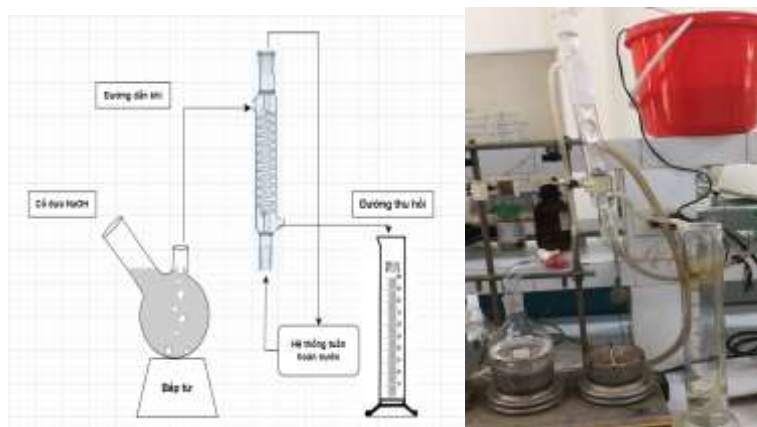
vách ngăn liên kết các ống dẫn nước ở bên ngoài cột với chiều dài mỗi ống 2000 mm.

Rót 500 mL nước thải (Bảng 1) vào thiết bị phản ứng, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH (5 M) đến pH = 12 (thực hiện bằng cách đưa nhanh thể tích dung dịch NaOH theo tỷ lệ được xác định bằng thí nghiệm chuẩn độ pH trước đó). Tiến hành gia nhiệt và ngưng tụ hơi NH₃. Sau mỗi 10 phút, thiết bị được làm nguội và đo pH, bổ sung dung dịch NaOH để điều chỉnh pH = 12 thông qua đóng mở van được thiết kế trên nắp

thiết bị phản ứng. Khi nước được đun sôi ở ~100 °C, hơi (bao gồm cả NH₃) sẽ bay lên từ nồi chưng cất qua ngưng tụ. Sau đó máy bơm nước sẽ bơm nước vào ống phản ứng ở dạng sương để làm lạnh, ngưng tụ hơi tạo thành dạng dung dịch. Dung dịch sau khi ngưng tụ sẽ đọng lại ở các vách ngăn đan xen nhau và đi ra từ các ống dẫn nước vào bình thu sản phẩm. Nước thải còn lại sau khi xử lý nhiệt sẽ được dẫn qua cột hấp phụ than hoạt tính để xử lý lượng amoni còn lại trong dung dịch.



Hình 2. Mô hình hệ chưng cất và thu hồi amoni loại tháp phun sương.



Hình 3. Mô hình hệ chưng cất và thu hồi amoni bằng giảm nhiệt.

2.2.2.2. Thí nghiệm với hệ chưng cất kết hợp ngưng tụ bởi thiết bị sinh hàn trao đổi nhiệt

Hệ thống bao gồm:

- i) Bếp từ;
- ii) Bình hai cổ 500 mL;
- iii) Ống sinh hàn;

- iv) Hệ thống tuần hoàn nước;
- v) Ống thu dung dịch.

Hệ được thiết kế trong quy mô phòng thí nghiệm gồm bếp từ, bình hai cổ, ống sinh hàn, ống chứa dung dịch ngưng tụ và hệ thống bơm nước giảm nhiệt. Bình hai cổ được dùng để chứa

mẫu nước xử lý, cổ bé để rót dung dịch NaOH (5 M) để điều chỉnh pH, cổ còn lại được nối với ống sinh hàn. Hệ thống tuần hoàn nước giúp giảm nhiệt độ ống sinh hàn hỗ trợ quá trình ngưng tụ.

Khi dung dịch trong hệ được gia nhiệt, khí amoni sẽ bốc hơi rồi được dẫn vào ống sinh hàn. Tích tụ đủ lượng hơi cộng với quá trình giảm nhiệt của hệ thống trao đổi nhiệt, dạng khí sẽ ngưng tụ dần chuyển thành dạng lỏng rồi được dẫn vào ống chứa dung dịch.

Trong quy mô phòng thí nghiệm, khảo sát xử lý 200 mL nước thải ở bình 2 cổ 500 mL, một cổ để chỉnh pH cổ còn lại dẫn khí bay hơi vào hệ ngưng tụ. Độ pH của nước thải được cố định mỗi 10 phút. Khí được dẫn qua dây vào ống sinh hàn, ống có hệ thống nước làm mát liên tục chảy để kích thích quá trình ngưng tụ. Dung dịch sau khi ngưng tụ được dẫn vào ống đong. Nước thải sau quá trình xử lý sẽ được dẫn qua cột hấp phụ than hoạt tính để xử lý lượng amoni còn lại trong dung dịch.

Toàn bộ quá trình thu hồi được tính từ lúc nước thải bắt đầu sôi. Và các mẫu xử lý đều được chỉnh cố định pH = 12 trong suốt quá trình.

+ TH1: không sử dụng chất hấp thụ

Xử lý 200 mL nước thải tại pH = 12 amoni được xử lý hoàn toàn trong nước thải ở mức 30 phút, khi nước thải bắt đầu sôi, tiến hành đun tiếp 30 phút để có thể thu hồi được hết lượng amoni. Tiến hành đo nồng độ amoni thu hồi được.

+ TH2: áp dụng quy trình hấp thụ bằng nước nhưng ống thu hồi được sục thẳng vào nước cất

Nước thải được tiến hành đun sôi 30 phút tại pH = 12. Ống dẫn dung dịch thu hồi được sục thẳng vào 50 mL nước cất đang có ở ống đong để tăng sự hòa tan của khí amoni. Khảo sát nhằm mục đích thu hồi hoàn toàn lượng khí amoni, vì quá trình thu hồi có thể còn sót một lượng khí amoni chưa kịp lắng đọng. Tiến hành đo nồng độ amoni thu hồi được.

Sử dụng nước đá hạ nhiệt và thay đổi thể tích NaOH

+ TH3: tiến hành quá trình thu hồi thành 2 đợt mỗi đợt 10 phút, lượng NaOH chỉnh pH ở hai đợt bằng nhau. Lượng NaOH được thêm vào ở mỗi quá trình là $V_1 = V_2 = 30$ mL.

Đợt 1 đun sôi nước thải 10 phút với pH = 12. Sau đó làm nguội bình hai cổ rồi tiếp tục cố định pH = 12, đun tiếp 10 phút. Nước dùng để hạ nhiệt ống sinh hàn của cả quá trình được dùng khoảng 2 °C để đẩy nhanh quá trình làm lạnh, ngưng tụ hơi. Tiến hành đo nồng độ amoni thu hồi được của hai quá trình.

Quá trình tách làm 2 đợt nhằm giảm thiểu sự bốc hơi của hơi nước nhằm thu được dung dịch amoni tinh khiết có nồng độ cao nhất. Và giảm thiểu được nhược điểm để lại cặn muối của phương pháp.

+ TH4: tiến hành quá trình thu hồi thành 2 đợt mỗi đợt 10 phút, lượng NaOH để chỉnh pH đợt 1 gấp đôi đợt 2. Lượng NaOH được thêm vào ở mỗi quá trình là $V_1 = 2V_2 = 50$ mL.

+ TH5: tiến hành quá trình thu hồi trong 10 phút với lượng lớn xút NaOH.

Cho 80 mL NaOH vào 200 mL nước thải, tiến hành đun sôi 10 phút. Sử dụng nước hạ nhiệt ống sinh hàn ở 2 °C để đẩy nhanh quá trình ngưng tụ. Tiến hành đo nồng độ amoni thu hồi được.

2.2.2.3. Thí nghiệm với hệ chưng cất bằng cô quay chân không

Sử dụng hệ thống cô quay chân không Rotavap.



Hình 4. Hệ thống Rotavap.

Trong nước thải có chứa nhiều NH_3 tự do và ion NH_4^+ , ứng dụng phương pháp đẩy khí, sử dụng xút NaOH để phá vỡ liên kết ion NH_4^+ thành gốc NH_3 tự do [10], rồi sử dụng hệ cô

quay chân không để tách các gốc tự do ra khỏi mặt nước.

Khi tiến hành hút chân không, các gốc amoni tự do sẽ dần được tách khỏi nước và được dẫn qua hệ thống làm lạnh. Hơi sẽ bị ngưng tụ lại thành nước rồi chảy xuống nơi chứa dung dịch. Kết hợp quay và cố định nhiệt độ bếp ở 80 °C để đẩy nhanh quá trình ngưng tụ và giảm sự bốc hơi của nước nhằm thu hồi được dung dịch amoni có nồng độ cao nhất. Tiến hành đo nồng độ amoni thu hồi được.

2.3. Phương pháp xác định amoni

Hàm lượng amoni được xác định bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler. Pha loãng mẫu 100 lần, sau đó thêm 1 mL thuốc thử Nessler, đo quang bằng máy đo quang UV-VIS.

Amoni trong môi trường kiềm phản ứng với thuốc thử Nessler (K_2HgI_4) tạo phức có màu vàng hay nâu sẫm phụ thuộc vào hàm lượng amoni có trong nước [11].

Màu tạo ra do thuốc thử Nessler được định lượng gián tiếp bằng máy đo màu ở bước sóng 366 nm. Độ nhạy của phương pháp ứng với hàm lượng amoni dưới 3 mg/L, nên trước khi phân tích cần phải pha loãng mẫu đến ngưỡng cho phép của phép đo.



Hình 5. Dung dịch đường chuẩn NH_4^+ .

Xây dựng đường chuẩn:

Đường chuẩn được xây dựng từ các điểm có nồng độ 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 mgN/L. Thêm

1 mL thuốc thử Nessler, lắc đều các ống nghiệm và để yên 10 phút rồi đem đo màu ở bước sóng 366 nm. Từ kết quả đo mật độ quang, xây dựng đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp phụ quang vào nồng độ amoni trong mẫu.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hiệu quả xử lý bằng phương pháp chưng cất kết hợp điều chỉnh pH

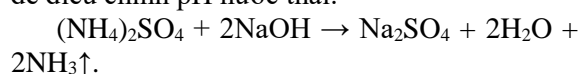
Với nồng độ ban đầu của nước thải là 28000 mgN/L. Dưới đây là kết quả đánh giá khả năng xử lý bị ảnh hưởng bởi các yếu tố pH và thời gian. Từ đó xác định các điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý amoni trong nước.

Các mức pH 7; 8 và 9 đều có sự tương đồng là nồng độ sau khi xử lý ở 10 phút đầu đều giảm rồi lại tăng dần lên ở các mốc thời gian sau. Hiện tượng đó là do trong quá trình đun sôi hơi nước và khí NH_3 tự do trong nước thải đều bay hơi, đến một thời điểm nhất định lượng NH_3 tự do sẽ bay hơi hết, còn lại là ion NH_4^+ không bị phá vỡ liên kết và hơi nước tiếp tục bay hơi tiếp nên nồng độ có xu hướng tăng dần. Tại mốc 10 phút ba mốc pH 7; 8; 9 có hiệu suất xử lý lần lượt là 78,57%, 71,43% và 85,71%.

Ở các mức pH 10; 11 và 12, nồng độ đều hạ xuống trong 10 phút đầu rồi tăng lên vào phút thứ 15, nhưng từ đây nồng độ có xu hướng giảm mạnh và giảm dần về 0 mgN/L, thu được hiệu suất xử lý 100% ở mức pH 11 và 12. Chúng ta ion NH_4^+ trong nước thải đã bị phá vỡ hoàn toàn thành NH_3 tự do rồi bị tách ra khỏi nước do quá trình chưng cất. Thí nghiệm đạt chuẩn đầu ra amoni theo QCVN 40:2011/BTNMT.

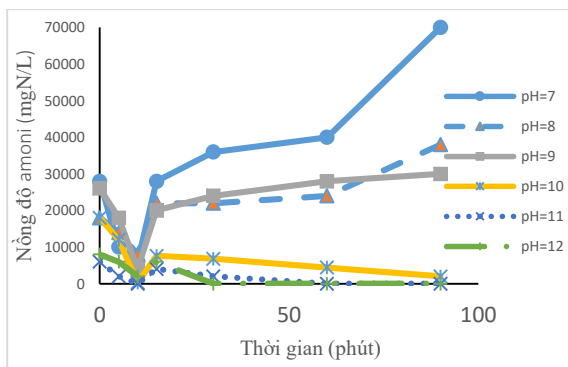
Phương pháp điều chỉnh độ pH lên cao có nhược điểm là quá trình xử lý càng lâu nước thải đang xử lý sẽ dần xuất hiện cặn trắng. Cụ thể là tại pH = 10 ở phút thứ 80 nước dần xuất hiện màu trắng nhạt. Tại pH = 11 và pH = 12 ở phút thứ 30 đều xuất hiện cặn trắng.

Cặn trắng xuất hiện là do phản ứng của $(NH_4)_2SO_4$ có trong nước thải và xút NaOH dùng để điều chỉnh pH nước thải.



Bảng 3. Kết quả xử lý amoni theo thời gian

pH	7	8	9	10	11	12
Thời gian (phút)	Nồng độ amoni (mgN/L)					
Ban đầu sau khi chỉnh pH	28000	18000	26000	18000	6000	8000
5	10000	14000	18000	12000	2000	6000
10	6000	8000	4000	300	10	2000
15	28000	22000	20000	7600	4000	6000
30	36000	22000	24000	6800	2000	0
60	40000	24000	28000	4400	0	0
90	70000	38000	30000	2000	0	0



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng xử lý amoni của hệ phản ứng.



Hình 7. Cặn trắng sau quá trình xử lý.

Kết quả thí nghiệm cho thấy khi xử lý nước thải bằng phương pháp này càng lâu, lượng xút cần thiết để cố định pH sẽ càng giảm đi do lượng ion NH_4^+ trong nước thải đã dần bị phá vỡ trong quá trình xử lý.

3.2. Kết quả xử lý của các hệ thống xử lý, thu hồi amoni

Từ kết quả của phần 3.1, mẫu pH = 12 có hiệu quả tối ưu nhất về thời gian và nồng độ đầu ra hợp quy chuẩn cho phép, tạo hiệu quả kinh tế cao hơn. Ứng dụng phương pháp chỉnh pH = 12 cho toàn bộ hệ thống.

Nước thải được tiến hành có nồng độ 28000 mgN/L. Và sử dụng xút NaOH 5 M để chỉnh pH và áp dụng phương pháp đẩy khí.

3.2.1. Hệ chưng cất bằng gia nhiệt kết hợp ngưng tụ bằng phun sương

Hệ thu hồi chủ yếu bằng cách hấp thụ amoni vào nước nên hệ thu hồi được dung dịch amoni khá loãng. Với nồng độ amoni thu được đạt 40000 mgN/L. Nồng độ này còn tương đối loãng so với hàm lượng yêu cầu trong sản xuất pin cỡ 20-25%.

3.2.2. Hệ chưng cất ngưng tụ

Thí nghiệm được khảo sát với 5 trường hợp:

TH1 quá trình thu hồi amoni thu được 80 mL dung dịch chứa hàm lượng 90000 mgN/L, TH2 quá trình thu hồi được 140 mL nồng độ 12000 mgN/L. Cả hai trường hợp nước thải sau khi xử lý đều xuất hiện nhiều cặn trắng.

TH3 quá trình thu hồi được lượng amoni cao dao động từ 142000 đến 246000 mgN/L và xuất hiện ít cặn ở cả hai quá trình. Nồng độ amoni của hai quá trình có sự chênh lệch lớn, đợt 1 nồng độ còn thấp so với yêu cầu thực tế từ 20-25% sẽ không thuận tiện cho hệ thống thu hồi quy mô lớn.

TH4 nồng độ dung dịch amoni thu được ở 2 mốc thời gian ngang nhau từ 214000 đến 21600 mgN/L và đạt hiệu quả hơn TH3. Nước thải xử

lý ở đợt 2 xuất hiện ít cặn trắng. Thí nghiệm hạn chế được nhược điểm để lại cặn trắng của phương pháp.

TH5 thu hồi được amoni với nồng độ cao lên tới 346000 mgN/L. Nhược điểm của TH5 là quá trình sôi diễn ra rất lâu và sau quá trình xử lý để lại nhiều cặn muối trắng.

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, việc sử dụng nước để hấp phụ mang lại hiệu quả rõ rệt (TH2, 3, 4, 5) so với không sử dụng (TH1). Ngoài ra, việc sử dụng nước đá (2 °C) để hạ nhiệt

(TH3, 4, 5) mang lại hiệu quả rõ rệt cho quá trình ngưng tụ và thu hồi amoni. Việc điều chỉnh pH theo 2 nấc mang lại hiệu quả cao, ngoài ra lượng NaOH điều chỉnh cũng ảnh hưởng lớn đến hiệu quả thu hồi amoni cũng như lượng cặn muối tạo ra. Hệ thống áp dụng TH4 “Tiến hành quá trình thu hồi thành 2 đợt mỗi đợt 10 phút, lượng NaOH để chỉnh pH đợt 1 gấp đôi đợt 2, lần lượt là 50 và 25 mL NaOH 5 M” mang lại hiệu quả cao và tạo ra ít cặn muối, có tiềm năng ứng dụng trong thực tế.

Bảng 4. So sánh kết quả thu hồi amoni ở các hệ thống và điều kiện khác nhau (nồng độ amoni thu hồi được - mgN/L)

Hệ chưng cất bằng gia nhiệt kết hợp ngưng tụ bằng phun sương	Hệ chưng cất kết hợp ngưng tụ bởi thiết bị sinh hàn trao đổi nhiệt						Hệ chưng cất bằng cô quay chân không
40000	TH1	TH2	TH3		TH4		TH5
			Đợt 1	Đợt 2	Đợt 1	Đợt 2	
	90000	12000	142000	246000	214000	216000	6000

3.2.3. Hệ chưng cất ngưng tụ dùng cô quay chân không

Quá trình hút chân không sẽ kéo theo nhiều khí NH₃ chưa kịp ngưng tụ ra bên ngoài nên hiệu quả thu hồi của hệ thống thấp. Nồng độ amoni thu được ở phương pháp này là 6000 mgN/L, vẫn thấp hơn so với mức yêu cầu của sản xuất pin lithium từ 20-25%.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã xử lý thành công amoni trong nước thải công nghiệp bằng phương pháp nhiệt kết hợp điều chỉnh pH. Các yếu tố thời gian và pH ảnh hưởng lớn đến khả năng xử lý amoni. pH dung dịch tối ưu đem lại hiệu quả thu hồi cao nhất là pH = 12, và đạt hiệu suất 100% sau 30 phút.

Hệ chưng cất lắng đọng bằng cách hạ nhiệt là hệ thống mang lại hiệu quả thu hồi cao. Hệ được kết hợp từ các phương pháp nhiệt, đẩy khí và ngưng tụ. Hiệu quả xử lý amoni của hệ cao, amoni đầu ra phù hợp với QCVN 40:2011/BTNMT, thời gian xử lý nhanh.

Thử nghiệm hệ chưng cất lắng đọng bằng cách hạ nhiệt dùng nước đá (nhiệt độ 2 °C) có khả năng áp dụng cao nhất là trường hợp “Tiến hành quá trình thu hồi thành 2 đợt mỗi đợt 10 phút, lượng NaOH để chỉnh pH đợt 1 gấp đôi đợt 2”. Nồng độ thu hồi trung bình ở hai quá trình là 215000 mgN/L.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. Du, T. Ma, Y. Deng, S. Shen, Z. Lu, Sources and Fate of High Levels of Ammonium in Surface Water and Shallow Groundwater of the Jiangnan Plain, Central China, Environmental Science: Processes & Impacts, Vol. 19, No. 2, 2017, pp. 161-172.
- [2] N. M. Khai, T. Q. H. Trang, Chemical Precipitation of Ammonia and Phosphate from Nam Son Landfill Leachate, Hanoi. Iranica Journal of Energy & Environment, Vol. 3, No. SI, 2012, pp. 32-36, <https://doi.org/10.5829/idosi.ijee.2012.03.05.06>.
- [3] V. M. Trinh, T. M. Trinh, P. T. Nguyen, H. T. Pham, T. M. Nguyen, V. M. Do, T. L. Ngo, Ammonia Removal from Digested Swine Wastewater Using a High-Performance Rotating

- Reactor, Vietnam Journal of Science and Technology, Vol. 62, No. 4, 2024, pp. 775-786, <https://doi.org/10.15625/2525-2518/18070>.
- [4] V. M. Trinh, T. P. Nguyen, T. H. Pham, H. M. Trinh, T. M. Nguyen, D. M. Van, L. T. Ngo, T. V. Trinh, Intensified Ammonia Stripping from Landfill Leachate Using A High-Performance Rotating Reactor, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 11, No. 5, 2023, pp. 110416, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110416>.
- [5] T. D. Khoa, T. T. Trí, N. T. D. Trinh, H. T. N. Huyen, N. H. Chieu, N. T. Thi, D. T. M. Hieu, N. Q. Long, The Study of Recovery and Characterization of Struvite Derived from Wastewater. CTU Journal of Science, Vol. 57, No. 6, 2021, pp. 90-97, <https://doi.org/10.22144/ctu.jvn.2021.175> (in Vietnamese).
- [6] T. P. Duc, M. H. Trang, N. T. Minh, V. D. Thanh, T. T. M. Hang, V. B. Bart, N. M. Khai, Strategy of Nutrient Recovery from Domestic Wastewater Using Magnesium-Modified Agricultural-Waste-Based Biochars, ChemistrySelect, Vol. 9, 2024, pp. e202402292, <https://doi.org/10.1002/slct.202402292>.
- [7] MONRE, 2011, (QCVN 40:2011/BTNMT) National Technical Regulation on Industrial Wastewater (in Vietnamese).
- [8] A. Sasongko, R. W. Nugroho, D. Mulyani, Ammonia Determination in Bottled Water Using Spectrophotometer: Comparison Between Nessler and Berthelot Methods, JST (Jurnal Sains dan Teknologi), Vol. 7, No. 1, 2018, pp. 126-134, <https://doi.org/10.23887/jstundiksha.v7i1.13009>.
- [9] A. C. Legon, The Nature of Ammonium and Methylammonium Halides in the Vapour Phase: Hydrogen Bonding Versus Proton Transfer, Chemical Society Reviews, Vol. 22, No. 3, 1993, pp. 153-163.
- [10] S. Yin, K. Chen, C. Srinivasakannan, S. Guo, S. Li, J. Peng, L. Zhang, Enhancing Recovery of Ammonia from Rare Earth Wastewater by Air Stripping Combination of Microwave Heating and High Gravity Technology. Chemical Engineering Journal, Vol. 337, 2018, pp. 515-521, <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2017.12.147>.
- [11] A. D. Eaton, L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, American Public Health Association, Washington DC, 1995.