

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

---



ISO 9001 : 2008

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP**

**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Nguyễn Thị Huyền**

**Giảng viên hướng dẫn : PGS. TS. Đồng Kim Loan**

**HẢI PHÒNG - 2012**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**KHẢO SÁT KHẢ NĂNG THU PHÂN BÓN CHẬM (MAP-STRUVITE)**  
**TỪ NƯỚC THẢI CHĂN NUÔI VÀ NƯỚC ÓT**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY**  
**NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

**Sinh viên : Nguyễn Thị Huyền**

**Giảng viên hướng dẫn: PGS. TS. Đồng Kim Loan**

**HẢI PHÒNG - 2012**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

-----

**NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP**

Sinh viên: Nguyễn Thị Huyền

Mã SV: 121094

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Khảo sát khả năng thu phân bón chậm (MAP-Struvite) từ nước thải  
chăn nuôi và nước ốt”

## LỜI CẢM ƠN

Trước hết em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo Khoa Môi trường, trường Đại học Dân Lập Hải Phòng đã nhiệt tình giảng dạy và truyền đạt những kiến thức quý báu, bổ ích trong suốt khóa học vừa qua. Đó là những kiến thức vô cùng quan trọng giúp em có cơ sở vững vàng trong suốt quá trình nghiên cứu cũng như hoàn thành khoá luận tốt nghiệp này.

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn PGS.TS Đồng Kim Loan – giảng viên Khoa Môi trường – trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội đã tận tình hướng dẫn em hoàn thành khoá luận này.

Em cũng xin được chân thành cảm ơn các thầy cô giáo giảng dạy tại Bộ môn Công nghệ môi trường, cán bộ phòng thí nghiệm Khoa Môi trường, trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội đã tạo điều kiện giúp đỡ em về trang thiết bị, hóa chất và phòng thí nghiệm trong suốt quá trình tiến hành nghiên cứu.

Nhân đây, em cũng xin chân thành bày tỏ lòng cảm ơn tới gia đình và bạn bè, những người luôn bên cạnh động viên và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu cũng như hoàn thành khoá luận.

Sinh viên

Nguyễn Thị Huyền

## MỤC LỤC

|   | <i>Trang</i> |
|---|--------------|
| <b>LỜI MỞ ĐẦU</b> .....   | 0            |
| <b>CHƯƠNG I. TỔNG QUAN</b> .....  | 3            |
| 1.1. Ngành chăn nuôi ở Việt Nam.....  | 3            |
| 1.1.1. Tình hình phát triển chăn nuôi ở Việt Nam .....  | 3            |
| 1.1.2. Hiện trạng ô nhiễm do chăn nuôi .....  | 5            |
| 1.1.3. Một số biện pháp xử lý nước thải chăn nuôi.....  | 7            |
| 1.1.3.1. Các phương pháp vật lý.....  | 7            |
| 1.1.3.2. Các phương pháp sinh học .....   | 7            |
| 1.1.3.3. Các phương pháp hóa học .....  | 8            |
| 1.2. Tổng quan về phân bón chậm (magie amoni photphat-khoáng Struvite).....                   | 9            |
| 1.2.1. Sơ lược về phân bón.....   | 10           |
| 1.2.2. Giới thiệu về phân bón chậm .....  | 10           |
| 1.2.3. Khoáng struvite (magie amoni photphat, MAP )-một phân chậm tan.....                    | 11           |
| 1.2.4. Các công trình nghiên cứu tổng hợp MAP từ các nguồn nước thải .....                    | 13           |
| 1.3. Giới thiệu về nước ót.....   | 13           |
| <b>CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....                                    | 16           |
| 2.1. Đối tượng nghiên cứu.....  | 16           |
| 2.2. Phương pháp nghiên cứu.....  | 16           |
| 2.2.1. Phương pháp thu thập tài liệu .....  | 16           |
| 2.2.2. Khảo sát thực địa.....   | 16           |
| 2.2.3. Các phương pháp nghiên cứu trong phòng thí nghiệm.....                                 | 16           |
| 2.2.3.1. Nghiên cứu loại bỏ nitơ và photpho trong nước thải chăn nuôi .....                   | 17           |
| 2.2.3.2. Nghiên cứu tận dụng magie từ nước ót sản xuất muối ăn vào việc tổng<br>hợp MAP ..... | 18           |
| 2.2.3.3. Phân tích đánh giá kết quả nghiên cứu.....   | 18           |
| 2.3. Nội dung nghiên cứu .....  | 23           |
| 2.3.1. Nghiên cứu các điều kiện phản ứng .....  | 23           |
| 2.3.2. Nghiên cứu loại bỏ N, P của nước thải chăn nuôi .....                                  | 23           |
| 2.3.3. Nghiên cứu tận dụng Mg từ nước ót sản xuất muối ăn.....                                | 24           |

|  |           |
|--|-----------|
| 2.4. Xác định hàm lượng đầu vào của nước thải và nước ót.....  | 26        |
| 2.4.1. Xác định hàm lượng đầu vào của nước thải.....   | 26        |
| 2.4.2. Xác định hàm lượng $Mg^{2+}$ trong nước ót.....   | 27        |
| <b>Chương 3: Kết quả và thảo luận.....</b>   | <b>29</b> |
| 3.1. Kết quả điều tra hiện trạng ô nhiễm nước thải chăn nuôi ở Hải Phòng.....                                      | 29        |
| 3.1.1. Tình hình chăn nuôi ở hải Phòng .....   | 29        |
| 3.1.2. Hiện trạng ô nhiễm nước thải do chăn nuôi:.....   | 30        |
| 3.1.3. Kết quả điều tra ô nhiễm nguồn nước do chăn nuôi .....  | 31        |
| 3.2. kết quả nghiên cứu loại bỏ N và P trong nước thải chăn nuôi.....  | 31        |
| 3.2.1. Kết quả nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng kết tủa .....                                       | 31        |
| 3.2.1.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến việc loại bỏ amoni .....                      | 31        |
| 3.2.1.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến chất lượng dòng thải P sau kết tủa (MAP)..... | 33        |
| 3.2.2. Kết quả loại bỏ N và P trong nước thải chăn nuôi .....  | 34        |
| 3.2.2.1. Kết quả loại bỏ nitơ .....  | 34        |
| 3.2.2.2. Kết quả loại bỏ photpho .....   | 35        |
| 3.2.3. Kết quả nghiên cứu sử dụng nước ót cho điều chế MAP từ nước thải chăn nuôi.....                             | 35        |
| 3.3. Kết quả điều chế magie amoni photphat.....  | 37        |
| 3.3.1. Kết quả xác định các đặc trưng vật lý của kết tủa MAP.....  | 37        |
| 3.3.1.1 Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD).....  | 37        |
| 3.3.1.2. Kết quả chụp hiện vi điện tử quét (SEM) .....   | 38        |
| 3.3.2. Kết quả xác định thành phần hóa học của MAP và hiệu quả loại bỏ amoni .....                                 | 40        |
| 3.3.3. Kết quả tính toán hiệu suất thu MAP .....   | 42        |
| <b>Chương 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>   | <b>44</b> |
| <b>Tài liệu tham khảo.....</b>   | <b>45</b> |

## DANH MỤC BẢNG

|  |    |
|--|----|
| Bảng 1.2. Khối lượng chất thải rắn chăn nuôi ở Việt Nam .....  | 5  |
| Bảng 1.3 Các phương pháp sinh học dùng để xử lý chất thải chăn nuôi.....   | 7  |
| Bảng 1.4 Các lợi điểm của phân bón chậm tan.....   | 11 |
| Bảng 2.1. Các dụng cụ, thiết bị và hóa chất.....   | 17 |
| Bảng 2.2 Khảo sát tỷ lệ N : Mg : P tại các giá trị pH và các dung dịch hóa chất khác nhau.....                                 | 25 |
| Bảng 2.3. Khảo sát tại các giá trị pH sử dụng nước thải, bổ sung hóa chất và nước ót.....                                      | 26 |
| Bảng 3.1. Kết quả phân tích hàm lượng $\text{NH}_4^+$ trong dịch lọc.....  | 32 |
| Bảng 3.2. Kết quả phân tích hàm lượng $\text{PO}_4^{3-}$ trong dịch lọc.....   | 33 |
| Bảng 3.4. Kết quả phân tích hàm lượng $\text{PO}_4^{3-}$ trong dịch lọc:.....  | 35 |
| Bảng 3.3. Kết quả phân tích hàm lượng $\text{NH}_4^+$ trong dịch lọc.....  | 34 |
| Bảng 3.5. Kết quả phân tích $\text{NH}_4^+$ đối với nghiên cứu sử dụng nước ót cho điều chế MAP từ nước thải chăn nuôi.....    | 36 |
| Bảng 3.6. Kết quả phân tích $\text{PO}_4^{3-}$ đối với nghiên cứu sử dụng nước ót cho điều chế MAP từ nước thải chăn nuôi..... | 36 |
| Bảng 3.7. Kết quả phân tích thành phần hóa học của kết tủa .....   | 41 |
| Bảng 3.8. Kết quả tính toán hiệu suất thu MAP .....  | 42 |
| Bảng 1: Các điểm tương ứng với các nồng độ (lập đường chuẩn) của $\text{NH}_4^+$ .....   | 48 |
| Bảng 2: Các điểm tương ứng với các nồng độ (lập đường chuẩn) của $\text{PO}_4^{3-}$ .....                                      | 49 |

## DANH MỤC HÌNH

|  |    |
|--|----|
| Hình 1: Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét.....                   | 21 |
| Hình 2: Sự tán xạ tia X từ các mặt phẳng tinh thể .....                      | 22 |
| Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu 6 .....                                   | 37 |
| Hình 4. Phổ XRD của mẫu 9.....   | 38 |
| Hình 5. Hình ảnh MAP chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM), mẫu 6 .....       | 38 |
| Hình 6 . Hình ảnh xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu 9... | 39 |
| Hình 7. Ảnh SEM mẫu 9 phóng đại .....  | 40 |



## LỜI MỞ ĐẦU

Chăn nuôi là một trong hai lĩnh vực quan trọng trong nền nông nghiệp (chăn nuôi, trồng trọt), nó không những đáp ứng nhu cầu thực phẩm cho tiêu dùng hàng ngày của mọi người dân trong xã hội mà còn là nguồn thu nhập quan trọng của hàng triệu người nông dân hiện nay. Đặc biệt nông nghiệp lại có ý nghĩa quan trọng đối với nước ta khi có tới hơn 70% dân cư sống dựa vào nông nghiệp.

Sự gia tăng tất yếu của các sản phẩm nông nghiệp kết hợp với nhu cầu về thực phẩm ngày càng cao của cuộc sống đã thúc đẩy ngành chăn nuôi phát triển mạnh mẽ. Đồng thời quá trình công nghiệp hóa và hiện đại hóa đất nước, đã giúp chăn nuôi nông nghiệp ở Việt Nam phát triển theo hình thức tổ chức chuyên canh, khắc phục được nhiều khuyết điểm của chăn nuôi nhỏ lẻ truyền thống như: phát triển không bền vững, kinh tế của nông dân chật vật, khó khăn, kiến thức chăn nuôi yếu kém. Công nghiệp hóa chăn nuôi có thể là hệ quả tất yếu của chuỗi thực phẩm liên kết theo chiều dọc và cung ứng cho các cửa hàng bán lẻ lớn, nhưng cũng có thể xảy ra một cách độc lập.

Mặc dầu vậy, công nghiệp hóa chăn nuôi cộng với sự gia tăng mạnh mẽ về số lượng đàn gia súc đã làm gia tăng mạnh các chất thải của các trang trại, gia trại; dẫn đến môi trường chăn nuôi (đặc biệt là môi trường xung quanh) bị ô nhiễm trầm trọng, nó đã gây nên một làn sóng mới phản đối các trang trại chăn nuôi từ phía người dân ở gần các trang trại. Theo báo cáo tổng kết của viện chăn nuôi, hầu hết các hộ chăn nuôi đều để nước thải chảy tự do ra môi trường xung quanh gây mùi hôi thối nồng nặc, đặc biệt là vào những ngày oi bức. Hàm lượng các chất dinh dưỡng như amoni, phốt pho, nồng độ khí H<sub>2</sub>S và NH<sub>3</sub> cao hơn mức cho phép khoảng 30-40 lần. Tổng số VSV và bào tử nấm cũng cao hơn mức cho phép rất nhiều lần. Ngoài ra nước thải chăn nuôi còn có chứa coliform, e.coli, COD..., và trứng giun sán cao hơn rất nhiều lần so với tiêu chuẩn cho phép.[7]

Hiện nay với sự hội nhập quốc tế kèm với nó là sự gia tăng những quy định về bảo vệ môi trường, ý thức ngày càng được nâng cao của cộng đồng về các vấn đề môi trường thì vấn đề môi trường nói chung và môi trường chăn nuôi nói riêng đã nhận được nhiều sự quan tâm của cộng đồng. Trên thế giới môi trường chăn nuôi đã được đánh giá một cách khá toàn diện, một trong số đó là các nghiên cứu về xử lý chất thải chăn nuôi. Tại Việt Nam, mặc dù đã phần nào cảm nhận được tác hại về môi trường do chăn nuôi gây ra xong gần như chưa có một nghiên cứu đầy đủ nào về quản lý, xử lý chất thải chăn nuôi.

Trong khuôn khổ một khóa luận tốt nghiệp đại học, đề tài: “**Khảo sát khả năng thu phân bón chậm từ nước thải chăn nuôi và nước ót của quá trình sản xuất muối ăn**”, nhằm mục đích vừa xử lý ô nhiễm do hàm lượng nitơ và photpho cao trong nước thải chăn nuôi vừa tận dụng các nguyên tố dinh dưỡng này để sản xuất magie amoni photphat (MAP). Đây là một loại phân bón nhả chậm có đủ thành phần N, P và còn bổ sung lượng magie thích hợp cho sự phát triển của cây trồng.

## CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

### 1.1. Ngành chăn nuôi ở Việt Nam

#### 1.1.1. Tình hình phát triển chăn nuôi ở Việt Nam

Theo đánh giá của Tổ chức Nông Lương Thế giới (FAO) “Châu Á sẽ trở thành khu vực sản xuất và tiêu dùng các sản phẩm chăn nuôi lớn nhất”. Chăn nuôi Việt Nam, giống như các nước trong khu vực phải duy trì mức tăng trưởng cao nhằm đáp ứng đủ nhu cầu tiêu dùng trong nước và từng bước hướng tới xuất khẩu. Số lượng đàn vật nuôi, gia súc, gia cầm nhìn chung qua các năm đều tăng thể hiện qua bảng sau:

**Bảng 1.1. Số lượng gia súc, gia cầm qua các năm**

| Stt | Loài vật nuôi | Tổng số đầu con (triệu con) |        |        |       |       |
|-----|---------------|-----------------------------|--------|--------|-------|-------|
|     |               | 2006                        | 2007   | 2008   | 2009  | 2010  |
| 1   | Bò            | 6.51                        | 6.72   | 6.33   | 6,103 | 5,916 |
| 2   | Trâu          | 2.92                        | 2.99   | 2.89   | 2,886 | 2,913 |
| 3   | Lợn           | 26.85                       | 26.56  | 26.7   | 27.63 | 27.37 |
| 4   | Gia cầm       | 214.6                       | 226.02 | 247.32 | 280   | 300   |
| 5   | Dê, cừu       | 1.52                        | 1.77   | 1.34   | 1.37  | 1.29  |
| 6   | Ngựa          | 0.087                       | 0.1    | 0.12   | 0.102 | 0.09  |

Nguồn: Tổng cục thống kê, cục chăn nuôi, 2011

Theo tổng cục thống kê, năm 2010 chăn nuôi gia súc, gia cầm được tập trung đầu tư phát triển để bảo đảm nguồn thực phẩm cho nhu cầu tiêu dùng tăng lên trong những tháng cuối năm. Bên cạnh đó, công tác phòng, chống dịch bệnh tiếp tục được quan tâm và triển khai kịp thời nhằm giảm mức thiệt hại gia súc, gia cầm.

Năm 2012, theo số liệu tổng hợp sơ bộ cuộc điều tra 1/4 (năm 2012) của Tổng cục Thống kê, cục chăn nuôi.

- Chăn nuôi trâu bò: Chăn nuôi trâu bò đang có xu hướng giảm do hiệu quả chăn nuôi thấp, thời gian tái đàn chậm, diện tích chăn thả ngày càng thu hẹp nên không khuyến khích được người chăn nuôi đầu tư. Tuy nhiên, đàn bò sữa tiếp tục phát triển tốt do giá sữa ổn định, dịch bệnh không xảy ra, người chăn nuôi có lãi nên đầu tư nhiều hơn. Tổng đàn trâu cả nước có 2.658.008 con, giảm 5,14% so với cùng thời điểm năm 2011; tổng đàn bò có 5.309.560 con, giảm 7,00 %; bò sữa có 158.366 con, tăng xấp xỉ 1% so với cùng thời điểm năm 2011. Sản lượng thịt trâu xuất chuồng là 50.375 tấn, tăng 3,68%; sản lượng thịt bò là 174.839 tấn, giảm 1,54%; sản lượng sữa là 203.965 tấn, tăng 14,24% so với cùng thời điểm năm 2011.

- Chăn nuôi lợn: Đàn lợn cả nước có 26.692.037 con, tăng 1,49% so với cùng thời điểm năm 2011; Sản lượng thịt lợn xuất chuồng là 1.936.230 tấn, tăng 4,78% so với cùng kỳ năm ngoái. Tuy nhiên, chăn nuôi lợn vẫn còn đang gặp nhiều khó khăn như giá đầu vào tăng, giá lợn hơi có chiều hướng giảm, tâm lý người tiêu dùng vẫn còn bị ảnh hưởng từ việc sử dụng chất cấm tạo nạc trong chăn nuôi nên hiện nay người chăn nuôi lợn không dám mạnh dạn đầu tư tăng đàn.

- Chăn nuôi gia cầm: đàn gia cầm trên cả nước tăng 5,8% so với cùng thời điểm năm 2011 và đạt 310.745 nghìn con. Sản lượng thịt gia cầm hơi giết bán là 439.250 tấn, tăng 13,71%; sản lượng trứng là 4.081.160 nghìn quả, tăng 4,63% so với cùng thời điểm năm ngoái. Chăn nuôi gia cầm phát triển tương đối tốt do dịch cúm gia cầm đã được khống chế và thời gian quay vòng ngắn nên việc khôi phục, phát triển đàn khá thuận lợi. Tuy nhiên, hiện tại thời tiết nắng nóng cũng làm ảnh hưởng đến sự sinh trưởng, phát triển của đàn và là nguy cơ tiềm ẩn gây

bùng phát dịch bệnh, vì vậy người chăn nuôi cũng cần chủ động đề phòng để có biện pháp kịp thời.

### **1.1.2. Hiện trạng ô nhiễm do chăn nuôi**

Tại Việt Nam, hiện trạng ô nhiễm do chăn nuôi đang ngày một gia tăng ở mức báo động. Ước tính lượng chất thải rắn do chăn nuôi ở nước ta như sau:

**Bảng 1.2. Khối lượng chất thải rắn chăn nuôi ở Việt Nam**

| STT | Loài vật nuôi | Tổng chất thải rắn (triệu tấn/năm) |        |        |        |        |
|-----|---------------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|     |               | 2006                               | 2007   | 2008   | 2009   | 2010   |
| 1   | Bò            | 23.762                             | 24.528 | 23.105 | 22.276 | 21.593 |
| 2   | Trâu          | 15.987                             | 16.37  | 15.823 | 15.801 | 15.948 |
| 3   | Lợn           | 19.601                             | 19.389 | 19.491 | 20.17  | 19.98  |
| 4   | Gia cầm       | 15.666                             | 16.499 | 18.054 | 20.44  | 21.9   |
| 5   | Dê, cừu       | 832                                | 969    | 734    | 750    | 706    |
| 6   | Ngựa          | 127                                | 146    | 175    | 149    | 131    |

Nguồn: TCTK, cục chăn nuôi, 2011

Hiện tại, ở nông thôn Việt Nam có khoảng 8,5 triệu hộ chăn nuôi với gần 6 triệu con bò; gần 3 triệu trâu; 27 triệu con lợn; 300 triệu gia cầm. Riêng về nuôi lợn, từ 1 - 5 con chiếm 50% số hộ, nuôi 6 - 10 con chiếm 20%, từ 11 con trở lên chiếm 30%. [1](Cục Chăn nuôi, TCTK, 2011).

Mặc dù chăn nuôi phát triển, song phương thức chăn nuôi còn lạc hậu, quy mô nhỏ. Do đó, chưa quan tâm đến xử lý chất thải đã làm cho môi trường nông thôn vốn đã ô nhiễm càng ô nhiễm hơn. Chất thải rắn chăn nuôi đang là một trong những nguồn thải lớn ở nông thôn, bao gồm phân và các chất độn chuồng, thức ăn thừa, xác gia súc, gia cầm chết, chất thải lò mổ.. Do không có sự quy hoạch ban đầu, nhiều xí nghiệp chăn nuôi, lò mổ, xí nghiệp chế biến thực phẩm còn nằm lẫn trong khu dân cư, trong các quận nội thành, sản xuất chăn nuôi còn

nhỏ, manh mún, phân bố rải rác trong khi sản xuất nông nghiệp có lợi nhuận thấp, giá cả bấp bênh, thị trường ít ổn định. Vì vậy, sức đầu tư vào khâu xử lý môi trường trong chăn nuôi còn thấp. Số lượng các lò mổ đạt yêu cầu vệ sinh chỉ khoảng trên 30%. Hiện tượng giết mổ lậu, giết mổ gia súc, gia cầm bị bệnh, không qua kiểm soát giết mổ, nước sử dụng chất thải từ các lò mổ không được kiểm soát cũng là các nhân tố tác động làm tăng ô nhiễm môi trường khu vực xung quanh.

Ô nhiễm do chăn nuôi và đặc biệt là chăn nuôi lợn không chỉ làm hôi tanh không khí mà còn ảnh hưởng nặng tới môi trường sống dân cư, nguồn nước và tài nguyên đất và ảnh hưởng chính đến kết quả sản xuất chăn nuôi. Các hoạt động gây ô nhiễm do chăn nuôi vẫn đang tiếp tục diễn ra ở nhiều nơi trên cả nước. Tình trạng chăn nuôi thả rông, chăn thả trên đất dốc, đầu nguồn nước, ... còn khá phổ biến đã góp phần làm tăng diện tích đất xói mòn, suy giảm chất lượng đất, nước, giảm thiểu khả năng sản xuất nông nghiệp trên vùng rộng lớn.

Theo kết quả điều tra của Cục Chăn nuôi năm 2006 về chăn nuôi lợn ở 7 vùng sinh thái thì số gia trại, trang trại chăn nuôi lợn có áp dụng các biện pháp xử lý chất thải chiếm khoảng 74%, còn lại không xử lý chiếm khoảng 26%; trong các hộ, các cơ sở có xử lý thì 64% áp dụng phương pháp sinh học (Biogas, ủ v.v...), số còn lại 36% xử lý bằng phương pháp khác như hóa học, vật lý ...

Hơn 61 triệu tấn phân các loại vật nuôi được thải ra trong năm 2007 nhưng chỉ khoảng 40% số chất thải này được xử lý, còn lại thường được xả trực tiếp ra môi trường. Số phân không được xử lý và tái sử dụng lại chính là nguồn cung cấp phần lớn các khí nhà kính (chủ yếu là CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) làm Trái Đất nóng lên, ngoài ra còn làm rối loạn độ phì nhiêu của đất, gây ô nhiễm kim loại nặng, ô nhiễm đất, gây phì dưỡng (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) và ô nhiễm nước. Chưa kể nguồn khí thải CO<sub>2</sub> phát tán do hơi thở của vật nuôi (ước chừng 2,8 tỷ tấn/năm/tổng đàn gia súc thế giới). (Báo cáo hiện trạng ô nhiễm chăn nuôi và giải pháp, cục chăn nuôi).

So sánh khối lượng CTR chăn nuôi của Việt Nam trong 4 năm vừa qua (từ 2007 : 2010) cho thấy tổng khối lượng chất thải chăn nuôi tương đối ổn định, do tổng số các loài vật nuôi ít biến động. Theo ước tính, có khoảng 40 - 70% (tùy theo từng vùng) chất thải rắn chăn nuôi được xử lý, số còn lại thải trực tiếp ra ao, hồ, kênh, rạch...

### **1.1.3. Một số biện pháp xử lý nước thải chăn nuôi**

#### **1.1.3.1. Các phương pháp vật lý**

- Lọc qua lưới chắn rác
- Lắng và lọc bỏ cặn kết tụ
- Dùng ánh sáng mặt trời làm khô (loại bớt nước).

#### **1.1.3.2. Các phương pháp sinh học**

Các phương pháp sinh học dùng để xử lý chất thải trong chăn nuôi được liệt kê trong bảng sau:

**Bảng 1.3 Các phương pháp sinh học dùng để xử lý chất thải chăn nuôi**

| STT | Tên phương pháp                      | Đặc điểm cơ bản   |
|-----|--------------------------------------|---|
| 1   | Phương pháp ủ nóng (nhiệt sinh vật): | Ủ yếm khí   |
| 2   | Phương pháp ủ hỗn hợp                | - Không nén chặt ngay mà để xốp vài ngày, chất thải tự sinh nhiệt rồi mới nén chặt.<br>- Có khả năng diệt mầm bệnh cao hơn. |
| 3   | Phương pháp ủ lạnh                   | - Nén chặt, trát bùn và tưới nước qua lỗ nhỏ để đảm bảo độ ẩm 60 -70%.  |
| 4   | Chế biến phân vi sinh                | -Ủ với một số loại vi sinh vật làm tăng quá trình vô cơ hóa của phân tươi.  |

|    |   |   |
|----|---|---|
| 5  | Sử dụng công trình khí sinh học (hầm biogas, túi biogas, bể lắng phủ nilon) | -Ủ phân yếm khí trong hầm có sử dụng công nghệ khí sinh học.<br>-Xử lý tương đối triệt để và tận dụng nước thải biogas tưới rau, cỏ.  |
| 6  | Phương pháp hồ sinh học   | - Chất thải lắng đọng dần khi chảy qua các hệ thống ao hồ liên tiếp.  |
| 7  | Bể lắng   | - Như phương pháp hồ sinh học nhưng dùng cho các cơ sở chăn nuôi lớn. Bể lắng xây kiên cố và có sử dụng thêm một số trang thiết bị như lưới lọc và sục khí  |
| 8  | Xử lý chất thải bằng các chế phẩm sinh học, lên men                         | - Sử dụng chế phẩm sinh học hoặc men vào thức ăn, nước uống của vật nuôi để hạn chế khí độc do gia súc, gia cầm thải ra.<br>- Các chế phẩm hoặc men có thể được đưa thẳng vào chất thải để lên men hoặc hạn chế sự thối rữa hoặc giết chết các vi sinh vật có hại |
| 9  | Tiêu hủy xác  | Ủ yếm khí hoặc thiêu đốt  |
| 10 | Một số phương pháp khác   | - Trồng một số thực vật thủy sinh vào đường thoát hoặc hồ chứa nước thải.<br>- Pha trộn một vài thuốc nam truyền thống, than tre, ... vào thức ăn, nước uống của vật nuôi.  |

Nguồn: Báo cáo ô nhiễm môi trường trong chăn nuôi gia súc, gia cầm tập trung (Cục chăn nuôi)

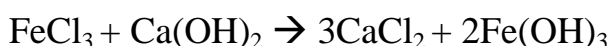
### 1.1.3.3. Các phương pháp hóa học

Bao gồm các phương pháp sử dụng hóa chất để làm kết tủa, tạo bông cặn nhằm loại bỏ các tác nhân gây ô nhiễm chính trong nước thải chăn nuôi. Cơ chế của quá trình này là việc thêm vào nước thải các hóa chất để làm kết tủa các chất

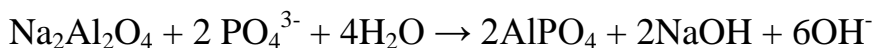
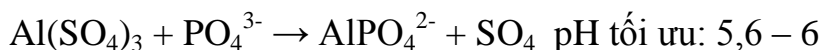


hòa tan trong nước thải hoặc chất rắn lơ lửng sau đó loại bỏ chúng thông qua quá trình lắng cặn.

Trước đây người ta thường dùng quá trình này để khử bớt chất rắn lơ lửng, sau đó là BOD của nước thải khi có sự biến động lớn về SS, BOD của nước thải cần xử lý; khi nước thải cần phải đạt đến một giá trị BOD, SS nào đó trước khi cho vào quá trình xử lý sinh học và trợ giúp cho các quá trình lắng trong các bể lắng sơ cấp và thứ cấp. Các hóa chất thường sử dụng cho quá trình này như phèn nhôm  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , muối  $\text{FeCl}_3$  ...



Trong nước thải chăn nuôi chứa hàm lượng  $\text{PO}_4^{3-}$  lớn ta có thể dùng phèn, natri aluminat ... để loại bỏ:



Mặc khác, trong nước thải chăn nuôi có nhiều chất hữu cơ và sinh vật phù du có thể xử lý bằng phương pháp kiềm hóa nước sử dụng các hóa chất như vôi, soda, xút...

Đặc biệt loại nước thải này thường có nhiều vi trùng, vi khuẩn, nên cùng với việc xử lý loại bỏ các chất ô nhiễm bao giờ cũng cần phải khử trùng trước khi thải ra môi trường. Các hóa chất dùng để khử trùng thường là các tác nhân có tính oxy hóa mạnh như clo, ozon, kali permanganate... Vôi cũng thường được sử dụng như một tác nhân khử trùng trong trường hợp này.[3]

## **1.2. Tổng quan về phân bón chậm (magie amoni photphat-khoáng Struvite)**

### **1.2.1. Sơ lược về phân bón**

Phân bón là hợp chất được bổ sung cho đất nhằm cung cấp dưỡng chất cho cây trồng. Những chất dinh dưỡng do phân bón mang đến được dùng để thúc đẩy cây cối sinh trưởng và phát triển. Các loại chất dinh dưỡng có trong phân bón là nitơ, phốt pho, kali, magie, canxi...được thêm vào với số lượng nhỏ. Phân bón thường được dùng rải trực tiếp trên đất, và cũng được phun qua lá (dinh dưỡng qua lá)

Trong thực tế, thường gặp các loại phân bón như sau:

- Các loại phân vô cơ: chứa nhiều nguyên tố đa lượng như đạm (N), lân (P), kali (K) và các nguyên tố vi lượng như S, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Mo...
- Phân hữu cơ và phân hữu cơ sinh học: có nguồn gốc từ các chất thải của hoạt động nông nghiệp như phân rác, phân bò, phân heo, phân mùn và trên cơ sở các loại chất thải này sử dụng các biện pháp sinh học để chế biến thành phân bón. Về mặt hóa học đây là tập hợp các hợp chất hữu cơ chứa chủ yếu nhóm chất mùn như humic, fulvic, ... trong đó cũng bao gồm các nguyên tố đa lượng và vi lượng như phân vô cơ nhưng hầu hết thành phần chưa được phân tích chính xác.

### **1.2.2. Giới thiệu về phân bón chậm**

Phân bón chậm có tác dụng sau khi vào đất sẽ không tan ngay mà sau 4-6 tuần mới có thể tan ra. Do dinh dưỡng trong phân được phóng thích ra môi trường đất một cách từ từ và liên tục nên cây trồng sử dụng được lâu dài, hiệu quả sử dụng phân cao hơn, không có giai đoạn nào cây bị thiếu hụt dinh dưỡng nên cây trồng khỏe mạnh và màu xanh được giữ bền lâu hơn so với cây bón phân tan nhanh. Phân bón chậm được xử lý bằng một số chất phụ gia có tác

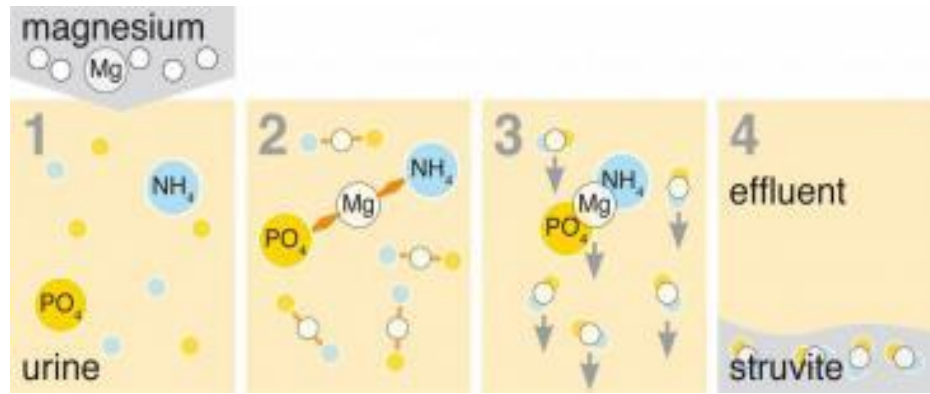
dụng làm giảm tốc độ tan của phân bón. Một thời gian sau khi bón có thể chúng ta còn thấy dấu vết hạt phân nhưng thực chất dinh dưỡng trong phân đã được cây trồng sử dụng hết.

**Bảng 1.4 Các lợi điểm của phân bón chậm tan**

|   |   |
|---|---|
| Hiệu lực kéo dài                                | Dưỡng chất được cung cấp đều đặn và kéo dài cho cây trồng. Thí dụ Woodace (WA) có hiệu lực trung bình 2 năm, Nurseryace (NA) 8 đến 12 tháng và IB-S1 khoảng 4 tháng |
| An toàn và bảo vệ môi trường                    | Chống thất thoát dưỡng chất vào môi trường  |
| Hiệu quả sử dụng đậm cao                        | Do tính phân giải Nitơ vào đất chậm và đều  |
| Dễ dàng, tiện lợi và tiết kiệm chi phí bón phân | Chỉ cần đếm số viên và đặt phân gần rễ con của cây. Số lượng phân giảm nhiều nên tiện lợi cho sự khâu vác khi bón phân  |

**1.2.3. Khoáng struvite (magie amoni photphat, MAP )-một phân chậm tan**

Struvite hay MAP (magie amoni photphat) là một tinh thể thường gặp trong tự nhiên với sự kết hợp khác nhau về nồng độ của  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{-3}$  vượt quá giới hạn tan của chúng. Do struvite có hằng số  $pK_s = 12.6 \div 13.26$ , dạng không tan của chúng có thể dễ dàng hình thành và tách khỏi pha nước. Có thể lợi dụng sự kết tinh MAP để xử lý các chất dinh dưỡng N và P trong nước thải. Sơ đồ quá trình hình thành MAP trong tự nhiên như sau.



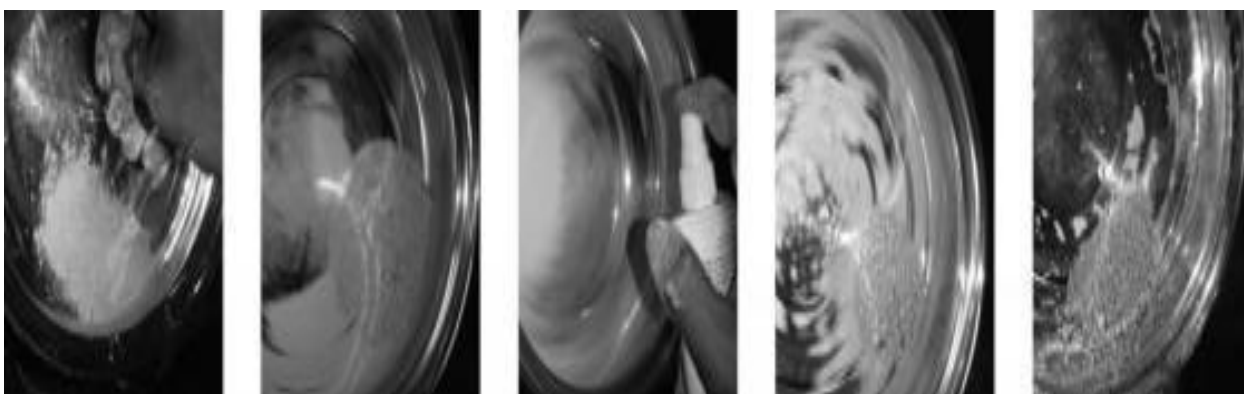
MAP được hình thành phụ thuộc vào hai yếu tố chính: tỷ lệ Mg:N:P và giá trị pH của quá trình phản ứng. Trong hầu hết các trường hợp, sự tạo thành MAP làm giảm lượng Mg được thêm vào từ nước ót đồng thời loại bỏ những chất dinh dưỡng như phot pho, nitơ trong nước thải

Độ dinh dưỡng của MAP được mô tả năm 1960 bởi các nhà khoa học Đức và Mỹ. Do nó chỉ tan ít trong nước và dung dịch đất nên sự giải phóng chậm struvite (MAP) đã tạo ra nguồn P, N và Mg rất hiệu quả cho cây trồng bón qua lá hoặc đất. Khi được nghiền ở cấp độ thích hợp, Struvite có thể được ứng dụng vào đất với tốc độ vượt xa những chất dinh dưỡng hiện tại mà không gây nguy hiểm tới hệ thống rễ. Do đó mà phạm vi ứng dụng của struvite rất rộng rãi. Cây trồng cũng sinh trưởng nhanh hơn.

Khoáng Struvite có thể sử dụng cho trồng trọt giống như bất kỳ loại phân bón khác. Trong một số hạt đơn giản, bột có thể chuyển đổi thành các hạt nhỏ. Ở dạng hạt, phân bón dễ dàng được áp dụng và không đóng bánh trong môi trường ẩm ướt. Khoáng Struvite có những ưu điểm sau:

- Sinh học : các chất dinh dưỡng trong khoáng Struvite có thể dễ dàng hấp thụ bởi cây.
- Chậm tan : do tính hòa tan thấp, khoáng Struvite đảm bảo cung cấp chất dinh dưỡng ổn định cho cây trồng.

- Tinh khiết cao : chất gây ô nhiễm ( các kim loại nặng...), có thể có mặt trong nước, không kết tủa với khoáng Struvite.



#### **1.2.4. Các công trình nghiên cứu tổng hợp MAP từ các nguồn nước thải**

Trên thế giới có rất nhiều nghiên cứu tổng hợp MAP từ các nguồn nước thải khác nhau giàu chất dinh dưỡng N, P như nước thải chăn nuôi lợn, nước thải tại các lò giết mổ ... và bổ sung magie clorua hoặc magie sulfat hoặc magie từ nước ót với các điều kiện pH, và tỷ lệ mol khác nhau.

Nghiên cứu loại bỏ ion amoni và phosphate trong nước thải đồng thời tổng hợp sỏi Struvite-MAP thông qua tạo kết tủa với magnesium sulfate của nhóm nghiên cứu thuộc khóa hóa học công nghiệp và kỹ thuật môi trường, Đại học Timisoara, Romania. Nghiên cứu được tiến hành trong phòng thí nghiệm trên bốn loại nước thải với nồng độ amoni ban đầu (0,08 - 1,6g/L) và phosphate (0,4-8g/L), có tỷ lệ mol  $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-} = (1 : 1 : 1; 2 : 1 : 1)$  và các giá trị pH khác nhau của phản ứng từ 6-11. Kết quả thu được là sản phẩm rắn MAP được tận dụng làm phân bón.

### **1.3. Giới thiệu về nước ót**

Nước ót là phần dung dịch còn lại trên ruợng muối sau khi muối đã kết tinh. Người ta tháo nước ót ra bể chứa rồi "trả về" cho biển. Thành phần nước ót 30 độ Bômê gồm có NaCl,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ , KCl, NaBr và một số nguyên tố vi

lượng khác, trong đó nồng độ muối manhê đạt tới 23%. Sản xuất 1 tấn muối sẽ thải ra trên dưới 2m<sup>3</sup> nước ót 30 độ Bômê.

Theo số liệu hàng năm cả nước ta sản xuất trên dưới 900.000 tấn muối như vậy lượng nước ót thải ra không dưới 1.800.000 m<sup>3</sup>. Chỉ tính riêng 4 xí nghiệp sản xuất muối của 3 tỉnh Khánh Hòa, Ninh Thuận, Bình Thuận mỗi năm đã thải ra từ 400.000 - 500.000 m<sup>3</sup> nước ót với nồng độ đậm đặc, gây ô nhiễm và hủy hoại môi trường vùng biển ven bờ. Trong các ao, rìa và vùng ven biển nơi nước ót thải ra, nồng độ các muối tăng lên rất cao, khiến sinh thái thay đổi, cá, tôm chết, các quần thể sinh vật như san hô, rong biển bị hủy hoại... Đồng thời, nếu nước ót không được thải ra xa bờ sẽ làm cho nồng độ muối manhê ngày càng tăng trong khu vực lấy nước ban đầu và dẫn đến giảm hiệu quả khai thác muối ăn. Song nếu biết khai thác nó thì không những góp phần hạn chế ô nhiễm môi trường sinh thái mà còn đem lại nguồn lợi không nhỏ.

Hiện nay, nhu cầu sử dụng các sản phẩm như tấm lợp, tấm ốp tường, trần nhà, nền nhà, tấm cách âm, cách nhiệt chế từ xi măng manhê khá lớn riêng tấm lợp mỗi năm nước ta có nhu cầu hàng triệu m<sup>2</sup>, ngoài ra trong công nghiệp gốm sản xuất gốm sứ, thủy tinh cũng cần một lượng không nhỏ MgO, MgCl có thể chế từ nước ót. Ưu điểm của vật liệu xây dựng làm từ xi măng manhê là độ cách nhiệt, cách âm, cường độ chịu lực cao, không thấm nước, màu sắc đa dạng, không sử dụng amiăng nên không gây độc hại cho người sản xuất và người dùng... Nguyên liệu chính để sản xuất các vật liệu nêu trên gồm có oxyt magie, clorua magie, sợi thủy tinh, phụ gia...

Theo phó giáo sư- tiến sĩ khoa học Ngô Quốc Bưu, Phân viện trưởng Phân Viện khoa học vật liệu tại Nha Trang: Những kết quả nghiên cứu của phân viện này cho thấy, nước ót từ đồng muối có nồng độ muối khoáng từ 33 độ Bômê trở lên có thể sử dụng trực tiếp để thay thế thành phần muối clorua manhê trong công nghệ sản xuất vật liệu trên cơ sở xi măng manhê. Theo quy trình công nghệ

do Phân viện khoa học vật liệu tại Nha Trang đề xuất, mỗi tấm lợp xi măng manhê với kích thước 0,72m x 1,8m và trọng lượng 15 kg cần 2,5 kg clorua manhê hay 5 lít nước ót 33 độ Bômê. Mỗi năm, các đồng muối ở Vĩnh Hảo (Bình Thuận), Cà Ná, Phương Cựu (Ninh Thuận) thải ra từ 280.000- 350.000 m<sup>3</sup> nước ót trên 30 độ Bômê. Do các vùng này có số giờ nắng trong năm cao, khí hậu khô, tốc độ bay hơi lớn nên nước ót có thể đạt tới 33- 35 độ Bômê nhờ bay hơi tự nhiên, rất thuận lợi cho sản xuất vật liệu xi măng manhê. Thế nhưng hiện nay nhiều cơ sở sản xuất tấm lợp xi măng magie vẫn phải mua clorua magie của Trung Quốc với giá trên dưới 1.500 đồng/ kg. Trong khi đó, năm này qua năm khác, một lượng nước ót khá lớn từ các đồng muối nước ta thải ra biển, gây ô nhiễm môi trường lại chưa được khai thác quy mô lớn để phục vụ sản xuất vật liệu xi măng magie.

Theo tài liệu của Công ty xuất nhập khẩu vật tư kỹ thuật (Rexco) thuộc Trung tâm Khoa học tự nhiên và công nghệ Quốc gia, nước ót sau khi được xử lý sẽ cho một sản phẩm gọi là muối đấng, dùng làm nguyên liệu chính (80%) để sản xuất phân bón trung vi lượng. Hàng năm, chỉ riêng 4 xí nghiệp muối nêu trên có thể cung cấp khoảng 200.000 m<sup>3</sup> nước ót trên 35 độ Bômê và cho tới 100.000 tấn nguyên liệu làm phân bón trung vi lượng. Mỗi năm sản xuất nông nghiệp nước ta cần hàng trăm ngàn tấn phân loại này. (thống kê của bộ nông nghiệp và phát triển nông thôn, 2011)

Đầu tư khai thác tận dụng nước ót đồng muối có thể ví như phát tiền nhắm vào hai đích: giải quyết vấn đề nhiễm bẩn môi trường và là nguồn nguyên liệu hóa chất phong phú phục vụ sản xuất trong nước, mang lại hiệu quả kinh tế cao.

## **CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

### **2.1. Đối tượng nghiên cứu**

Khảo sát khả năng loại bỏ amoni và photphat của nước thải chăn nuôi thông qua việc tổng hợp khoáng struvite.

Tận dụng magie từ nguồn nước ót sản xuất muối ăn để thu phân bón chậm magie amoni photphat.

### **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

#### ***2.2.1. Phương pháp thu thập tài liệu***

Tiến hành điều tra, thu thập các thông tin, số liệu có liên quan đến đối tượng và phạm vi nghiên cứu bao gồm việc thu thập và phân tích những tài liệu sách, báo chí, giáo trình trong và ngoài nước về quá trình khảo sát, sản xuất thu phân bón chậm.

#### ***2.2.2. Khảo sát thực địa***

Đây là phương pháp để đánh giá hiện trạng ô nhiễm và lấy mẫu nghiên cứu từ thực tế. Mẫu nước thải được lấy từ khu vực ao chứa nước thải tại các trang trại chăn nuôi khu vực nông thôn của Hải phòng và nước ót được lấy từ khu vực làm muối ven biển Đồ Sơn.

#### ***2.2.3. Các phương pháp nghiên cứu trong phòng thí nghiệm***

Các nghiên cứu thực nghiệm được thực hiện tại Phòng thí nghiệm của Bộ môn Công nghệ môi trường, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia Hà Nội.

Hóa chất dụng cụ cho nghiên cứu được liệt kê trong bảng 2.1 dưới đây



**Bảng 2.1. Các dụng cụ, thiết bị và hóa chất**

| <i>Dụng cụ và thiết bị</i>                       | <i>Hóa chất</i>                   |
|--|-----------------------------------|
| + Pipet các loại 1ml, 2ml, 5ml, 10ml             | + Nước ót                         |
| + Bình định mức 25ml, 50ml, 100ml, 250ml, 500ml. | + NaOH 10%                        |
| + Bình nón 250ml                                 | + Natri nitro pruxit              |
| + Quả bóp cao su                                 | + Đệm oxy hóa                     |
| + Đũa thủy tinh                                  | + Thymol                          |
| + Bình tia nước cất                              | + $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; $MgSO_4$ |
| + Buret  | + $KH_2PO_4$ ; $Na_2HPO_4$        |
| + Máy khuấy từ                                   | + $NH_4Cl$                        |
| + Giấy lọc băng xanh                             | + Axit ascorbic 1%                |
| + Cốc cân  | + Amoni molipdap 2,5 %            |
| + Cân điện tử                                    | + Dung dịch EDTA 0,05N            |
| + Tủ sấy   | + Chỉ thị ET-OO                   |
| + Máy đo quang Jasco                             | + Dung dịch đệm $NH_4OH + NH_4Cl$ |

*2.2.3.1. Nghiên cứu loại bỏ nitơ và photpho trong nước thải chăn nuôi*

Việc loại bỏ nitơ và photpho trong nước thải chăn nuôi được thực hiện thông qua phản ứng tạo magie amoni photphat. Như đã nói ở trên (mục 1.2.3 và 1.2.4), MAP là một tinh thể thường gặp trong tự nhiên với sự kết hợp của các nồng độ khác nhau của  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  vượt quá giới hạn tan của chúng

Trong phòng thí nghiệm MAP là một hợp chất có dạng tinh thể vô cơ và có thể sử dụng làm phân bón. Quá trình tinh thể hóa phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nồng độ photphat, amoni, magie, giá trị pH và tỷ lệ N/Mg/P. Vì vậy các nghiên cứu ở đây bao gồm:

-Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ mol  $\text{NH}_4^+ : \text{Mg}^{2+} : \text{PO}_4^{3-}$  đến hiệu quả hình thành MAP và loại bỏ N, P của nước thải.

-Nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hình thành MAP và loại bỏ N, P của nước thải.

### *2.2.3.2. Nghiên cứu tận dụng magie từ nước ót sản xuất muối ăn vào việc tổng hợp MAP*

Các mẫu nghiên cứu được thực hiện theo tỷ lệ về Mg đã chọn ở mục 2.2.3.1, nhưng thay dung dịch magie giả (pha từ hóa chất) bằng nước ót để tổng hợp MAP ở các điều kiện pH khác nhau 9. Nghiên cứu tỷ lệ mol theo Mg có trong nước ót và tỷ lệ mol theo N có trong nước thải.

### *2.2.3.3. Phân tích đánh giá kết quả nghiên cứu*

a) Phân tích dịch lọc sau nghiên cứu tổng hợp MAP.

- Phân tích amoni: Phản ứng của amoni và hypochlorite với sự có mặt của xúc tác thymol tạo thành hợp chất indothymol màu xanh.

Cách tiến hành:

- Hút 2ml dung dịch cần phân tích cho vào bình 100ml, định mức, được dung dịch pha loãng có tỷ lệ (1 : 50).
- Lấy Vml dung dịch pha loãng cho vào ống nghiệm

- Thêm nước cất định mức thành 5ml sau đó thêm lần lượt 1 giọt natri nitropruxit, 1 giọt đệm oxy hóa → lắc đều. Chờ 1 phút + 2 giọt thymol → lắc đều. Sau đó chờ 3 phút rồi đem đo quang ở bước sóng 694nm.

• Phân tích Orthophosphate : Amoni molybdate và kali antimonyl tartrate trong môi trường axit trung bình phản ứng với Orthophosphate tạo thành molydo phosphoric sau đó axit này sẽ bị khử sang màu xanh molybden dưới tác dụng của axit ascorbic.

Cách tiến hành:

- Dùng pipet hút Vml dung dịch cần phân tích cho vào bình 25ml, định mức có tỷ lệ pha loãng (1 : 10).

- Sau đó lấy Vml dung dịch pha loãng cho vào bình 25ml+ 1ml dung dịch amonimolybdate 2,5% + 1ml axit ascorbic 1%.

Tia nước cất lên 1/2 bình đun sôi và có màu xanh dương để nguội định mức lên 25ml đem đo quang ở bước sóng 829nm.

• Phân tích Magie: Chuẩn độ tạo phức Magie với dung dịch nước muối dinatri của EDTA ở pH = 10 với chỉ thị ET – OO. Nồng độ tối thiểu để xác định là 0,05 mmol/l.

Cách tiến hành:

- Dùng pipet lấy 50ml dung dịch mẫu vào bình nón dung tích 250ml.

- Thêm 4ml dung dịch đệm (dung dịch NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH).

- Vài tinh thể ET-OO. Dung dịch có màu tím hồng.

- Tiến hành chuẩn độ EDTA từ buret, lắc đều, chuẩn độ nhanh lúc đầu và chậm ở điểm cuối. Tiếp tục thêm EDTA đến khi dung dịch chuyển màu từ tím hồng sang xanh.

- Tiến hành lặp lại lần nữa theo cách sau: Lấy 50ml mẫu vào bình nón thêm vào bình một thể tích EDTA ít hơn lần chuẩn độ trên 0,5ml so với thể tích tiêu tốn chuẩn độ ban đầu. Thêm 4ml dung dịch đệm và vài tinh thể ET-OO. Chuẩn độ bằng EDTA đến điểm cuối.

- Nếu thể tích EDTA tiêu tốn trong chuẩn độ nhỏ hơn 4,5ml thì tăng thể tích mẫu thử và tăng dung dịch đệm tương ứng.

- Nếu thể tích EDTA tiêu tốn trong chuẩn độ lớn hơn 20ml thì giảm phần thể tích mẫu thử và thêm nước đến 50ml.

#### b) Phân tích kết tủa MAP

- Phân tích hóa học

Lấy 1g kết tủa dùng 5ml HCl 5% để hòa tan sau đó định mức vào bình 25ml.

Lấy Vml dung dịch hòa tan MAP đem pha loãng tỷ lệ (1:2,5) dùng để phân tích nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$  trong kết tủa.

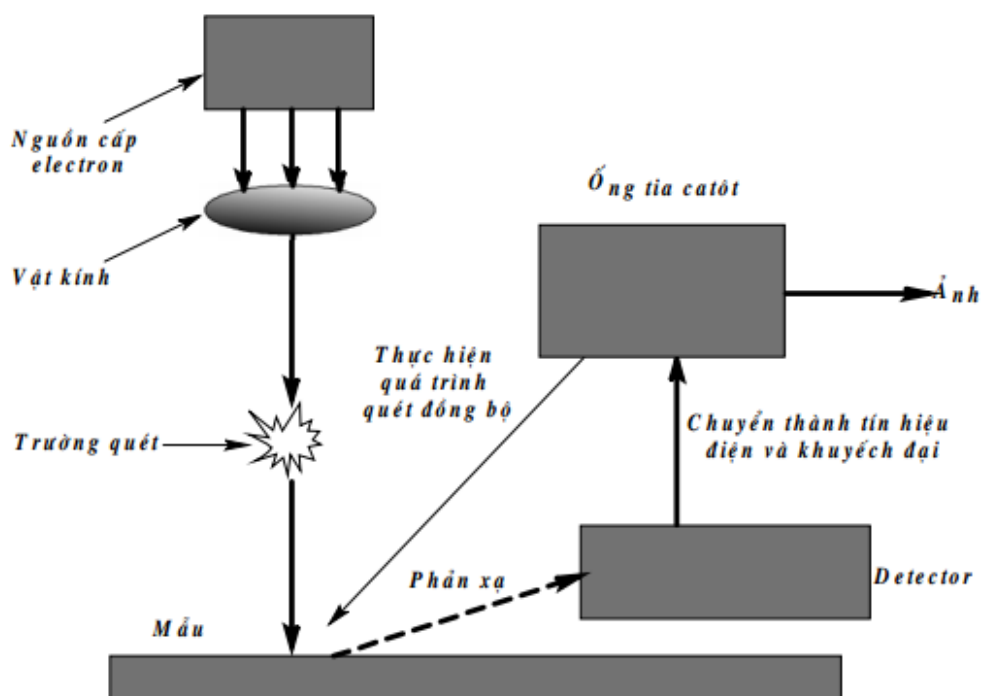
Lấy Vml dung dịch hòa tan MAP đem pha loãng tỷ lệ (1:50) dùng để phân tích nồng độ  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{Mg}^{2+}$  trong kết tủa.

Các quy trình phân tích amoni, photpho, magie làm theo quy trình tại mục 2.2.3.3.a) đã nêu ở trên.

- Phân tích một số đặc tính vật lý của sản phẩm

- Hình thái sản phẩm (phương pháp kính hiển vi điện tử quét, SEM):

Phương pháp hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscope – SEM) là phương pháp được sử dụng để nghiên cứu hình thể, kích thước và hình dạng vi tinh thể do khả năng phóng đại tạo ảnh rõ nét và chi tiết.



Hình 1: Sơ đồ nguyên lý của kính hiển vi điện tử quét

Nguyên lý hoạt động của thiết bị như sau: sử dụng các chùm electron thứ cấp phát ra từ một mẫu vật được chiếu sáng bởi một chùm electron năng lượng cao (0,5 ÷ 35kV). Khi các chùm electron này quét lên trên bề mặt mẫu vật, chúng sẽ đập vào mẫu và tạo ra một tập hợp hạt thứ cấp đi tới detector. Tại đây, nó được chuyển thành tín hiệu điện, và sau khi được khuếch đại sẽ đi tới ống tia catot rồi được quét lên ảnh

Phương pháp SEM cho phép xác định được kích thước trung bình và hình dạng tinh thể của các hạt, cũng như các vật liệu có cấu trúc tinh thể khác.

- Cấu trúc tinh thể của sản phẩm (nhiều xạ tia X, XRD)

Phương pháp nhiễu xạ tia X (X-Ray Diffraction - XRD) cho ta các thông tin về các pha tinh thể trong mẫu, độ hoàn thiện của tinh thể và xác định

kích thước hạt. Đối với vật liệu nano, xác định kích thước tinh thể bằng nhiễu xạ tia X là phương pháp nhanh, không làm hỏng mẫu và đã được thử nghiệm từ lâu.

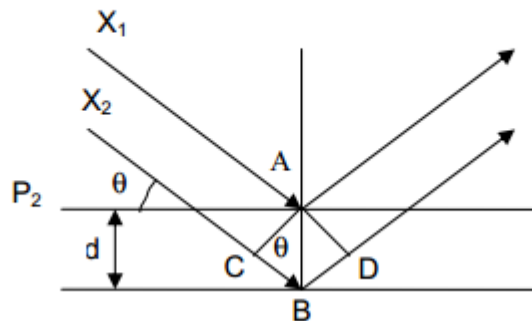
Nguyên lí chung của phương pháp là dựa vào ảnh hưởng khác nhau của kích thước hạt lên ảnh nhiễu xạ. Các tia X đến bề mặt của cấu trúc mạng tinh thể, tại các nút mạng chúng bị phản xạ và giao thoa. Khi đi qua các khe giữa của nút mạng này, ta sẽ thu được cực đại giao thoa khi thỏa mãn điều kiện Bragg:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Với  $\lambda$ : bước sóng của tia X.

D: khoảng cách giữa 2 mặt phẳng mạng liên tiếp nhau.

$\theta$  : góc tới của chùm tia X



Hình 2: Sự tán xạ tia X từ các mặt phẳng tinh thể

Đây chính là hệ thức Vulf – Bragg, phương trình cơ bản dùng để nghiên cứu cấu trúc mạng tinh thể. Từ công thức trên, khi biết các giá trị góc quét, ta có thể xác định được d. So sánh giá trị của d với d chuẩn, sẽ xác định được thành phần, cấu trúc mạng tinh thể của chất cần nghiên cứu (vì mỗi chất có giá trị d đặc trưng riêng). Vì thế phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu.

### **2.3. Nội dung nghiên cứu**

#### **2.3.1. Nghiên cứu các điều kiện phản ứng**

Trong phần này các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành tinh thể magie amoni photphat (MAP) và hiệu suất tạo MAP như pH và tỷ lệ mol Mg : N : P được khảo sát. Phản ứng tạo MAP được viết như sau:



Để thấy rõ các ảnh hưởng này, nghiên cứu được thực hiện với các mẫu giá pha từ:

NH<sub>4</sub>Cl: dung dịch có nồng độ 0,42 gN/l (0,03M)

MgCl<sub>2</sub>: dung dịch có nồng độ 10gMg/l (0,412M)

MgSO<sub>4</sub>: dung dịch có nồng độ 10gMg/l (0,412M)

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: dung dịch có nồng độ 1,86gP/l (0,06M)

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: dung dịch có nồng độ 1,86gP/l (0,06M)

Các khảo sát được tiến hành ở:

-pH: do phản ứng tạo kết tủa MAP xảy ra trong môi trường kiềm, nên các giá trị pH được nghiên cứu là 9; 9,5; 10.

-Tỷ lệ mol Mg : N : P được khảo sát từ 0,76 : 1 : 1; 0,78 : 1 : 1; 0,99 : 1 : 1; 1:1:1.

#### **2.3.2. Nghiên cứu loại bỏ N, P của nước thải chăn nuôi**

Nghiên cứu loại bỏ ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> có trong nước thải chăn nuôi được thực hiện thông qua phản ứng tạo kết tủa magie amoni photphat. Các điều kiện phản ứng được chọn từ mục 2.3.1.

Giá trị pH được nghiên cứu là 9

Tỷ lệ mol Mg : N : P là 1 : 1 : 1 theo tỷ lệ N có trong nước thải và tỷ lệ Mg có trong nước ót.

### **2.3.3. Nghiên cứu tận dụng Mg từ nước ót sản xuất muối ăn**

Nước ót thu được trong công nghệ sản xuất muối biển chứa nhiều muối khoáng quan trọng như natri, kali, magie... Đặc biệt, magie được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như tổng hợp dược liệu, chế tạo vật liệu xây dựng, vật liệu chịu lửa cao cấp... Có thể thu hồi magie dưới dạng  $Mg(OH)_2$  bằng phương pháp sữa vôi, hoặc phương pháp sử dụng sữa domomit ...

Nghiên cứu tận thu magie từ nước ót để tổng hợp, sản xuất phân bón chậm MAP vừa đáp ứng được nhu cầu về phân bón trong nước mắt khác có thể giải quyết được vấn nạn ô nhiễm môi trường do sản xuất muối biển gây ra.

### **Tổng hợp MAP-Struvite từ hóa chất thử nghiệm**

Tiến hành khảo sát tỷ lệ N : Mg : P tại các giá trị pH và các dung dịch hóa chất khác nhau

- Khả năng thu hồi tạo sản phẩm ở điều kiện pH khác nhau.

Các dung dịch hóa chất được pha sao cho có nồng độ: N là 0,42g/l (0,03M), nồng độ  $Mg^{2+}$  là 10g/l (0,412M), nồng độ P là 1,86g/l (0,06M).



**Bảng 2.2 Khảo sát tỷ lệ N : Mg : P tại các giá trị pH và các dung dịch hóa chất khác nhau**

| Dung dịch hóa chất thử nghiệm        | Mẫu | Tỷ lệ N : Mg : P | Thể tích dung dịch(ml) | pH  | Hàm lượng đầu vào (mg)       |                  |                               |
|--------------------------------------|-----|------------------|------------------------|-----|------------------------------|------------------|-------------------------------|
|                                      |     |                  |                        |     | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
| NH <sub>4</sub> Cl,                  | 1   | 1 : 0,99 : 1     | 50 : 3,6 : 25          | 9   | 21                           | 36               | 46,5                          |
|                                      | 2   | 1 : 0,76 : 1     | 90 : 5 : 45            | 9   | 37,8                         | 50               | 83,7                          |
| MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O | 3a  | 1 : 0,78 : 1     | 30 : 1,7 : 15          | 9   | 12,6                         | 17               | 27,9                          |
| Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>     | 3b  | 1 : 0,78 : 1     | 30 : 1,7 : 15          | 10  | 12,6                         | 17               | 27,9                          |
|                                      | 3c  | 1 : 0,78 : 1     | 30 : 1,7 : 15          | 9,5 | 12,6                         | 17               | 27,9                          |
| NH <sub>4</sub> Cl                   | 4   | 1 : 1 : 1        | 30 : 2,2 : 15          | 9   | 12,6                         | 22               | 27,9                          |
| MgSO <sub>4</sub>                    | 5   | 1 : 1 : 1        | 30 : 2,2 : 15          | 9,5 | 12,6                         | 22               | 27,9                          |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>      |     |                  |                        |     |                              |                  |                               |

Qui trình thực hiện: Trước tiên cho theo thứ tự Vml dung dịch chứa NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Vml dung dịch chứa Mg<sup>2+</sup>, Vml dung dịch chứa PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> vào bình nón 250ml đặt trên máy khuấy từ, bật máy khuấy với tốc độ 150 vòng /phút trong vòng 5 phút (thời gian pha trộn và phản ứng), sau đó giảm tốc độ xuống còn 50 vòng /phút điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH 10% pH được xác định bằng giấy đo pH, sau khi pH ổn định khuấy tiếp 10 phút (quá trình lên bông kết tủa). Dùng khuấy lọc ngay kết tủa bằng giấy lọc băng xanh. Kết tủa thu được cho vào tủ sấy ở nhiệt độ 50<sup>0</sup>C trong thời gian 24h, dung dịch sau lọc đem phân tích các chất còn lại và tính toán hiệu suất của quá trình.

**Tổng hợp MAP từ nước thải bổ sung hóa chất, nước ót**

Tiến hành khảo sát tại các giá trị pH bằng nước thải, nước ót và bổ sung hóa chất theo bảng sau:

**Bảng 2.3. Khảo sát tại các giá trị pH sử dụng nước thải, bổ sung hóa chất và nước ót**

| Dung dịch hóa chất thử nghiệm   | Mẫu | Tỷ lệ N:Mg:P | Thể tích dung dịch(ml) | pH  | Hàm lượng đầu vào(mg)        |                  |                               |
|---------------------------------|-----|--------------|------------------------|-----|------------------------------|------------------|-------------------------------|
|                                 |     |              |                        |     | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |
| Nước thải                       | 6   | 1 : 1 : 1    | 20:5,5:37,5            | 9   | 31,52                        | 55               | 69,8                          |
| MgSO <sub>4</sub>               | 7   | 1 : 1 : 1    | 20:5,5:37,5            | 9,5 | 31,52                        | 55               | 69,8                          |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |     |              |                        |     |                              |                  |                               |
| Nước thải                       | 8   | 1 : 1 : 1    | 20:1,25:37,5           | 9   | 31,52                        | 55               | 69,8                          |
| Nước ót                         | 9   | 1 : 1 : 1    | 32 : 2 : 60            | 9   | 50,4                         | 86,4             | 111,6                         |
| KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> |     |              |                        |     |                              |                  |                               |

Quy trình tiến hành tạo sỏi Struvite tương tự như thử nghiệm bằng các dung dịch hóa chất.

## **2.4. Xác định hàm lượng đầu vào của nước thải và nước ót**

### **2.4.1. Xác định hàm lượng đầu vào của nước thải**

Mẫu nước được lấy từ ao chứa nước thải tại khu vực chăn nuôi. Sau khi lấy mẫu nước thải được cho vào lọc qua giấy lọc và được bảo quản trong tủ lạnh.

- Phân tích hàm lượng NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:

Hàm lượng NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong nước thải chăn nuôi được phân tích theo quy trình tại mục 2.2.3.3 được kết quả đo quang: Abs=0,323

Theo phương trình đường chuẩn  $y = 0,961x + 0,02$

$$\Rightarrow x = (0,323 - 0,02) : 0,961 = 0,31529 \text{ (mg)}$$

$$1\text{ml mẫu} = 0,31529 : 0,2 = 1,57648 \text{ (mg/L)}$$

$$\text{Tỷ lệ pha loãng (1: 1000)} \rightarrow 1,57648 \text{ (g/L)}$$

- Phân tích hàm lượng  $\text{PO}_4^{3+}$ :

Hàm lượng  $\text{PO}_4^{3+}$  trong nước thải chăn nuôi được phân tích theo quy trình tại mục 2.2.3.3 được kết quả đo quang:  $\text{Abs} = 0,467$

$$\text{Phương trình đường chuẩn } y = 41,97x + 0,016$$

$$\Rightarrow x = (0,467 - 0,016) : 41,97 = 0,01074 \text{ (mg)}$$

$$1\text{ml mẫu} = 0,01074 : 2 = 5,37288 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/ml)} = 5,37288 \cdot 10^{-3} \text{ (g/L)}$$

#### **2.4.2. Xác định hàm lượng $\text{Mg}^{2+}$ trong nước ót**

Nước ót được lấy từ khu vực làm muối ven biển trước khi phân tích được lọc qua giấy lọc và bảo quản trong tủ lạnh.

Phân tích nước ót:

Lấy chính xác 1ml cho vào bình định mức 100ml tỷ lệ pha loãng (1:100).

Lấy 25 ml dung dịch pha loãng cho vào bình nón 250ml thêm 25ml nước cất.

Cho 4ml dung dịch đệm  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  vào bình nón.

Thêm vài giọt ET-OO dung dịch có màu hồng.

Tiến hành chuẩn độ EDTA 0,05N từ buret, lắc đều chuẩn độ nhanh lúc đầu và chậm ở điểm cuối. Tiếp tục thêm EDTA đến khi dung dịch chuyển từ màu hồng sang xanh.

Thể tích EDTA tiêu tốn là: 18ml

Nồng độ Mg tính bằng mmol/l theo công thức:

$$C_{Mg} = \frac{C_1 \cdot V_3}{V_0}$$

Trong đó : C<sub>1</sub> là nồng độ của dung dịch EDTA, mmol/l

V<sub>0</sub> là thể tích mẫu thử (50ml), ml.

V<sub>3</sub> là thể tích EDTA tiêu tốn trong chuẩn độ, ml.

V<sub>EDTA</sub> = 18ml; có C<sub>Mg</sub> · V<sub>Mg</sub> = C<sub>EDTA</sub> · V<sub>EDTA</sub>

$$\Rightarrow C_{Mg} = 18 \text{ (ml)} \times 0,05 \text{ (N)} : 25 \text{ (ml)} = 36 \cdot 10^{-3} \text{ (N)}$$

$$C_{Mg} = 36 \cdot 10^{-3} : 2 = 18 \cdot 10^{-3} \text{ (M/l)}$$

$$\text{Tỷ lệ pha loãng (1:100)} \cdot C_{Mg} = 18 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 1,8 \text{ (M/L)}$$

### **Chương 3: Kết quả và thảo luận**

#### **3.1. Kết quả điều tra hiện trạng ô nhiễm nước thải chăn nuôi ở Hải Phòng**

##### **3.1.1. Tình hình chăn nuôi ở hải Phòng**

- Những trang trại chăn nuôi tập trung với quy mô lớn đang mở ra triển vọng lớn để chuyển đổi tính chất sản xuất cho nông dân các huyện ngoại thành Hải phòng. Tuy nhiên, tình trạng quy hoạch trang trại chưa hợp lý và bảo đảm tính phát triển bền vững khiến quá trình này khó tránh khỏi gây ra ô nhiễm môi trường cho khu vực nông thôn vốn đã lắm bất cập...

- Đi đầu phong trào phát triển kinh tế trang trại những năm gần đây là các huyện Tiên Lãng, Vĩnh Bảo. Số trang trại tại các huyện này phát triển khá nhanh về quy mô, số lượng. Từ năm 2006 – 2009, huyện Vĩnh Bảo phát triển thêm 195 trang trại, trong đó có 86 trang trại chăn nuôi, còn lại là các trang trại thủy sản, trang trại tổng hợp. Gần đây, các xã Vĩnh An, Việt Tiến (Vĩnh Bảo); Quang Phục, Khởi Nghĩa (Tiên Lãng) nở rộ các trang trại chăn nuôi lợn. Tại các xã này có nhiều hộ đầu tư trang trại tập trung với quy mô 100 - 300 con lợn, có những trang trại nuôi 600 - 800 con lợn siêu nạc. Một số trang trại quy mô lớn đầu tư hàng tỷ đồng xây dựng cơ sở vật chất khá quy củ gồm các ô chuồng trại, hầm bioga cỡ lớn, máy phát điện công suất lớn phục vụ chăn nuôi...

- Đến năm 2009, toàn thành phố đã có 1831 trang trại, trong đó có 618 trang trại chăn nuôi, 745 trang trại thủy sản, 217 trang trại tổng hợp. Trang trại trên địa bàn thành phố phát triển đa dạng, song có nhiều lợi thế nhất vẫn là các trang trại chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản. Kinh tế trang trại trong những năm gần đây có xu thế hình thành các vùng tập trung chuyên môn hóa như các trang trại chăn nuôi ở khu vực Tân Thành, Hải Thành (quận Dương Kinh); Trấn Dương, Hòa Bình (huyện Vĩnh Bảo); Phả Lễ, Thủy Triều (huyện Thủy Nguyên); vùng trang trại tổng hợp vừa chăn nuôi, nuôi trồng thủy sản và trồng cây ăn quả tại

các xã Đặng Cương, Lê Lợi, Đồng Thái (An Dương), Bạch Đằng, Đoàn Lập (Tiên Lãng)...vùng chăn nuôi tập trung ở các xã Tú Sơn (Kiến Thụy); Tân Liên, Vĩnh An, Việt Tiến (Vĩnh Bảo); Tân Viên, Mỹ Đức (An Lão)... [5]

### **3.1.2. Hiện trạng ô nhiễm nước thải do chăn nuôi:**

- Ở một số địa phương, khu vực phát triển kinh tế trang trại chưa được quy hoạch tập trung, vẫn xen lẫn trong khu dân cư, đang báo động về tình trạng ô nhiễm môi trường do chất thải của các trang trại, đặc biệt là các trang trại chăn nuôi lợn. Tại các xã Quang Phục, Khởi Nghĩa (Tiên Lãng), Việt Tiến (Vĩnh Bảo) bên cạnh một số trang trại đã được di chuyển ra khu cánh đồng, hiện vẫn còn không ít các trang trại xen lẫn trong khu dân cư, trong khi chưa có hệ thống xử lý nước thải đủ tiêu chuẩn thậm chí là không có hệ thống xử lý, xung quanh còn tồn đọng bùn thải ở dọc tuyến kênh thoát nước như chất thải rắn gồm phân của vật nuôi, thức ăn thừa... nước thải được xả trực tiếp ra môi trường xung quanh.

- Nguồn ô nhiễm từ hoạt động chăn nuôi chủ yếu là từ phân thải, nước tiểu và nước rửa chuồng từ các chuồng nuôi. Đặc trưng cơ bản của nước thải chăn nuôi là có hàm lượng chất rắn lơ lửng SS, chất hữu cơ (thể hiện bởi COD và BOD) các chất nito ( $\text{NH}_4\text{-N}$  và N-tổng) rất cao (Lương Đức Phẩm, 2009; Lâm Vĩnh Sơn và Nguyễn Trần Ngọc Phương, 2011) [6]. Trên thực tế phân thải của các loại vật nuôi thường được trộn cùng với nước tiểu và nước rửa chuồng trại. Do đó, nồng độ các tạp chất trong nước thải chuồng trại thường cao hơn từ 50-150 lần so với nước thải đô thị, nồng độ các chất nito (tổng nito Kjendhal) nằm trong khoảng 1.500 – 15.200 mg/L, của P là từ 70 – 1.750 mg/L (A. Murder, 2003; M. Maurer, 2003) [15]. Hoạt động chăn nuôi lợn gây ô nhiễm nguồn và ảnh hưởng đến chất lượng nước ngầm khi mà nồng độ  $\text{NH}_4^+$  quan trắc được dao động 0,98 – 6,34 mg/L vượt quá tiêu chuẩn ăn uống của Việt Nam từ 25 – 162 lần. Riêng về hàm lượng COD trong nước thải các cơ sở chăn nuôi đều

có tỷ lệ từ 314-542mg/l cao hơn giới hạn cho phép từ 1,57-2,71 lần, hàm lượng BOD từ 182,5-406,4mg/l vượt tiêu chuẩn cho phép từ 1,22-2,7 lần [4]. Với nồng độ các chất ô nhiễm cao nên phân thải và nước thải chăn nuôi là một nguồn ô nhiễm nghiêm trọng nếu không được quản lý và xử lý triệt để.

- Bởi vậy, môi trường trong các làng, khu dân cư vào bất cứ thời điểm nào cũng “sặc mùi” hôi tanh chính là sản phẩm của quá trình phân hủy các chất thải từ phân, nước tiểu, thức ăn thừa và quá trình hô hấp của vật nuôi. Cường độ mùi sinh ra phụ thuộc vào mức độ vệ sinh chuồng trại, thành phần thức ăn, điều kiện môi trường, từ các trang trại chăn nuôi lợn. Nguồn nước tại các ao hồ, kênh rạch xung quanh bị ô nhiễm nặng. Tình trạng này khiến nhân dân địa phương ở một số nơi bất bình, thường xuyên phản ánh gay gắt.

### **3.1.3. Kết quả điều tra ô nhiễm nguồn nước do chăn nuôi**

Kết quả điều tra phân tích mẫu nước thải tại khu vực ao, hồ chứa nước thải ở một số trang trại chăn nuôi khu vực ngoại thành Hải Phòng cho thấy nồng độ amoni ở mức rất cao (1,577 g/L), photphate ( $5,373.10^{-3}$  g/L) ở mức khá cao so với QCVN 01-14:2010/BNNPTNT.

## **3.2. kết quả nghiên cứu loại bỏ N và P trong nước thải chăn nuôi**

### **3.2.1. Kết quả nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng kết tủa**

#### **3.2.1.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến việc loại bỏ amoni**

Chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm xử lý amoni trong những điều kiện pH và tỷ lệ mol N:Mg:P khác nhau. Dịch lọc được phân tích theo quy trình tại mục 2.2.3.3. Kết quả phân tích nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng được thể hiện dưới bảng sau:

**Bảng 3.1. Kết quả phân tích hàm lượng NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong dịch lọc**

| Mẫu | Tỷ lệ<br>N:Mg:P | pH  | Khối<br>lượng kết<br>tủa MAP<br>(g) | Thể tích<br>dịch lọc<br>(ml) | Hàm<br>lượng<br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>sau lọc<br>(mg) | Nồng độ<br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>sau lọc<br>(mg/l) | Hàm<br>lượng<br>NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>đầu vào<br>(mg) | H %   |
|-----|-----------------|-----|-------------------------------------|------------------------------|---|--|---|-------|
| 1   | 1 : 0,99 : 1    | 9   | 0,2345                              | 78,6                         | 1,0878  | 13,839   | 21  | 94,8  |
| 2   | 1 : 0,76 : 1    | 9   | 0,4465                              | 140                          | 4,1446  | 29,604   | 37,8  | 89,03 |
| 3a  | 1 : 0,78 : 1    | 9   | 0,1323                              | 46,7                         | 1,1225  | 24,036   | 12,6  | 91,09 |
| 3b  | 1 : 0,78 : 1    | 10  | 0,1201                              | 46,7                         | 1,21  | 25,91  | 12,6  | 90,39 |
| 3c  | 1 : 0,78 : 1    | 9,5 | 0,1288                              | 46,7                         | 1,176   | 25,18  | 12,6  | 90,66 |
| 4   | 1 : 1 : 1       | 9   | 0,1388                              | 47,2                         | 1,1013  | 23,332   | 12,6  | 91,25 |
| 5   | 1 : 1 : 1       | 9,5 | 0,1352                              | 47,2                         | 1,124   | 23,813   | 12,6  | 91,07 |

Nhận xét:

- Dựa vào bảng trên ta thấy các mẫu 3a, 3b, 3c sử dụng các hóa chất thử nghiệm là NH<sub>4</sub>Cl, MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> có cùng điều kiện tỷ lệ mol và thể tích dung dịch chỉ khác nhau điều kiện pH cho thấy nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong dịch lọc ở mẫu 3a (1,123 mg) là nhỏ nhất với điều kiện pH = 9, nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong dịch lọc ở mẫu 3b (1,21 mg) với pH = 10 là lớn nhất → như vậy so sánh giữa 3 mẫu thì mẫu 3a ở pH=9 (91,09%) cho hiệu quả xử lý amoni là cao nhất.

- Cũng dựa vào bảng trên ta thấy các mẫu 4, 5 sử dụng các hóa chất thử nghiệm là NH<sub>4</sub>Cl, MgSO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> có cùng điều kiện như nhau và chỉ khác điều kiện pH, cho thấy mẫu 4 tại pH = 9 có nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1,1013 mg) trong dịch lọc là nhỏ hơn so với mẫu 5 tại pH=10 có nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong dịch lọc (1,124mg) → sử dụng các hóa chất thử nghiệm khác nhau không làm ảnh hưởng đến kết quả tổng hợp MAP hay hiệu quả xử lý amoni.



- So sánh tỷ lệ N : Mg : P giữa các mẫu 3a và mẫu 4 có điều kiện pH giống nhau cho thấy mẫu 4 (1 : 1 : 1) có nồng độ  $\text{NH}_4^+$  (1,1013mg) trong dịch lọc ít hơn so với mẫu 3a (1 : 0,78 : 1) có nồng độ  $\text{NH}_4^+$  (1,1225mg) → chọn tỷ lệ N : Mg : P là 1 : 1 : 1 để nghiên cứu loại bỏ amoni là tốt nhất.

**3.2.1.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đến chất lượng dòng thải P sau kết tủa (MAP)**

Tiếp theo chúng tôi đã tiến hành phân tích nồng độ  $\text{PO}_4^{3-}$  trong dịch lọc (theo quy trình tại mục 2.2.3.3), kết quả phân tích nghiên cứu về các yếu tố ảnh hưởng được thể hiện dưới bảng sau:

**Bảng 3.2. Kết quả phân tích hàm lượng  $\text{PO}_4^{3-}$  trong dịch lọc**

| Mẫu | Tỷ lệ<br>N: Mg : P | pH  | Thể tích<br>dịch lọc<br>(ml) | Hàm<br>lượng<br>$\text{PO}_4^{3-}$ dịch<br>lọc (mg) | Nồng độ<br>$\text{PO}_4^{3-}$ dịch<br>lọc (mg/L) | Hàm<br>lượng<br>$\text{PO}_4^{3-}$ đầu<br>vào (mg) | H%    |
|-----|--------------------|-----|------------------------------|---|--|--|-------|
| 1   | 1 : 0,99 : 1       | 9   | 78,6                         | 8,052   | 102,44   | 46,5   | 82,68 |
| 2   | 1 : 0,76 : 1       | 9   | 140                          | 25,584  | 182,74   | 83,7   | 69,43 |
| 3a  | 1 : 0,78 : 1       | 9   | 46,7                         | 9,090   | 194,64   | 27,9   | 67,42 |
| 3b  | 1 : 0,78 : 1       | 10  | 46,7                         | 10,659  | 228,24   | 27,9   | 61,79 |
| 4   | 1 : 1 : 1          | 9   | 47,2                         | 6,6352  | 140,57   | 27,9   | 78,62 |
| 5   | 1 : 1 : 1          | 9,5 | 47,2                         | 6,7026  | 142,00   | 27,9   | 78,48 |

Nhận xét:

- Ta thấy giữa các mẫu 3a và 3b; mẫu 4 và 5 đều có cùng tỷ lệ mol và thể tích dung dịch chỉ khác nhau ở giá trị pH khảo sát kết quả cho thấy tại giá trị pH=9 hàm lượng  $\text{PO}_4^{3-}$  trong dịch lọc là thấp nhất.

- Trong tất cả các mẫu nghiên cứu đều cho thấy nồng độ  $PO_4^{3-}$  trong dịch lọc nhỏ hơn so với nồng độ  $PO_4^{3-}$  đầu vào. Như vậy có thể đi đến kết luận việc nghiên cứu tổng hợp MAP không làm ảnh hưởng tới ô nhiễm nguồn nước cần xử lý.

**3.2.2. Kết quả loại bỏ N và P trong nước thải chăn nuôi**

**3.2.2.1. Kết quả loại bỏ nitơ**

Tiến hành nghiên cứu thực nghiệm xử lý amoni trong điều kiện pH = 9 – 9,5, với tỷ lệ N:Mg:P = 1:1:1. Kết quả xử lý đạt được như sau:

**Bảng 3.3. Kết quả phân tích hàm lượng  $NH_4^+$  trong dịch lọc**

| Mẫu | Tỷ lệ N:Mg:P | pH  | Khối lượng kết tủa (MAP) (g) | Thể tích dịch lọc (ml) | Hàm lượng $NH_4^+$ dịch lọc (mg) | Nồng độ $NH_4^+$ dịch lọc (mg/L) | Hàm lượng $NH_4^+$ đầu vào (mg) |
|-----|--------------|-----|------------------------------|------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 6   | 1 : 1 : 1    | 9   | 0,2611                       | 61                     | 0,685                            | 11,229                           | 31,52                           |
| 7   | 1 : 1 : 1    | 9,5 | 0,2512                       | 62                     | 0,8516                           | 13,735                           | 31,52                           |
| 8   | 1 : 1 : 1    | 9   | 0,5604                       | 51,9                   | 0,666                            | 12,832                           | 31,52                           |

Nhận xét:

- Dựa vào bảng trên cũng cho thấy giữa 2 mẫu 6 và 7 có cùng điều kiện giống nhau chỉ khác giá trị pH, mẫu 6 với pH=9 cho kết quả tạo MAP là 0,2611(g) lớn hơn mẫu 7 với pH=9,5 có kết quả tạo MAP là 0,2512(g). Đồng thời nồng độ  $NH_4^+$  trong dịch lọc của mẫu 6 là 0,685(mg) nhỏ hơn so với mẫu 7 là 0,8516(mg).

- So sánh giữa 3 mẫu cho thấy khối lượng kết tủa của mẫu 8 (0,5604g) là lớn nhất→ hiệu suất thu MAP từ nước thải chăn nuôi bổ sung nước ót là tốt nhất.

- Như vậy tại điều kiện giá trị pH=9 cho kết quả nghiên cứu tổng hợp MAP là cao nhất và hiệu quả xử lý amoni từ nước thải chăn nuôi là tốt nhất.

**3.2.2.2. Kết quả loại bỏ photpho**

Tiếp theo tiến hành phân tích hàm lượng  $PO_4^{3-}$  trong dịch lọc thu được kết quả như sau:

**Bảng 3.4. Kết quả phân tích hàm lượng  $PO_4^{3-}$  trong dịch lọc:**

| Mẫu | Tỷ lệ<br>N : Mg : P | pH  | Thể tích<br>dịch lọc<br>(ml) | Hàm<br>lượng<br>$PO_4^{3-}$<br>trong dịch<br>lọc(mg) | Nồng độ<br>$PO_4^{3-}$ trong<br>dịch lọc<br>(mg/L) | Hàm lượng<br>$PO_4^{3-}$ đầu<br>vào (mg) |
|-----|---------------------|-----|------------------------------|--|--|--|
| 6   | 1 : 1 : 1           | 9   | 61                           | 9,8105   | 160,82   | 69,793                                   |
| 7   | 1 : 1 : 1           | 9,5 | 62                           | 10,65  | 171,77   | 69,793                                   |
| 8   | 1 : 1 : 1           | 9   | 51,9                         | 6,863  | 132,23   | 69,793                                   |

Nhận xét:

- Dựa vào bảng trên cũng cho thấy giữa 2 mẫu 6 và 7 có cùng điều kiện tỷ lệ N:Mg:P giống nhau, mẫu 6 với pH=9 cho kết quả tạo MAP tốt hơn, hàm lượng  $PO_4^{3-}$  trong dung dịch sau lọc nhỏ hơn so với mẫu 7 tại pH = 9,5 .

- So sánh cả 3 mẫu cho thấy mẫu 8 có nồng độ  $PO_4^{3-}$  trong dịch lọc là thấp nhất =>hiệu quả tổng hợp MAP là cao hơn so với mẫu 7 và 6.

**3.2.3. Kết quả nghiên cứu sử dụng nước ót cho điều chế MAP từ nước thải chăn nuôi**

Chúng tôi tiến hành thử nghiệm xử lý trong điều kiện pH =9 và tỷ lệ N:Mg:P = 1:1:1 nhưng Mg ở đây không bổ sung từ  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$  nữa mà sử dụng nước ót của quá trình làm muối. Kết quả thu được như sau:

**Bảng 3.5. Kết quả phân tích  $\text{NH}_4^+$  đối với nghiên cứu sử dụng nước ót cho điều chế MAP từ nước thải chăn nuôi**

| Mẫu | Tỷ lệ<br>N:Mg:P | pH | Khối lượng kết tủa (MAP) (g) | Thể tích dịch lọc (ml) | Nồng độ $\text{NH}_4^+$ trong dịch lọc (mg) | Nồng độ $\text{NH}_4^+$ trong dịch lọc (mg/L) | Hàm lượng $\text{NH}_4^+$ đầu vào (mg) |
|-----|-----------------|----|------------------------------|------------------------|---|---|--|
| 9   | 1 : 1 : 1       | 9  | 0,6133                       | 78,6                   | 1,1041                                      | 14,047  | 50,4                                   |

**Bảng 3.6. Kết quả phân tích  $\text{PO}_4^{3-}$  đối với nghiên cứu sử dụng nước ót cho điều chế MAP từ nước thải chăn nuôi**

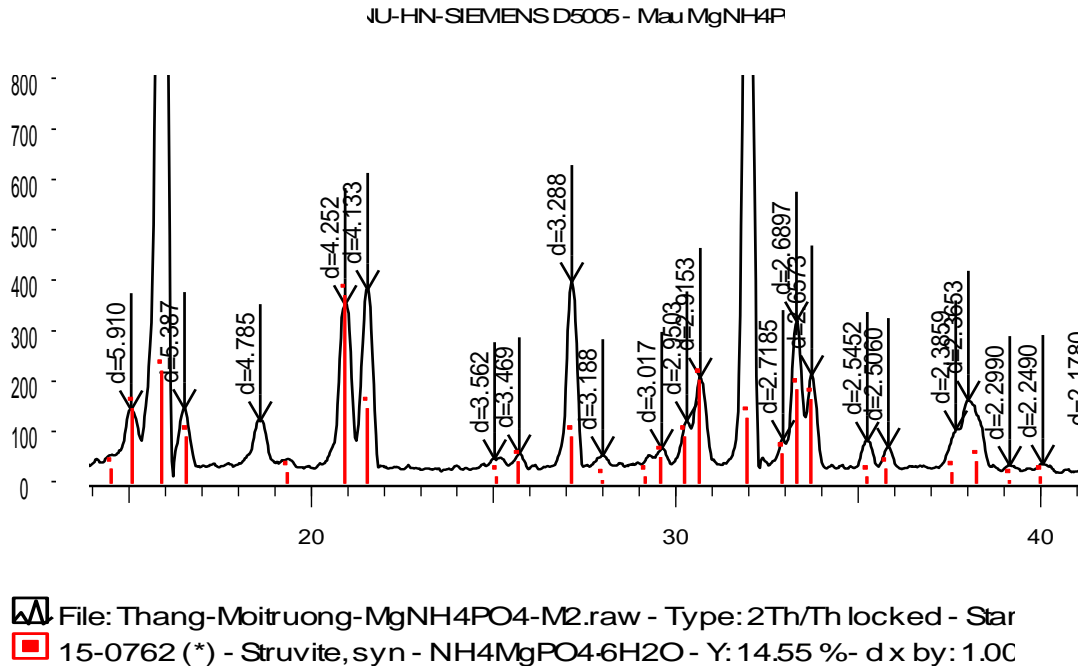
| Mẫu | Tỷ lệ<br>N:Mg:P | pH | Thể tích dịch lọc (ml) | Nồng độ $\text{PO}_4^{3-}$ trong dịch lọc (mg) | Nồng độ $\text{PO}_4^{3-}$ trong dịch lọc (mg/L) | Nồng độ $\text{PO}_4^{3-}$ đầu vào (mg) |
|-----|-----------------|----|------------------------|--|--|---|
| 9   | 1 : 1 : 1       | 9  | 78,6                   | 9,981  | 126,98   | 111,6                                   |

Nhận xét: Dựa vào các bảng 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 cho thấy hiệu quả xử lý amoni ở mẫu 8 với tỷ lệ mol theo N có trong nước thải tốt hơn so với mẫu 9 có tỷ lệ mol theo Mg trong nước ót nhưng hiệu quả xử lý photpho ở mẫu 9 lại tốt hơn ở mẫu 8.

### 3.3. Kết quả điều chế magie amoni photphat

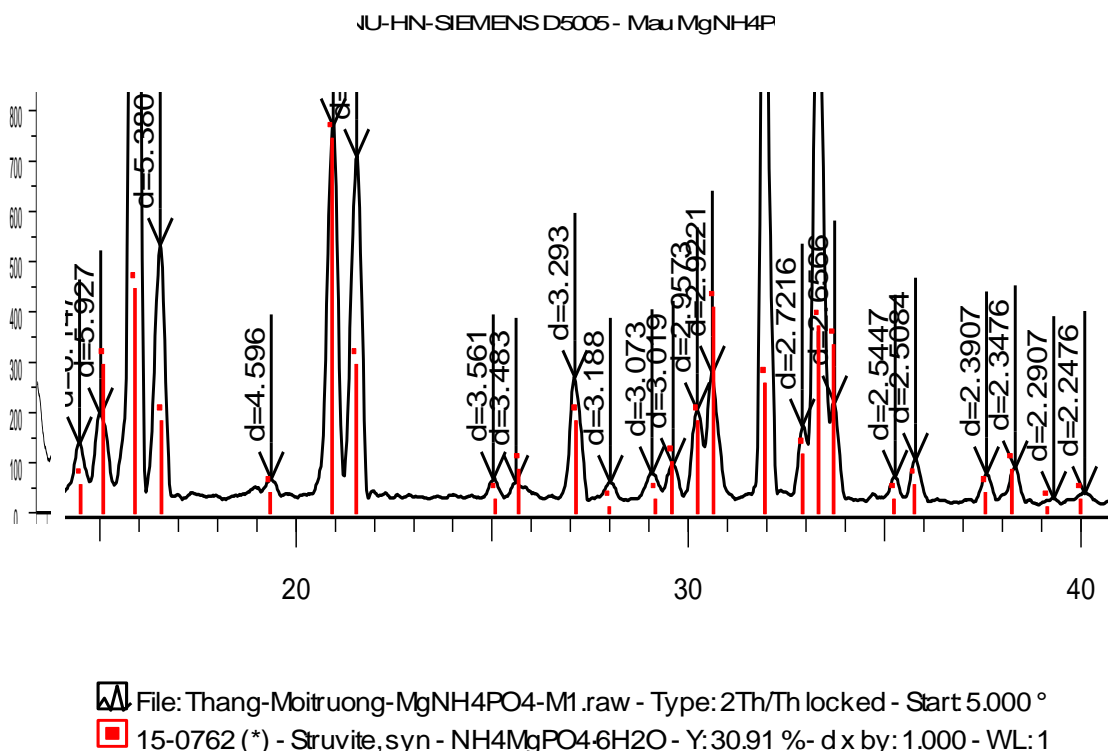
#### 3.3.1. Kết quả xác định các đặc trưng vật lý của kết tủa MAP

##### 3.3.1.1 Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)



**Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu 6**

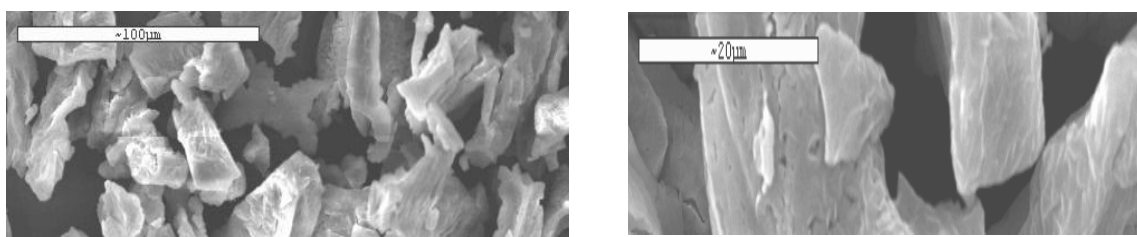
Phổ nhiễu xạ tia X (hình 4) của mẫu cũng thấy xuất hiện duy nhất các tinh thể struvite tổng hợp, có công thức tinh thể là  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Các pic xuất hiện với cường độ khá lớn (gần 400 Cps ở  $2\theta = 20,9^\circ$ ). Tuy vậy, vẫn thấp hơn so mẫu 9 (800 Cps ở  $2\theta = 20,9^\circ$ ) song đã làm giảm nồng độ amoni, dẫn đến giảm hiệu suất kết tủa.[12-16]



Hình 4. Phổ XRD của mẫu 9

Phổ nhiễu xạ tia X (hình 4) của mẫu 9 chỉ thấy xuất hiện duy nhất các tinh thể struvite tổng hợp với cường độ lớn, có công thức là  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ . Điều hình ở góc quét  $2\theta = 20,9^\circ$  cường độ pic đạt 800 Cps. Điều này chứng tỏ ở điều kiện tổng hợp (pH = 9, tỷ lệ mol Mg : N : P = 1 : 1 : 1, trình tự cho chất phản ứng, nhiệt độ phòng –  $30^\circ C$ ) đã ưu tiên cho hướng tạo tinh thể magie amoni photphat ngậm 6 phân tử nước ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).

### 3.3.1.2. Kết quả chụp hiện vi điện tử quét (SEM)

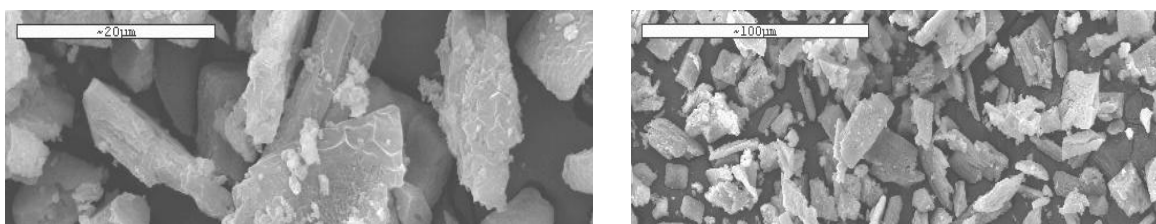


Hình 5. Hình ảnh MAP chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM), mẫu 6

Mẫu chứa ion amoni được tiến hành tổng hợp MAP như đã trình bày trên mục 2.2.3.1. Kết tủa thu được sau quá trình phản ứng được đưa chụp kính hiển vi điện tử quét và ghi phổ nhiễu xạ tia X để xem xét hình thái, kích thước của sản phẩm và thành phần pha tinh thể cũng như mức độ tinh thể hóa của sản phẩm. Kết quả chụp ảnh SEM được thể hiện trên hình 5.

Ảnh SEM của mẫu 6 cho thấy kết tủa là một hỗn hợp các tinh thể màu trắng có bề mặt lớn, thô, dạng hình ống thon dài và lạng trụ ngắn, không đồng đều. Kích thước tinh thể ở khoảng 10 – 30  $\mu\text{m}$ . Theo Abbona và Boistelle [11], Durant et al. [13] các mức quá bão hòa  $\text{Mg}^{2+}$  và  $\text{NH}_4^+$  ở  $\text{pH} > 8$  đã thúc đẩy sự hình thành các tinh thể song hướng và ba chiều đối xứng, nhưng khi độ bão hòa giảm xuống sẽ dẫn đến sự chuyển dạng hình ống sang thon dài nhiều hơn. Quan sát ảnh SEM thấy rõ mật độ các tinh thể thon dài cao hơn có lẽ do sau quá trình hình thành tinh thể đã không lọc ngay kết tủa [12].

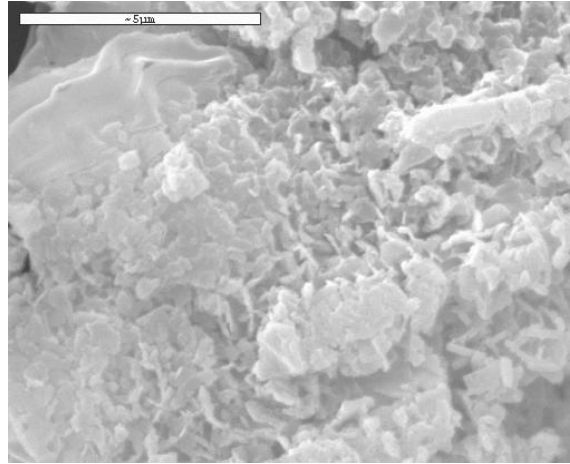
Nghiên cứu tiến hành tổng hợp MAP từ nước thải chăn nuôi bổ sung magie từ nước ót theo cách đã nêu ở trên. Kết tủa của phản ứng được đánh giá vật lý bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phương pháp nhiễu xạ tia X để xác định sự có mặt của khoáng Struvite.



*Hình 6 . Hình ảnh xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) của mẫu 9*

Kết quả trên ảnh SEM cho thấy MAP tổng hợp từ nước thải chăn nuôi bổ sung magie từ nước ót có hình thái đẹp và giống MAP trong tự nhiên (xem hình 6). Các tinh thể hình thoi màu trắng vụn, không đồng đều, kích thước khoảng 1-5 x 20  $\mu\text{m}$ . Phóng đại lớn hơn sẽ thấy bề mặt của tinh thể rất phát triển. Các hạt

ting thể với kích thước rất nhỏ, nhỏ hơn 1  $\mu\text{m}$  như trong hình 5. bên cạnh. Các hạt chồng xếp lên nhau, màu trắng trong.



*Hình 7. Ảnh SEM mẫu 9 phóng đại*

### ***3.3.2. Kết quả xác định thành phần hóa học của MAP và hiệu quả loại bỏ amoni***

Phần kết tủa sau phản ứng được lọc và tiến hành phân tích hóa học để xác định thành phần Mg, N, P. Quá trình phân tích được thực hiện theo quy trình đã nêu tại mục 2.2.3.3 b. Dưới đây là kết quả phân tích các mẫu 6, 7, 8, 9. Hàm lượng % các cấu tử có trong mẫu được tính bằng công thức:  $\% H_j = \frac{m_j \cdot 100}{a}$  (%); trong đó H là hàm lượng % của cấu tử j, m lượng cấu tử j (mg) và a là lượng kết tủa (a = 1g).

Kết quả phân tích và tính toán thành phần hóa học của kết tủa được trình bày trong bảng dưới đây:



**Bảng 3.7. Kết quả phân tích thành phần hóa học của kết tủa**

|                      | PT đường chuẩn N- NH <sub>4</sub> <sup>+</sup><br>y=0,961x+0,02 |            | PT đường chuẩn P-<br>PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> y=41,97x +<br>0,016 |             | Magie      |             |
|----------------------|---|------------|--|-------------|------------|-------------|
|                      | x (mg/L)  | m (gN)     | x<br>(mg/ml)   | m (gP)      | ml<br>EDTA | m (g<br>Mg) |
| Mẫu 6                | 0,155   | 0,0176     | 0,644  | 0,09351     | 0,3        | 0,09        |
| %KT                  |   | 1,756      |  | 9,35        |            | 9           |
| Mẫu 7                | 0,156   | 0,01768    | 0,566  | 0,0819      | 0,25       | 0,075       |
|                      |   | 1,768      |  | 8,19        |            | 7,5         |
| Mẫu 8                | 0,154   | 0,0174     | 0,562  | 0,0813      | 0,025      | 0,075       |
| %KT                  |   | 1,74       |  | 8,13        |            | 7,5         |
| Mẫu 9                | 0,157   | 0,0178     | 0,702  | 0,1021      | 0,3        | 0,09        |
| %KT                  |   | 1,785      |  | 10,21       |            | 9           |
| <b>MAP<br/>chuẩn</b> |   | <b>5,7</b> |  | <b>12,6</b> |            | <b>9,9</b>  |
| MAP<br>[18]          |   | 4,9        |  | 16          |            | 8,6         |
| MAP<br>[12]          |   | 11,8       |  | 16,2        |            | 16,3        |

Kết quả trên bảng 1 cho thấy cả bốn mẫu kết tủa đã tổng hợp được trong đều có thành phần hóa học gần giống với cấu tạo chuẩn của MAP (Struvite). Hàm lượng N trong kết tủa mẫu 9 cao nhất so với 4 mẫu tiền gần đến với giá trị N của MAP chuẩn. Điều này cũng phù hợp rất nhiều nghiên cứu là hàm lượng N tăng thường tỷ lệ thuận với khả năng thu hồi, pH và tỷ lệ mol các cấu tử tham gia tạo kết tủa [16-18]. Công thức phân tử của cả 4 sản phẩm đều là MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O.

**3.3.3. Kết quả tính toán hiệu suất thu MAP**

Hiệu suất thu hồi amoni, photpho hay khả năng giảm thiểu sự phát thải amoni, photpho vào môi trường nhờ quá trình tạo MAP được tính theo công thức:

$\% A = (C_o - C_e) / C$ ; trong đó  $C_o$  là nồng độ ban đầu các cấu tử ( $N-NH_4^+$  hoặc  $P-PO_4^{3-}$ ) và  $C_e$  là nồng độ còn lại trong pha nước sau lọc kết tủa, A – hiệu suất thu hồi.

Nhìn chung nước thải chăn nuôi là nước thải chứa ion amoni, photpho có thể sử dụng để thu phân bón chậm với hiệu suất cao (> 90%) trong điều kiện nhiệt độ thường, pH xung quanh 9 và tỷ lệ mol Mg : N : P dao động quanh giá trị 1 : 1 : 1. Đây là một trong những giải pháp sản xuất sạch hơn có tính khả thi cao và có ý nghĩa thực tiễn lớn.

Bảng trình bày kết quả phân tích nồng độ amoni và photphat trong dịch lọc (Sử dụng các phương trình đường chuẩn cho amoni và photphat như trên bảng 1)

**Bảng 3.8. Kết quả tính toán hiệu suất thu MAP**

| Mẫu | Tỷ lệ<br>N : Mg :<br>P | pH  | Amoni                        |                  | Photpho                      |                  |
|-----|------------------------|-----|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|
|     |                        |     | Nồng độ<br>còn lại<br>(mg/L) | A (%) thu<br>hồi | Nồng độ<br>còn lại<br>(mg/L) | A (%) thu<br>hồi |
| 6   | 1 : 1 : 1              | 9   | 0,685                        | 97,82            | 9,8105                       | 85,94            |
| 7   | 1 : 1 : 1              | 9,5 | 0,8516                       | 97,29            | 10,65                        | 84,73            |
| 8   | 1 : 1 : 1              | 9   | 0,666                        | 97,88            | 6,863                        | 90,16            |
| 9   | 1 : 1 : 1              | 9   | 1,1041                       | 97,81            | 9,981                        | 90,06            |

Nhận xét:

- Dựa vào số liệu từ các bảng trên cho thấy hiệu suất loại bỏ amoni và photpho bằng phương pháp tạo kết tủa MAP từ nước thải bổ sung nước ót cao hơn so với sử dụng hoàn toàn bằng hóa chất.

- So sánh mẫu 8 và 9 ở cùng điều kiện pH, tỷ lệ mol nhưng mẫu 8 với tỷ lệ mol theo  $\text{NH}_4^+$  cho hiệu suất loại bỏ  $\text{NH}_4^+$  tốt hơn so với mẫu 9 có tỷ lệ mol phản ứng theo  $\text{Mg}^{2+}$  có trong nước ót.

## **Chương 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ**

Kết luận:

Sau quá trình nghiên, khảo sát khả năng thu phân bón chậm MAP từ nước thải chăn nuôi và nước ót, tôi xin rút ra một số kết luận sau:

- ✓ Quá trình loại bỏ đồng thời các ion amoni và photpho đạt hiệu quả tốt nhất tại giá trị pH=9 với tỷ lệ mol  $Mg^{2+} : NH_4^+ : PO_4^{3-}$  là 1 : 1 : 1.
- ✓ Từ kết quả nghiên cứu có thể kết luận đây là phương pháp có thể sử dụng để xử lý số lượng lớn nước thải từ các ngành công nghiệp khác nhau có chứa hàm lượng N, P lớn.
- ✓ Kết tủa thu được là một sản phẩm hữu ích, sỏi Struvite – MAP hợp chất này được sử dụng làm phân bón với ưu điểm tan chậm nên giúp cung cấp dưỡng chất cho cây trồng một cách liên tục và đều đặn.

Kiến nghị:

Trong quá trình thực hiện đề tài, do thời gian và điều kiện thí nghiệm có hạn, chưa thực hiện hết những phân cần làm, chúng tôi đưa ra một số hướng nghiên cứu tiếp theo như sau :

- ✓ Tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về các điều kiện để thực hiện phản ứng tạo kết tủa MAP (tỷ lệ mol N: Mg : P, các giá trị pH...).
- ✓ Nghiên cứu mở rộng các yếu tố ảnh hưởng khác như nhiệt độ, thời gian phản ứng lên bông tạo kết tủa MAP ...

## **Tài liệu tham khảo**

### **Tài liệu tiếng Việt:**

1. Báo cáo môi trường quốc gia năm 2011.
2. Báo cáo ô nhiễm môi trường trong chăn nuôi gia súc, gia cầm tập trung và giải pháp (cục chăn nuôi).
3. Giáo trình công nghệ môi trường, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
4. Hồ Thị Lam Trà, Cao Trường Sơn và Trần Thị Loan (2008) ảnh hưởng của chăn nuôi lợn tại hộ gia đình tới chất lượng nước mặt. Tạp chí nông nghiệp và phát triển nông thôn. Số 10 tháng 10/2008 trang 56-60.
5. Hương An (2010), Khởi sắc kinh tế trang trại-đi cùng nỗi lo ô nhiễm, báo Hải Phòng cuối tuần.
6. Lương Đức Phẩm (2009) công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học. NXB Giáo Dục Việt Nam.
7. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 01-14:2010/BNNPTNT, QCVN 01-15:2010/BNNPTNT về điều kiện trại chăn nuôi lợn, trại chăn nuôi gia cầm an toàn sinh học.
8. Tiêu chuẩn nước thải chăn nuôi ở Việt Nam.
9. Tình hình chăn nuôi ở Việt Nam thời gian qua và định hướng phát triển chăn nuôi đến năm 2010, cục chăn nuôi.
10. Tình hình phát triển chăn nuôi ở Việt Nam, tổng cục thống kê, cục chăn nuôi.

Tài liệu tiếng anh:

11. Abbona, F., Boistelle, R., (1979). Grow morphology and crystal habit of struvite crystals ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ). *J Crystal Growth* 46, 339-354.

12. A. Negrea, L. Lupa, P. Negrea, M. Ciopec and C. Muntean (2010), *Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate Ions from wastewater and characterization of the resulting Product*, Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timisoara, ROMANIA. Series of Chemistry and Environmental Engineering, V. 55(69), 2, 2010.

13. Durrant, A. E., Scrimshaw, M. D., Stratful, I., Lester, J. N., (1999), Recovery of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry, *Environ. Technol.* 20(7), 749-758.

14. Maurer. M (2003). Nutrient in Uiren. Energetic aspect of removal and recovery. *Wat. Sci. Technol.* Vol 48, No 1, PP 37-46.

15. Murder A (2003) The guest of sustainable nitrogen removal technologies. *Wat. Sci. Technol.* Vol 48, No1, PP 67-75.

16. P. W. Anton PERERA, Zhi-Ying HAN, Ying-Xu CHEN, and Wei-Xiang Wu (2007), Recovery of Nitrogen and Phosphorous as Struvite from Swine Waste Biogas Digester Effluent, *Biomedical and Environmental Sciences* 20, 343-350 (2007).

17. Simultaneous Removal of Ammonium and Phosphate Ions from Wastewaters and Characterization of the resulting Product. Chemical Bulletin of “Politehnica” University of Timisoara, ROMANIA.

18. X. Z. Li and Q. L. Zhao (2003), Recovery of ammonium-nitrogen from landfill leachate as a multi-nutrient fertilizer, *Ecological Engineering*, V. 20, no. 2, P. 171-181.

## **Phụ lục**

Phân tích  $\text{-NH}_4^+$ :

### **Nguyên tắc:**

Phản ứng của amoni và hypochlorite với sự có mặt của xúc tác thymol tạo thành hợp chất indothymol màu xanh đậm. Đo ở bước sóng 694.0nm. Giới hạn phát hiện từ 0,2 – 1 mg/L N-  $\text{NH}_4^+$ .

### **Chuẩn bị thuốc thử:**

- $\text{NH}_4^+$ : cân 0,03891 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  định mức thành 100 ml nước cất 2 lần thu được dung dịch gốc 0,1 g/L. Bảo quản trong tủ lạnh.
- Dung dịch làm việc: lấy 10ml pha loãng 10 lần vào bình định mức 100mL.

### *Dung dịch Natri nitro prusside*

- Hòa tan 1 g Natri nitro prusside trong 50 mL nước cất ta được dd 2%
- Lấy 40 mL dung dịch trên cho vào bình định mức 50 mL và dùng nước cất định mức tới vạch

### *Hỗn hợp đệm oxy hóa*

- Hòa tan 4,8 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 4,032 g  $\text{NaHCO}_3$  + 4 mL dd  $\text{NaOCl}$  5% vào bình định mức 100 mL. Dùng nước cất định mức tới vạch.

### *Thuốc thử Thymol*

- Cân 6g Thymol + 22 g  $\text{NaOH}$  hòa tan bằng nước cất trong bình định mức 100 mL. Định mức tới vạch.

## **Cách tiến hành:**

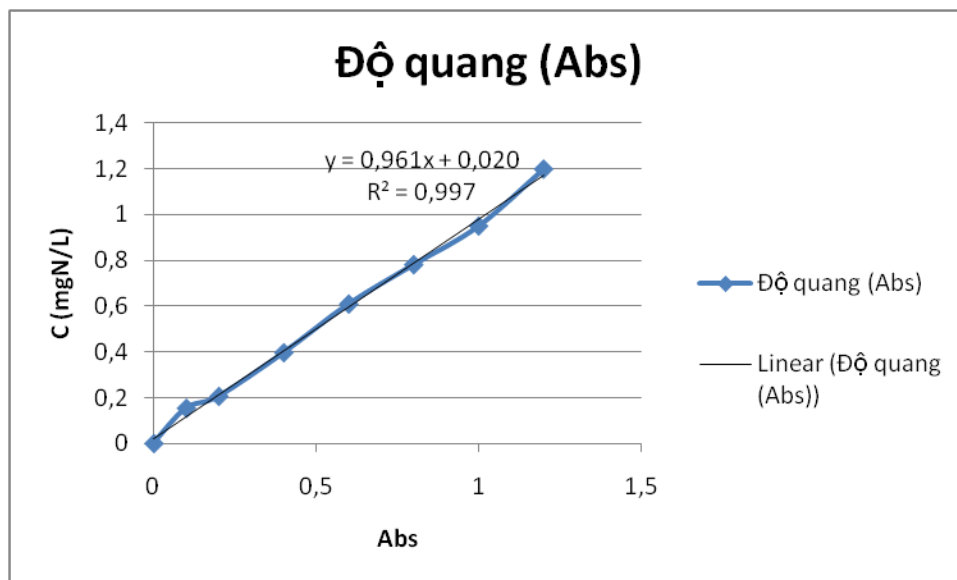
- Hút V ml mẫu
- Định mức lên 5ml

- Thêm 1 giọt dung dịch Natri nitroprusside → lắc đều, chờ 1 phút
- Thêm 1 giọt dung dịch đệm oxy hóa → lắc đều
- Thêm 2 giọt dung dịch Thymol → lắc đều,
- Dung dịch nếu có amoni sẽ chuyển sang màu xanh
- Để yên 3 phút rồi đem đo quang ở bước sóng 690nm

**Bảng 1: Các điểm tương ứng với các nồng độ (lập đường chuẩn) của NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

|   |   |       |       |       |      |       |       |
|---|---|-------|-------|-------|------|-------|-------|
| V dung dịch chuẩn<br>1mg/l(ml)                  | 0 | 0,5   | 1     | 2     | 3    | 4     | 5     |
| Nồng độ<br>(mg NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /l) | 0 | 0.1   | 0.2   | 0.4   | 0.6  | 0.8   | 1.0   |
| Độ quang<br>(Abs)                               | 0 | 0.154 | 0.206 | 0.397 | 0.61 | 0.782 | 0.951 |

Phương trình đường chuẩn của NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:





Phân tích  $PO_4^{3-}$

- Cân 0,4393 g  $KH_2PO_4$  định mức lên 1L được nồng độ 0,1mg P/ml.
- Pha loãng 10 lần
- Hút lần lượt từ 1-5 ml cho vào bình định mức 25 ml
- Hút Vml + 1ml amoni molipdat 2,5% + 1ml axit ascorbic 1% ( 1g/100ml)
- Định mức lên ½ bình
- Đun đến sủi bọt và có màu xanh
- Đun xong mới định mức để nguội đem đo quang ở bước sóng 829 nm.

**Bảng 2: Các điểm tương ứng với các nồng độ (lập đường chuẩn) của  $PO_4^{3-}$**

|                                 |   |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nồng độ $PO_4^{3-}$<br>(mgP/ml) | 0 | 0.01  | 0.02  | 0.025 | 0.03  | 0.04  | 0.05  |
| Độ quang<br>Abs                 | 0 | 0.429 | 0.865 | 1.082 | 1.289 | 1.716 | 2.081 |

Phương trình đường chuẩn  $PO_4^{3-}$  :

