



# NGHIÊN CỨU THU HỒI NITƠ VÀ PHOTPHO TỪ NƯỚC THẢI CHẾ BIẾN THỦY SẢN BẰNG CÔNG NGHỆ KẾT TỦA STRUVITE

CAO LÊ ĐÌNH CHIẾN<sup>1</sup>, NGÔ THỤY PHƯƠNG HIẾU<sup>2</sup>, VÕ CHÍ CÔNG<sup>2</sup>,  
NGUYỄN VĂN PHƯỚC<sup>2</sup>, ĐOÀN THỊ MỸ DUNG<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Viện Môi trường và Tài nguyên, Đại học Quốc gia TP. Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Hội Nước và Môi trường TP. Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Trường Đại học Phú Yên

## Tóm tắt:

Thu hồi nitơ (N), photpho (P) và tận dụng đúng cách các nguyên tố có trong nước thải thủy sản, nước ót (dung dịch còn lại từ quá trình sản xuất muối từ nước biển), xương cá, sẽ trở thành nguồn nguyên liệu có ích để sản xuất struvite phục vụ nông nghiệp, mang lại lợi ích cả về kinh tế và môi trường. Nghiên cứu sử dụng phương pháp phân tích, nghiên cứu thực nghiệm để khảo sát khả năng thu hồi photphat ( $PO_4^{3-}$ ) từ tro xương cá và ảnh hưởng của các thông số pH, tỷ lệ mol  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ , thời gian phản ứng đến hiệu suất thu hồi  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  từ nước thải surimi; so sánh hiệu suất thu hồi  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  và hiệu quả kinh tế khi sử dụng nước ót và tro xương cá thay thế các hợp chất  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  công nghiệp; từ đó, đề xuất mô hình xử lý nước thải thủy sản mang lại hiệu quả cao về mặt kỹ thuật và tiết kiệm chi phí vận hành. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc sử dụng  $Mg^{2+}$  từ nước ót và  $PO_4^{3-}$  từ xương cá cho hiệu suất thu hồi  $NH_4^+$  đạt 82,9% và  $PO_4^{3-}$  đạt 90,7% ở điều kiện pH = 9,1; tỷ lệ mol  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  là 1,4:1:1, thời gian phản ứng 90 phút đạt hiệu quả kinh tế tốt nhất. Từ kết quả nghiên cứu, nhóm nghiên cứu đề xuất bổ sung công đoạn kết tủa struvite sau quá trình xử lý kỵ khí trong quy trình xử lý nước thải chế biến thủy sản nhằm giảm tải N cho quy trình xử lý hiện hữu.

Từ khóa: Struvite, nước thải chế biến thủy sản, nước ót, xương cá.

Ngày nhận bài: 16/5/2024; Ngày sửa chữa: 24/6/2024; Ngày duyệt đăng: 20/7/2024.

## Research on nitrogen and phosphorus recovery from seafood processing wastewater by struvite precipitation technology

### Abstract:

Recovering nitrogen (N), phosphorus (P) and properly utilizing elements in seafood processing wastewater, sea water bitterns (remaining solution from the process of producing salt from sea water), fish bones, will become useful raw material source to produce struvite for agriculture, bringing both economic and environmental benefits. The study used analytical and experimental methods to investigate the ability to recover phosphate ( $PO_4^{3-}$ ) from fish bone ash and the effects of pH parameters,  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$  molar ratio, reaction time to recovery efficiency of  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  from surimi wastewater; compare the recovery efficiency of  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$  and economic efficiency as using sea water bitterns and fish bone ash to replace industrial  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  compounds; From there, the study proposes a model for seafood processing wastewater treatment that brings high technical efficiency and saves operating costs. Research results show that using  $Mg^{2+}$  from sea water bitterns and  $PO_4^{3-}$  from fish bones gives recovery efficiency of  $NH_4^+$  reaching 82.9% and  $PO_4^{3-}$  reaching 90.7% at pH = 9.1;  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ , molar ratio is 1.4:1:1, reaction time 90 minutes; and achieve the best economic efficiency. From the research results, the research team proposed adding a struvite precipitation step after anaerobic treatment in the seafood processing wastewater treatment process to reduce the N load for the existing treatment process.

Key words: Struvite, seafood processing wastewater, sea water bitterns, fish bones.

JEL Classifications: Q53, N52, N53.

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Nước thải chế biến thủy sản phát sinh từ công đoạn rửa sạch và sơ chế nguyên liệu, chứa nhiều chất hữu cơ, chất dinh dưỡng, chất rắn lơ lửng, các ion  $NH_4^+$  và  $PO_4^{3-}$ , nếu xả ra môi trường sẽ là tác nhân gây hại đối với hệ sinh thái thủy sinh, gây ô nhiễm nguồn nước và ảnh hưởng đến sức khỏe con người (Nguyễn Quang

Long et al., 2021). Thông thường, để chế biến 1 tấn cá cần khoảng 20m<sup>3</sup> nước, vì vậy, trong nước thải chứa một lượng lớn máu cá và dịch chất từ các bộ phận của cá, dẫn đến hàm lượng chất hữu cơ hòa tan và lơ lửng cao, nồng độ tổng Nitơ trong nước thải từ 120÷700 mg/L (Cowi Consulting and A.S.Planners, 2000). Ngoài ra, trong quá trình chế biến thủy sản, phế phẩm xương cá chứa hàm

lượng cao  $\text{PO}_4^{3-}$  và nước ót từ các ruộng muối chứa hàm lượng cao  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  (Tập chí Công Thương điện tử, 2004). Do vậy, nếu được thu hồi và tận dụng đúng cách các nguyên tố có trong nước thải thủy sản, nước ót, xương cá, thì chúng sẽ trở thành nguồn nguyên liệu có ích để sản xuất struvite phục vụ nông nghiệp, vừa mang lại lợi ích cả về kinh tế và môi trường, phù hợp với tiêu chí giảm thiểu khai thác tài nguyên thiên nhiên, hạn chế chất thải phát sinh và giảm thiểu tác động xấu đến môi trường (Luật BVMT, 2020).

Struvite ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) được biết đến là một dạng phân bón chậm tan cung cấp đồng thời nguyên tố đa lượng (N, P) và nguyên tố trung lượng (Mg) phù hợp cho nhiều loại cây trồng nên được sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất các loại phân bón hỗn hợp hoặc phức hợp khác (Salleh et al, 2016).

Các công trình nghiên cứu đã công bố cho thấy việc kết hợp tro xương động vật và nước ót đem lại hiệu quả cao trong việc khử N trong nước thải tạo kết tủa struvite; Siciliano và cộng sự (2016) sử dụng nước ót và bột xương (từ quá trình xử lý nhiệt thịt thải bỏ) đã loại bỏ hơn 98%  $\text{NH}_4^+$  trong nước rỉ rác bãi chôn lấp, thu hồi khoảng 99% P, 95% Mg và tạo kết tủa struvite (Siciliano, Alessio, 2016). Jeong và cộng sự (2016) đã nghiên cứu xử lý nước thải chế biến tôm bằng quá trình kết tủa struvite, với hiệu quả xử lý  $\text{NH}_4^+$  đạt 93,1% và  $\text{PO}_4^{3-}$  đạt 99,9% (Jeong, Byung Gon, 2016). Tại Việt Nam, Nguyễn Thị Huyền (2019) đã khảo sát khả năng tạo kết tủa struvite từ nước thải chăn nuôi và nước ót; nghiên cứu đã loại bỏ  $\text{NH}_4^+$  trên 97% và P trên 85% ở điều kiện pH = 9, tỷ lệ  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$  (Nguyễn Thị Huyền, 2012); Lê Văn Dũng (2016) đã nghiên cứu thu hồi  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  từ nước thải biogas bằng phương pháp kết tủa struvite kết hợp sử dụng nước ót, với hiệu suất thu hồi  $\text{NH}_4^+$  đạt 78,3% và  $\text{PO}_4^{3-}$  đạt 98,22% ở pH = 10, thời gian phản ứng 20 phút và tỷ lệ  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1,2:1$  (Lê Văn Dũng và cộng sự, 2016).

Như vậy, việc kết tủa struvite từ nước thải có chứa  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  được xem là phương pháp xử lý thân thiện với môi trường, giúp loại bỏ N, P từ nước thải và thu sản phẩm có giá trị phục vụ nông nghiệp. Đồng thời, việc sử dụng nước ót và bột tro xương để bổ sung  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  trong công nghệ xử lý còn góp phần mang lại hiệu quả kinh tế. Do đó, nghiên cứu này thực hiện khảo sát thu hồi  $\text{PO}_4^{3-}$  từ tro xương cá và ảnh hưởng của các thông số pH, tỷ lệ mol  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ , thời gian phản ứng đến hiệu suất thu hồi  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  từ nước thải surimi; so sánh hiệu suất thu hồi  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  và hiệu quả kinh tế khi sử dụng nước ót và tro xương cá thay thế các hợp chất  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  công nghiệp; từ đó, đề xuất mô hình xử lý nước thải thủy sản mang lại hiệu quả cao về mặt kỹ thuật và tiết kiệm chi phí vận hành.

## 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Đối tượng nghiên cứu: Nước thải chế biến thủy sản sau bể kỵ khí và keo tụ loại bỏ SS; hóa chất sử dụng gồm  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl, NaOH 10%;  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{HClO}_4$  70%, nước ót ( $\text{Mg}^{2+} = 42\text{g/lít}$ ). Thời gian lấy mẫu nước thải, nước ót, xương cá vào tháng 5/2023, mẫu được bảo quản trong quá trình nghiên cứu theo TCVN 6663-3:2016. (Nước ót trong thực nghiệm được lấy từ Nhà máy sản xuất muối ở huyện Sa Huỳnh tỉnh Quảng Ngãi; nước thải và xương cá từ Nhà máy chế biến thủy sản, sản xuất surimi).

Phương pháp phân tích: Đối với mẫu nước thải, đo đặc pH theo TCVN 6492:2011; phân tích  $\text{BOD}_5$  theo TCVN 6001-1:2021, COD theo SMEWW 5220C:2017,  $\text{NH}_4^+$  theo SMEWW 4500-NH<sub>3</sub>.B&F:2017,  $\text{PO}_4^{3-}$  theo SMEWW 4500-P.D:2017. Đối với mẫu nước ót, phân tích  $\text{Mg}^{2+}$  theo SMEWW 2340C:2023. Mẫu tro xương cá, phân tích  $\text{PO}_4^{3-}$  theo TCVN 8940:2011.

Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm: Trong nghiên cứu thu hồi struvite, các thông số pH (X1), tỉ lệ mol  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  (X2), thời gian phản ứng (X3) là các biến độc lập; nghiên cứu sử dụng phần mềm Modde 5.0 để thiết kế số lượng thí nghiệm tối ưu; khảo sát 3 biến độc lập và 2 hàm mục tiêu là hiệu suất thu hồi  $\text{NH}_4^+$  (Y1) và  $\text{PO}_4^{3-}$  (Y2). Khoảng giá trị các thông số khảo sát gồm pH (X1) từ 8,5÷9,5; tỷ lệ mol  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  (X2) từ (1:1:1)÷(1,4:1:1), thời gian phản ứng (X3) từ 30÷90 phút. Trong khảo sát chiết  $\text{PO}_4^{3-}$  từ xương cá, thực hiện nung xương cá ở 600°C, phá mẫu bằng dung dịch axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  từ 1M÷3M, tỷ lệ khối lượng  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /tro từ 1,0÷1,4.

### Mô tả thí nghiệm

Đối với thí nghiệm kết tủa struvite: thí nghiệm được thực hiện trên mô hình Jarrest với 250ml nước thải, bổ sung  $\text{H}_3\text{PO}_4$ /dịch tro xương cá để đảm bảo tỷ lệ mol  $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  là 1:1 (Nguyễn Quang Long và cộng sự, 2021). Tiếp theo, thêm hợp chất  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{MgCl}_2/\text{MgCO}_3$ /nước ót) vào cốc theo các tỉ lệ đã thiết kế cho thí nghiệm; pH nước thải được kiểm soát bằng NaOH 10%. Dung dịch được khuấy ở tốc độ 120 vòng/phút ở 15 phút đầu tiên, sau đó giảm tốc về 50 vòng/phút cho đến khi kết thúc phản ứng. Sau đó, để lắng dung dịch 10 phút, rồi thu lấy phần nước trong đem phân tích hàm lượng  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  và tính hiệu suất thu hồi.

Đối với thí nghiệm chiết  $\text{PO}_4^{3-}$ , xương cá thối lác được xử lý sơ bộ để loại tạp chất hữu cơ bám trên xương, sau đó nung ở 600°C trong 1 giờ, rồi ngâm trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; tiếp theo, lọc tách cặn, lấy phần nước để phân tích hàm lượng  $\text{PO}_4^{3-}$ . Mẫu tro xương được bảo quản trong ở nhiệt độ phòng thí nghiệm

Toàn bộ thí nghiệm được thực hiện phân tích mẫu tại Phòng thí nghiệm của Trung tâm Phân tích và Phát triển khoa học công nghệ (CADST), mã số VIMCERT 283, tại số 52, đường số 6, KDC Khang An, P. Phú Hữu, TP. Thủ Đức, TP. Hồ Chí Minh.



### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Thành phần nước thải sau kỵ khí và keo tụ

Thực hiện phân tích 3 mẫu nước thải và lấy giá trị trung bình để xác định thông số đầu vào cho thí nghiệm.

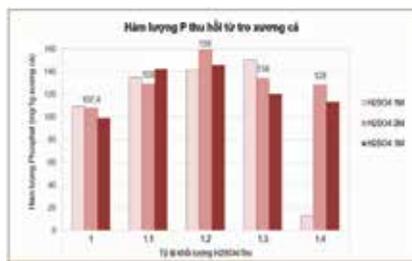
**Bảng 1. Thành phần nước thải sau kỵ khí và keo tụ sử dụng cho nghiên cứu**

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả
1	BOD <sub>5</sub>	mg/L	67 ± 3
2	COD	mg/L	118 4
3	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/L	82 ± 2
4	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg/L	± 2

(Nguồn: Nhóm tác giả phân tích tại Phòng thí nghiệm của CADST)

#### 3.2. Thành phần PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> trong tro xương cá

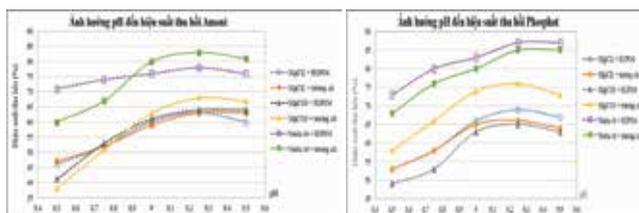
Kết quả khảo sát quá trình ngâm chiết tro xương cá từ 15 thí nghiệm với 3 nồng độ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M, 2M, 3M; tỷ lệ khối lượng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/tro từ 1,0÷1,4 cho thấy, với tỷ lệ ngâm chiết H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M/tro = 1,2 cho hiệu quả thu hồi PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> cao nhất với 159mg/1g tro xương cá; đạt 96% so với phương pháp mẫu theo TCVN 8940:2011.



▲ Hình 1. Hàm lượng PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> thu hồi từ tro xương cá (Nguồn: Nhóm tác giả phân tích tại Phòng thí nghiệm của CADST)

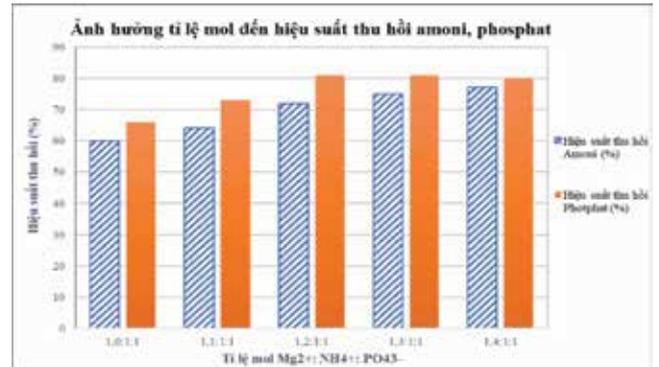
#### 3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành struvite

Kết quả nghiên cứu cho thấy, ở điều kiện tỷ lệ mol Mg:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 1:1:1; thời gian phản ứng 30 phút, pH dung dịch tăng từ 8,5 - 9,25 thì hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tăng từ 38% lên 83% và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> từ 49% lên 87%. Trong đó, hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> từ việc sử dụng nước ót kết hợp xương cá đạt hiệu quả cao nhất khi pH > 9. Điều này cho thấy pH dung dịch là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; khi tăng pH, sẽ làm tăng độ bão hòa dung dịch góp phần hình thành và phát triển mầm tinh thể struvite. Tuy nhiên, ở pH > 9,5, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sẽ chuyển thành NH<sub>3</sub> và làm giảm khả năng kết tinh của tinh thể.



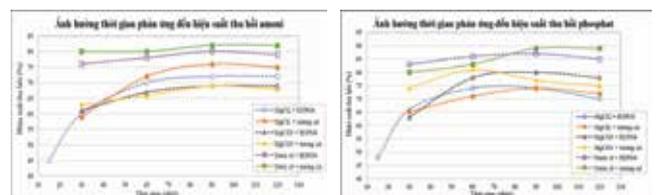
▲ Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. (Nguồn: Nhóm tác giả phân tích tại Phòng thí nghiệm của CADST)

Thực hiện thí nghiệm ở pH = 9, thời gian 30 phút, tỉ lệ Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> thay đổi từ (1:1:1)÷(1,4:1:1), bổ sung MgCl<sub>2</sub> và H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Kết quả cho thấy, hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> tạo struvite thay đổi không đáng kể khi tăng hàm lượng Mg<sup>2+</sup>; cụ thể, hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> đạt 60÷77%, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> đạt 66÷81%.



▲ Hình 3. Ảnh hưởng tỉ lệ Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> đến hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Nguồn: Nhóm tác giả phân tích tại Phòng thí nghiệm của CADST)

Khảo sát sự hình thành kết tủa struvite theo thời gian từ 15÷120 phút, ở pH = 9, tỷ lệ Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 1:1:1. Kết quả cho thấy, hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> tăng theo thời gian (từ 15÷90 phút); đạt giá trị lần lượt là 69÷82% và 74÷89%. Trong đó, hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> từ hệ bổ sung nước ót và xương cá đạt hiệu quả cao nhất ở thời điểm 90 phút.



▲ Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Nguồn: Nhóm tác giả phân tích tại Phòng thí nghiệm của CADST)

#### 3.4. Tối ưu hóa các yếu tố khảo sát của mô hình thí nghiệm

Từ các chuỗi thí nghiệm ở pH = 8,5÷9,5 (biến X1); thời gian phản ứng 15÷120 phút (biến X2), tỉ lệ Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> = 1:1:1÷1,4:1:1 (biến X3), nghiên cứu sử dụng phần mềm Modde 5.0 để quy hoạch thực nghiệm và xác định điều kiện tối ưu thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (Y1) và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Y2) của mô hình thí nghiệm.

Kết quả phân tích ANOVA về sự phù hợp và có ý nghĩa của mô hình trong thí nghiệm thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> tối ưu cho biết sự tương thích của mô hình với thực nghiệm qua giá trị F (FMode > FLack of fit) và mô hình hoàn toàn có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy trên 99% (p < 0,0001). Đồng thời, sự phù hợp của mô hình với thực nghiệm thể hiện qua hệ số R<sup>2</sup> > 0,9 trong phương trình hồi quy tuyến tính Y1, Y2.

**Bảng 2. Kết quả phân tích ANOVA về quá trình kết tủa struvite tối ưu**

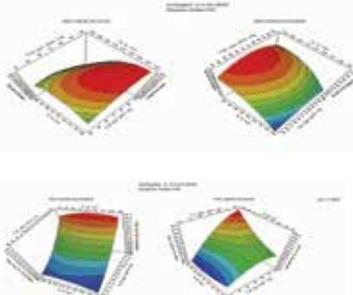
STT	Yếu tố	Mô hình thí nghiệm (Model)		Không tương thích (Lack of fit)		Phương trình hồi quy tuyến tính (Y)	Hệ số tương quan R <sup>2</sup>
		Giá trị F	Giá trị p	Giá trị F	Giá trị p		
1	<b>Thí nghiệm 1: Tối ưu hóa mô hình thu hồi struvite trong nước thải chế biến thủy sản sử dụng hệ bổ sung MgCl<sub>2</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>						
	Thu hồi Amoni	22,6	0,000	7,04	0,069	Y1=68,27+8,28X1+4,64X2+3,24X3	0,96
	Thu hồi Phosphat	49,4	0,000	1,00	0,534	Y2=76,6+8,61X1+5,27X2+4,27X3-2,631X2+2,45X1X3	0,98
2	<b>Thí nghiệm 2: Tối ưu hóa mô hình thu hồi struvite trong nước thải chế biến thủy sản sử dụng hệ bổ sung MgCl<sub>2</sub> + xương cá</b>						
	Thu hồi Amoni	31,7	0,000	4,36	0,128	Y1=71,91+10,47X1+6,32X2+3,22X3-3,31X2X3	0,97
	Thu hồi Phosphat	26,2	0,000	2,80	0,213	Y2=74,82+7,8X1+3,58X2+6,78X3-5,95X3 <sup>2</sup>	0,97
3	<b>Thí nghiệm 3: Tối ưu hóa mô hình thu hồi struvite trong nước thải chế biến thủy sản sử dụng hệ bổ sung MgCO<sub>3</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>						
	Thu hồi Amoni	71,2	0,000	3,48	0,166	Y1=74,82+9,15X1+5,34X2+7,7X3-4,83X1 <sup>2</sup> -4,16X3 <sup>2</sup> -1,92X1X3+2,03X2X3	0,98
	Thu hồi Phosphat	14,52	0,000	3,56	0,162	Y2=79,52+6,15X1+4,82X2+4,24X3-3X3	0,93
4	<b>Thí nghiệm 4: Tối ưu hóa mô hình thu hồi struvite trong nước thải chế biến thủy sản sử dụng hệ bổ sung MgCO<sub>3</sub> + xương cá</b>						
	Thu hồi Amoni	33,8	0,000	4,09	0,137	Y1=76,21+10,7X1+5,17X2+8,4X3-3,08X1X2	0,96
	Thu hồi Phosphat	27,0	0,000	2,33	0,263	Y2=81,52+8,97X1+2,14X2+2,14X3	0,95
5	<b>Thí nghiệm 5: Tối ưu hóa mô hình thu hồi struvite trong nước thải chế biến thủy sản sử dụng hệ bổ sung Nước ót + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>						
	Thu hồi Amoni	31,24	0,000	0,93	0,547	Y1=76,15+4,5X1+3,38X2+3,52X3-2,52X1 <sup>2</sup> +1,1X1X3	0,97
	Thu hồi Phosphat	24,05	0,000	0,79	0,6	Y2=85,24+6,36X1+2,33X2-3,12X3 <sup>2</sup>	0,96
6	<b>Thí nghiệm 6: Tối ưu hóa mô hình thu hồi struvite trong nước thải chế biến thủy sản sử dụng hệ bổ sung Nước ót + xương cá</b>						
	Thu hồi Amoni	27,08	0,000	1,83	0,334	Y1=77,99+7,01X1+7,01X2-3,33X1 <sup>2</sup> -2,36X1X2	0,96
	Thu hồi Phosphat	24,12	0,000	7,50	0,063	Y2=83,58+6,13X1+2,48X2+1,91X3	0,96

(Nguồn: Nhóm tác giả sử dụng phần mềm Modde 5.0 để thực hiện)

Hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> từ 6 thí nghiệm trong điều kiện tối ưu được nêu chi tiết tại Bảng 3. Ngoài ra, mối tương quan giữa hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> với các yếu tố pH, tỷ lệ Mg<sup>2+</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, thời gian phản ứng được minh họa bằng các đồ thị bề mặt đáp ứng tại Hình 5 và Hình 6.

**Bảng 3. Hiệu suất thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> từ 6 thí nghiệm trong điều kiện tối ưu**

STT	Yếu tố	Thí nghiệm 1	Thí nghiệm 2	Thí nghiệm 3	Thí nghiệm 4	Thí nghiệm 5	Thí nghiệm 6
1	Hợp chất Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	MgCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	Nước ót	Nước ót
2	Hợp chất PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Xương cá	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Xương cá	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Xương cá
3	pH	9,25	9,25	9,1	9,25	9,2	9,1
4	Tỷ lệ Mg <sup>2+</sup> :NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> :PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	1,4:1:1	1,3:1:1	1,4:1:1	1,4:1:1	1,2:1:1	1,4:1:1
5	Thời gian (phút)	72 phút	60 phút	84 phút	90 phút	90 phút	90 phút
6	Hiệu suất thu hồi NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	77,6	79,1	85,3	87,0	81,5	82,9
7	Hiệu suất thu hồi PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (%)	88,6	84,5	87,4	92,2	90,8	90,7



▲ Hình 5. Bề mặt đáp ứng của thí nghiệm 1 về thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

▲ Hình 6. Bề mặt đáp ứng của thí nghiệm 6 về thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

**Đánh giá chung:** Qua 6 thí nghiệm bên trên cho thấy, struvite tạo thành từ hệ bổ sung nước ót và xương cá mang lại hiệu quả tương đồng với sản phẩm struvite từ

hệ bổ sung MgCl<sub>2</sub> và H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> về hiệu suất thu hồi, độ tinh khiết và sự phù hợp của mô hình thí nghiệm. Tuy nhiên, trong nước ót vẫn còn 1 phần các ion như Na<sup>+</sup> và K<sup>+</sup> nên có khả năng gây ảnh hưởng đến hiệu quả thu hồi NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và sản phẩm tạo thành có thể có lẫn tạp chất KMgPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O, tuy nhiên, chúng không gây hại cho cây trồng và đều có giá trị làm phân bón.

**Về hiệu quả kinh tế:** Căn cứ trên lượng hóa chất sử dụng để xử lý 1m<sup>3</sup> nước thải chế biến thủy sản thu hồi struvite ở các điều kiện tối ưu, từ đó xác định hiệu quả kinh tế của 6 thí nghiệm.

**Bảng 4. Bảng so sánh chi phí thu sản phẩm struvite từ 1m<sup>3</sup> nước thải**

STT	Yếu tố	Thí nghiệm 1	Thí nghiệm 2	Thí nghiệm 3	Thí nghiệm 4	Thí nghiệm 5	Thí nghiệm 6
		MgCl <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub> , xương cá	MgCO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	MgCO <sub>3</sub> , xương cá	Nước ót, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Nước ót, xương cá
1	Hóa chất sử dụng						
	MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (kg)	2,34	2,17				
	MgCO <sub>3</sub> (kg)			0,96	0,96		
	Nước ót (kg)					5,64	6,58
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (kg)		0,57			0,57	0,57
	HCl (kg)			0,689	0,689		
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (kg)	0,218		0,218		0,218	
	NaOH 10% (kg)	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
	Thành tiền	22.598	18.447	41.977	38.494	13.246	9.763
	Sản phẩm tạo thành						
Struvite (kg)	1,114	1,135	1,224	1,248	1,170	1,190	
Doanh thu (đồng)	14.167	14.441	15.572	15.883	14.879	15.134	
4	Lợi nhuận	-8.431	-4.006	-26.404	-22.611	+1.633	+5.371

▲ Ghi chú: + Nồng độ N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong nước thải sau kỵ khí là 82mg/l, struvite tạo thành khi thu hồi 100% amoni là 1,435 kg/m<sup>3</sup>. Tuy nhiên, giá trị chỉ có tính tham khảo vì nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> trong nước thủy sản cao hơn (đến vài trăm mg/l), hiệu quả kinh tế sẽ cao hơn + Giá struvite công nghiệp: 12.722 đồng/kg (Wuhan Palm-Leaf Biotechnology Co., Ltd.,).

Như vậy, việc sử dụng nước ót và xương cá để tạo kết tủa struvite không chỉ đem lại hiệu quả kinh tế cho doanh nghiệp; mà còn giúp giải quyết lượng phế phẩm trong quy trình chế biến thủy sản và phụ phẩm từ quá trình làm muối. Mặt khác, quá trình kết tủa struvite vừa giúp giảm nồng độ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> và PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> cho nước thải, vừa giúp giảm tải N cho các công trình xử lý tiếp theo và lượng bùn sinh ra.

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố Mg, N, P trong mẫu struvite thí nghiệm so với mẫu struvite chuẩn (Bảng 5).

