

Xác định hiệu quả hấp phụ amoni của vật liệu EBB cải tiến

Hoàng Lương*, Trịnh Văn Tuyên, Nguyễn Tuấn Minh, Tăng Thị Chính,
Đặng Thanh Tú, Nguyễn Thị Diễm, Ngô Đạt Trung

Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 15/10/2018; ngày chuyển phản biện 17/10/2018; ngày nhận phản biện 12/11/2018; ngày chấp nhận đăng 30/11/2018

Tóm tắt:

Nghiên cứu này đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu EBB cải tiến (m-EBB) như pH, liều lượng và thời gian hấp phụ. Vật liệu EBB cải tiến được chế tạo từ sự phối trộn nghiêm ngặt giữa các thành phần vật liệu thân thiện với môi trường, bao gồm than hoạt tính, zeolite, keramzit, cát và xi măng với tỷ lệ tương ứng là 14, 22, 36, 14 và 14%. Kết quả cho thấy, khả năng hấp phụ tối đa NH_4^+ là 18,72 mg/l, hiệu quả hấp phụ tốt nhất tại pH=6 và đạt cân bằng hấp phụ trong khoảng từ 180 đến 240 phút.

Từ khóa: amoni, EBB cải tiến, liều lượng hấp phụ, pH, thời gian hấp phụ.

Chỉ số phân loại: 2.7

Study on the adsorption of ammonium using modified EBB material

Luong Hoang*, Van Tuyen Trinh, Tuan Minh Nguyen,
Thi Chinh Tang, Thanh Tu Dang, Thi Diem Nguyen,
Dat Trung Ngo

*Institute of Environmental Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology*

Received 15 October 2018; accepted 30 November 2018

Abstract:

The objective of this work is to investigate the factors affecting the adsorption capacity of modified Eco-Bio-Block (m-EBB) such as pH, adsorbent dose and retention time. The m-EBB was manufactured from the mixture of various environment-friendly materials including active carbon, zeolite, keramzit, sand and cement with the proportion of 14, 22, 36, 14 and 14%, respectively. The results showed that the maximum adsorption capacity of NH_4^+ was 18.72 mg/l at the appropriate pH of 6, and the adsorption equilibrium ranged from 180 to 240 minutes.

Keywords: adsorbent dose, ammonium, m-EBB, pH, retention time.

Classification number: 2.7

Mở đầu

Amoni không gây độc trực tiếp cho con người, tuy nhiên tác hại là trong quá trình khai thác, sử dụng, nước chứa amoni tiếp xúc với oxy, cùng sự tham gia của các vi khuẩn, sẽ khiến amoni chuyển hóa thành các hợp chất nitrit (NO_2^-) và nitrat (NO_3^-) là những chất độc hại đối với sức khỏe con người [1]. Chính vì vậy, việc loại bỏ amoni trong nước rất quan trọng. Trong các phương pháp xử lý amoni thì hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả và đơn giản nhất đang được áp dụng phổ biến hiện nay.

EBB cải tiến (m-EBB) là vật liệu được nghiên cứu, chế tạo và sản xuất tại Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Đây là vật liệu được tạo ra từ kết quả nghiên cứu của một đề tài được Sở Khoa học và Công nghệ Hà Nội nghiệm thu năm 2016, đưa vào ứng dụng cho nhiều loại hình xử lý nước như nước thải sinh hoạt, nước thải chế biến sản, nước rỉ rác... EBB cải tiến được sản xuất từ các nguyên liệu sẵn có như: than hoạt tính, zeolit, keramzit, cát và xi măng với tỷ lệ tương ứng là 14, 22, 36, 14 và 14% [2].

Trong các nghiên cứu trước đây, Lương và cộng sự [3, 4] đã xác định được hiệu quả xử lý amoni sử dụng vật liệu EBB cải tiến với công nghệ AO đạt 90% đối với nước rỉ rác và 64,28% đối với nước hồ Hà Nội. Vật liệu EBB cải tiến có dung lượng hấp phụ amoni cực đại là 18,72 mg/g, vượt trội so với các vật liệu hấp phụ khác như: than xi 3,1 mg/g [5]; than tổ ong 5,0 mg/g [5]; than hoạt tính biến tính bằng HNO_3 18 mg/g [6]; ống nano đa tường 9,31 mg/g [7]. Tuy nhiên, trong quá trình hấp phụ EBB cải tiến chịu ảnh hưởng

*Tác giả liên hệ: Email: independenthanoivn@yahoo.com

của một số yếu tố chính, nhưng các tác giả vẫn chưa khảo sát để tối ưu hóa hiệu suất xử lý. Vì thế, trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra kết quả đánh giá ảnh hưởng của pH, liều lượng và thời gian tiếp xúc đến hiệu quả hấp phụ NH_4^+ của EBB cải tiến nhằm tối ưu hóa hiệu quả ứng dụng kết quả nêu trên trong thực tiễn sản xuất và đời sống.

Thực nghiệm

Hóa chất và dụng cụ

Hóa chất:

- Dung dịch NH_4Cl ở các nồng độ 10, 16, 20, 25, 30, 45, 50 và 60 mg/l.

- Vật liệu EBB: 50 g/viên.

- Dung dịch HCl 0,1M.

- Dung dịch NaOH 0,1M.

Dụng cụ thí nghiệm:

- Bình thủy tinh 2 l.

- Giấy lọc Advantec, Nhật Bản (lỗ rỗng 15 μm).

- Máy khuấy từ ARE (hãng Velp - Ý).

Thực nghiệm

Dung dịch NH_4Cl được chuẩn bị trong nước cất bão hòa khí Ar. Vật liệu EBB cải tiến trước khi hấp phụ amoni được xử lý bề mặt trong bể siêu âm khoảng 15 phút. Quá trình hấp phụ được thực hiện với các nồng độ dung dịch ban đầu, pH và lượng chất hấp phụ xác định, tùy theo thí nghiệm sẽ sử dụng dung dịch NaOH 0,1M và HCl 0,1M để điều chỉnh pH. Các mẫu được lắc trên máy lắc rung tốc độ 120 vòng/phút. Sau đó ly tâm để lấy dung dịch và phân tích lượng amoni còn lại. Để nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni của vật liệu, ta thực hiện dãy thí nghiệm sau:

Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu: chuẩn bị 9 mẫu dung dịch có nồng độ NH_4Cl 30 mg/l, lượng hấp phụ 150 g/l. Giá trị pH của các mẫu thí nghiệm được chỉnh lần lượt là 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10.

Động học hấp phụ amoni và ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu quả hấp phụ của vật liệu: dung dịch NH_4Cl có nồng độ ban đầu 10, 30, 45 mg/l, hàm lượng pha rắn 150 g/l, duy trì pH=6. Thời gian lấy mẫu lần lượt là: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 360, 480 và 720 phút.

Động học hấp phụ: để nghiên cứu động học hấp phụ của ion NH_4^+ trên vật liệu EBB cải tiến, hai mô hình động học được khảo sát:

Mô hình động học biểu kiến bậc nhất:

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (1)$$

Mô hình động học biểu kiến bậc hai:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 \cdot qe^2} + \frac{t}{qe} \quad (2)$$

Trong đó, q_e (mg/g) là lượng NH_4^+ bị hấp phụ tại trạng thái cân bằng; qt (mg/g) là lượng NH_4^+ bị hấp phụ tại thời điểm t (phút); K_1 (1/phút) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc nhất; K_2 (mg/g. phút^{1/2}) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc hai.

Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ: dung dịch NH_4Cl có nồng độ ban đầu là 30 mg/l, lượng chất hấp phụ được sử dụng lần lượt là 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 và 500 g/l, tại pH=6. Thời gian lấy mẫu là sau 240 phút tiếp xúc.

Đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu: tiến hành thí nghiệm với điều kiện hàm lượng pha rắn là 150 g/l, nồng độ NH_4Cl ban đầu lần lượt là 10, 16, 20, 25, 30, 45, 50 và 60 mg/l; pH được kiểm soát tại giá trị bằng 6; thời gian tiếp xúc là 240 phút.

Hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được xác định theo công thức:

$$q = q_{\max} \frac{b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f} \quad (3)$$

Trong đó, q là dung lượng hấp phụ tại thời điểm đạt cân bằng (mg/g); q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); C_f là nồng độ lúc cân bằng (mg/l); b là hằng số đặc trưng cho tương tác của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Phương trình này có thể chuyển thành dạng:

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_f + \frac{1}{b \cdot q_{\max}} \quad (4)$$

Đây là phương trình đường thẳng biểu thị sự phụ thuộc tuyến tính của C_f/q vào C_f .

Xác định hàm lượng amoni: nồng độ amoni trong nước được xác định bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler. Trong môi trường kiềm NH_4^+ tác dụng với thuốc thử Nessler tạo thành phức có màu từ vàng đến nâu, phụ thuộc vào nồng độ amoni trong dung dịch.

Yếu tố cản trở: sắt gây cản trở việc xác định màu được loại bỏ bằng muối xenhet complexon (III). Các hợp chất hữu cơ, ancol, andehyt, amin béo và thơm, cloramin xảy ra phản ứng với thuốc thử Nessler, nên khi có mặt chúng trong nước phải chưng cất để tách amoni trước khi xác định. Trong trường hợp nước đục phải xử lý bằng dung dịch kềm sunfat 25%.

Cách xác định: lấy 5 ml mẫu, thêm tương ứng 0,2 ml muối xenhet và 0,5 ml dung dịch Nessler. Để yên trong 10

phút, sau đó tiến hành đo hấp phụ quang ở bước sóng 420 nm. Hiệu quả loại bỏ amoni được xác định theo công thức:

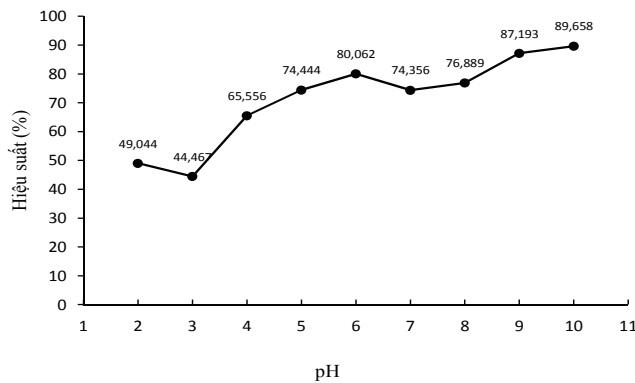
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

Trong đó, R là hiệu quả loại bỏ (%); C_0 là nồng độ chất bị hấp phụ ban đầu (mg/l); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm lấy mẫu (mg/l).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ amoni của vật liệu

Kết quả thực nghiệm hấp phụ NH_4^+ bằng vật liệu EBB cải tiến tại các pH khác nhau được thể hiện trên hình 1.

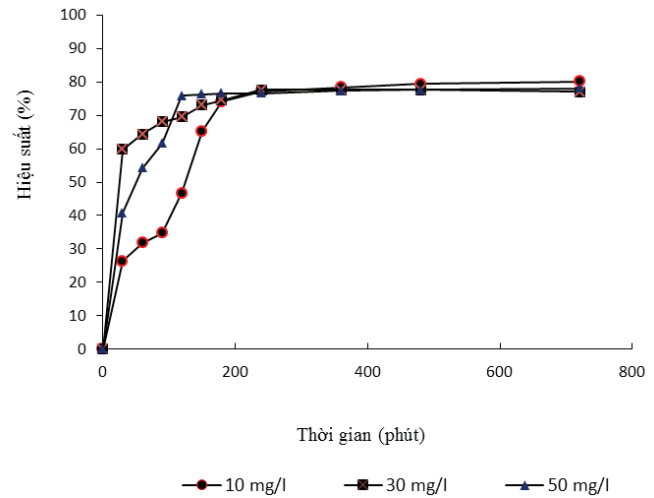


Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả loại bỏ amoni (nồng độ NH_4^+ ban đầu 30 mg/l, lượng chất hấp phụ 150 g/l, thời gian tiếp xúc 240 phút).

Kết quả thể hiện trên đồ thị cho thấy, hiệu quả hấp phụ amoni trên vật liệu phụ thuộc nhiều vào giá trị pH. Điều này là do pH dung dịch xác định thành phần hóa học, cũng như các dạng tồn tại của ion NH_4^+ ; đồng thời pH còn ảnh hưởng đến diện tích bề mặt của chất hấp phụ. Các kết quả thu được cho thấy, việc loại bỏ NH_4^+ được chia làm 3 giai đoạn. Giai đoạn 1, khả năng hấp phụ từ 49,044% tại pH=2 tăng lên 80,062% tại pH=6; giai đoạn 2 khi pH tăng từ 6 đến 7 khả năng hấp phụ amoni giảm (từ 80,062 xuống 74,356%); giai đoạn 3, từ pH 7 trở lên khả năng loại bỏ ion NH_4^+ tăng vọt đạt 89,7% tại pH=10. Hiệu quả loại bỏ tối đa NH_4^+ trong khoảng pH>8 là tốt nhất, điều này được lý giải do cơ chế chuyển dịch từ ion NH_4^+ tạo thành khí NH_3 và bay ra khỏi dung dịch, làm cho hàm lượng ion NH_4^+ giảm xuống rõ rệt. Từ kết quả này, lựa chọn pH 6 là giá trị tối ưu để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

Cân bằng hấp phụ và ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của amoni đến hiệu quả hấp phụ

Sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ theo thời gian của 3 mẫu dung dịch có nồng độ NH_4^+ ban đầu khác nhau được đưa ra trên hình 2.



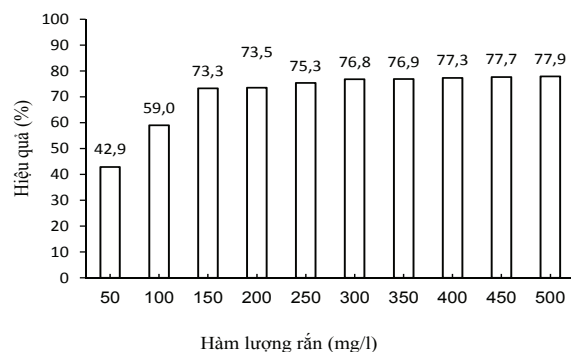
Hình 2. Cân bằng hấp phụ amoni của vật liệu EBB.

Có thể nhận thấy, thời gian đạt cân bằng hấp phụ (tại pH=6 với 150 g/l chất hấp phụ) với cả ba dung dịch tương tự như nhau (trong khoảng 180 đến 240 phút). Khi thời gian tiếp xúc là 2 phút, nồng độ NH_4^+ ban đầu là 10, 30, 50 mg/l, tại pH=6, hiệu quả loại bỏ NH_4^+ đạt tương ứng là 77,25, 77,63 và 76,67%.

Thời gian đạt cân bằng ngắn là rất lợi thế khi ứng dụng vào thực tế, vì sẽ giảm thời gian tiếp xúc, dẫn đến giảm giá thành đầu tư cho công trình xử lý. Trong thời gian 30 phút đầu, thí nghiệm thực hiện ở nồng độ 30 mg/l đạt hiệu quả lớn nhất, với 59,83% NH_4^+ được hấp phụ.

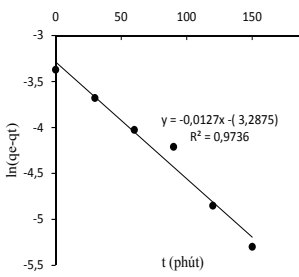
Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Hình 3 là kết quả hấp phụ với dung dịch NH_4^+ có nồng độ ban đầu 30 mg/l, hàm lượng pha rắn lần lượt là 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 và 500 g/l, tại pH=6, nồng độ NH_4^+ ban đầu là 30 mg/l. Xem xét các kết quả ta thấy, hiệu quả hấp phụ tăng từ 42,9% đến 77,9% khi hàm lượng chất hấp phụ tăng từ 50 đến 500 g/l. Đặc biệt, với lượng chất hấp phụ 150 g/l, hiệu suất loại bỏ amoni đã đạt 73,3%.

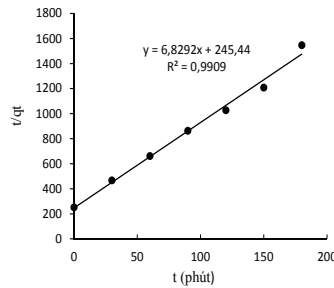


Hình 3. Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu quả loại bỏ amoni, tại pH=6, thời gian tiếp xúc 240 phút.

Động học hấp phụ amoni của vật liệu EBB



Hình 4. Đường biểu diễn động học biểu kiến bậc nhất.



Hình 5. Đường biểu diễn động học biểu kiến bậc hai.

Thông kê hóa các số liệu thực nghiệm với mô hình động học biểu kiến bậc nhất và mô hình động học biểu kiến bậc hai có hệ số tương quan lần lượt là 0,9736 (hình 4) và 0,9909 (hình 5). Có thể khẳng định, số liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình động học bậc 2.

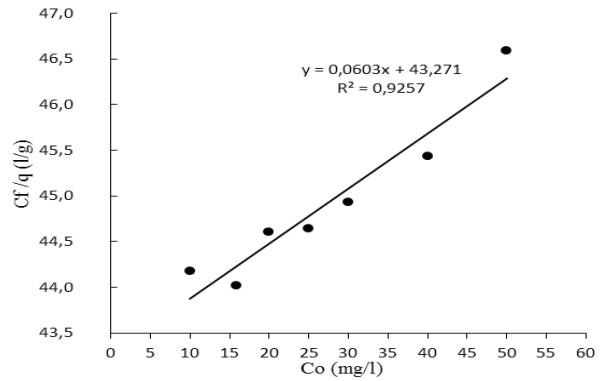
Đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu EBB

Các số liệu thực nghiệm xác định đẳng nhiệt hấp phụ được đưa ra trong bảng 1.

Bảng 1. Số liệu thực nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ amoni của vật liệu.

STT	C _o (mg/l)	NH ₄ ⁺ , nồng độ chất rắn 150 g/l		
		C _f (mg/l)	q (mg/g)	C _f /q (l/g)
1	10,00	2,28	0,052	44,175
2	16,00	3,61	0,082	44,024
3	20,00	4,58	0,103	44,603
4	25,00	5,73	0,128	44,643
5	30,00	6,92	0,154	44,932
6	40,00	9,30	0,205	45,440
7	50,00	11,75	0,255	46,078

Từ các số liệu trong bảng 1 (với lượng chất hấp phụ là 150 g/l, tại pH=6) có thể thấy rằng, phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (phương trình 3) mô tả tương đối chính xác khả năng hấp phụ amoni trên vật liệu EBB cải tiến (hình 6). Điều này thể hiện qua hệ số tương quan R² của phương trình hồi quy, trong khoảng nồng độ NH₄⁺ thấp (nhỏ hơn 50 mg/l) và ở pH=6, amoni được hấp phụ đơn lớp trên bề mặt vật liệu. Từ đường hấp phụ đẳng nhiệt, dung lượng hấp phụ cực đại xác định được là 18,72 mg/g vật liệu.



Hình 6. Đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir NH₄⁺ của vật liệu, tại pH=6.

Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu nêu trên có thể rút ra một số kết luận sau:

- Khả năng hấp phụ NH₄⁺ của vật liệu EBB cải tiến phụ thuộc rất nhiều vào độ pH của dung dịch, hiệu quả hấp phụ tối ưu nhất tại pH=6, khi giảm pH hiệu quả hấp phụ giảm nhanh.
- Vật liệu EBB cải tiến hấp phụ NH₄⁺ với tốc độ rất nhanh và đạt cân bằng hấp phụ trong khoảng 180-240 phút.
- Quá trình hấp phụ NH₄⁺ phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc 2 với hệ số tương quan R²=0,9909.
- Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả tương đối chính xác sự hấp phụ NH₄⁺ trên vật liệu, giá trị dung lượng hấp phụ NH₄⁺ cực đại là 18,72 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phạm Quý Nhân (2008), Báo cáo tổng hợp đề tài “Nguồn gốc và sự phân bố amoni và asenic trong các tầng chứa nước Đồng bằng sông Hồng”, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, Hà Nội.

[2] Nguyễn Tuấn Minh, Hoàng Lương (2016), Nghiên cứu chế tạo vật liệu Eco-Bio-Block (EBB) cải tiến và áp dụng cải thiện chất lượng nước hồ tại Hà Nội, Đề tài khoa học và công nghệ cấp thành phố Hà Nội.

[3] Hoàng Lương, Trinh Van Tuyen, Tang Thi Chinh, Dang Thanh Tu (2016), “Removal of COD and ammonium from landfill leachate by using a modified Eco-Bio-Block material in anoxic - oxic system”, *Journal of Science and Technology*, **52(2A)**, pp.1-5.

[4] Hoàng Lương, Trinh Van Tuyen, Tang Thi Chinh, Dang Thanh Tu, Nguyen Ba Thieu, To Thi Hoang Yen, Nguyen Thi Phuong (2017), “Application of the modified EBB to improve water quality in Hanoi”, *Journal of Science and Technology*, **55(4C)**, pp.186-191.

[5] Z.Y. Zhang, H.Y. Zhang, W. Guo, Y.L. Tian (2013), “Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue”, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**, pp.1309-1318.

[6] G.S. Garrido, C. Aguilar, R. Garcia, R. Arriagada (2003), “A peach stone activated carbon chemically modified to adsorb aqueous ammonia”, *J. Chil. Chem. Soc.*, **48(3)**, pp.1-9.

[7] O. Moradi (2016), “Applicability comparison of different models for ammonium ion adsorption by multi-walled carbon nanotube”, *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, pp.S1170-S1176.