

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ AMONI TRONG NƯỚC THẢI BẰNG QUẶNG
PYROLUSIT TỰ NHIÊN VIỆT NAM**

Đến toàn soạn 10 – 6 – 2015

Nguyễn Thị Huệ, Lê Thị Thảo, Phùng Đức Hòa, Vũ Văn Tú,

Nguyễn Thị Thanh Hải, Nguyễn Thị Hương Giang

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

Nhà A30, số 18-Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

SUMMARY

**STUDY ON AND TREATMENT OF AMMONIUM IN WASTE WATER
BY PYROLUSITE ORE IN VIETNAM**

Pyrolusite ore, from Tuyen Quang province, Vietnam after denaturing, can be used for removing ammonium ion from water environment. The optimum conditions as reaction time, temperature have been studied. The optimal time to achieve the highest performance is 120 minutes and the optimal ore size is from 0.2 mm to 0,5mm. The obtained results obeyed Langmuir and Freundlich adsorption isotherm equation. SEM image showed that the morphology surface of the pyrolusite ore has changed after denatured by heat, acids and bases.

Keyword: pyrolusite ore, adsorption, ammonium

1. MỞ ĐẦU

Quá trình sản xuất công nghiệp đã và đang thải ra môi trường nước lượng lớn amoni, gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến môi trường và sức khỏe con người. Nồng độ amoni phân tích được trong nước thải một số ngành công nghiệp đang vượt quá tiêu chuẩn cho phép của Bộ Y tế. Hiện nay, có nhiều biện pháp xử lý amoni trong nước đã được nghiên cứu, như làm thoáng để khử

NH₃ ở môi trường pH cao (pH>10); trao đổi ion NH₄⁺ và NO₃⁻ bằng các vật liệu cation/anion như klynoptilolyle hay sepiolite; nitrat hóa bằng phương pháp sinh học; nitrat hóa kết hợp với khử nitrat; công nghệ annamox, sharon/annamox,... Tuy nhiên các phương pháp này cho hiệu quả xử lý chưa triệt để, giá thành cao và thường kèm theo sản phẩm phụ.

Nghiên cứu, chế tạo vật liệu (than hoạt tính, zeolit, nanoMnO₂, laterit,...) có dung lượng hấp phụ và độ chọn lọc cao, rẻ tiền, dễ kiếm để loại bỏ amoni trong nước đã và đang được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm. Một trong những vật liệu có chứa thành phần MnO₂ cao là quặng Pyrolusit Tuyên Quang. Quặng pyrolusit trước và sau khi biến tính đều có khả năng loại bỏ amoni trong môi trường nước, nhất là nước thải của quá trình sản xuất hóa chất, phân bón. Trong bài báo này, nhóm tác giả tập trung vào phương pháp biến tính vật liệu trong các điều kiện khác nhau để đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu pyr biến tính.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Sử dụng các dung dịch HClđ, HNO₃, NaOH để biến tính vật liệu là các hóa chất có độ tinh khiết phân tích, được mua từ hãng Merck, Đức.

Quá trình biến tính được tiến hành trên thiết bị lắc tự động, sấy mẫu trong tủ sấy Shelab (Đức) có hệ thống điều khiển nhiệt tự động từ 10°-250°C, ủ mẫu trong lò nung Carbolite (Đức) với nhiệt độ lên tới 1000°C. Nồng độ amoni được xác định bằng phương pháp đo độ hấp phụ ở bước sóng 655nm trên thiết bị UV-Vis (Shimadzu-Nhật Bản). Đặc trưng vật liệu được đánh giá thông qua các dữ liệu ảnh SEM (Hitachi-Nhật Bản) và BET (Tristar 3000).

2.2. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Quặng pyrolusit (viết tắt là pyr) tự nhiên có thành phần chính MnO₂ chiếm 34,5%, nguồn gốc từ Tuyên Quang. Quặng được

nghiên và rây đến kích thước từ 0,2 - 0,5mm. Rửa sạch bằng nước cất, sấy ở nhiệt độ 105°C. Thực hiện quá trình biến tính vật liệu bằng nhiều phương pháp khác nhau như biến tính bằng nhiệt, axit, bazơ,...

2.3. Khảo sát khả năng hấp phụ NH₄⁺ của vật liệu

Chuyển vào bình tam giác 100mL dung dịch NH₄⁺ nồng độ 5mg/L, thêm 1gram quặng pyr. Lắc mẫu trên máy lắc trong khoảng thời gian 120 phút (giá trị này đã được khảo sát sơ bộ) ở tốc độ 150rpm. Sau đó lọc lấy phần dung dịch và xác định nồng độ NH₄⁺. Tải trọng hấp phụ, hiệu suất hấp phụ amoni của vật liệu được tính theo công thức sau:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} (mg / g)$$

$$\%H = \frac{C_o - C_e}{C_o} . 100$$

Trong đó: C_o: nồng độ NH₄⁺ ban đầu; C_e: nồng độ NH₄⁺ đạt giá trị cân bằng; V: thể tích dung dịch NH₄⁺, m: khối lượng vật liệu; q_e: tải trọng hấp phụ; H: hiệu suất hấp phụ.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát điều kiện tối ưu trong quá trình biến tính nhiệt của vật liệu

Cân 1g quặng pyr kích thước từ 0,2 - 0,5mm sau khi làm sạch, sấy khô và nung ở các khoảng nhiệt độ từ 200°C - 1000°C trong thời gian 4 giờ. Sau khi nung, ngâm vật liệu trong 100 mL dung dịch amoni có nồng độ 5mg/L trong thời gian 120 phút. Kết quả thu được trong bảng 1 cho thấy, quặng pyr biến tính ở nhiệt độ 400°C cho hiệu suất xử lý cao nhất, nồng độ NH₄⁺ sau xử lý còn lại là 3,525mg/L.

Bảng 1. Hiệu suất xử lý amoni của quặng biến tính nhiệt

Nhiệt độ (°C)	105	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
NH ₄ ⁺ sau xử lý (mg/L)	4,375	4,335	4,05	3,525	4,55	4,06	4,46	4,875	4,9	4,95

3.2. Khảo sát điều kiện tối ưu trong quá trình biến tính bằng axit

Cân 1 gam quặng đã rửa sạch, đem biến tính với axit HCl và HNO₃ ở các nồng độ 5, 7 và 9%. Các điều kiện khác tương tự như

trên. Kết quả thu được trong bảng 2 cho thấy, hiệu suất xử lý NH₄⁺ của quặng biến tính bằng axit HCl và HNO₃ chênh lệch nhau không nhiều, hiệu suất xử lý cao nhất với quặng biến tính axit nồng độ 7%.

Bảng 2. Hiệu suất xử lý amoni của quặng biến tính axit

Nồng độ axit	HCl 5%	HCl 7%	HCl 9%	HNO ₃ 5%	HNO₃ 7%	HNO ₃ 9%
NH ₄ ⁺ sau xử lý (mg/L)	4,275	3,525	4,125	4,525	3,7	4,025

3.3. Khảo sát điều kiện tối ưu trong quá trình biến tính bằng NaOH

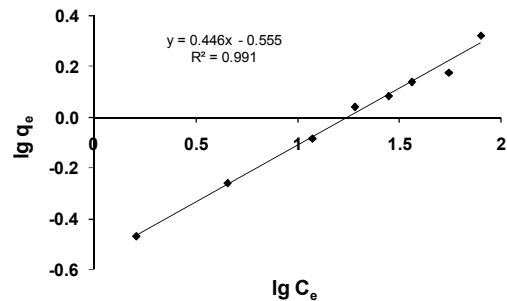
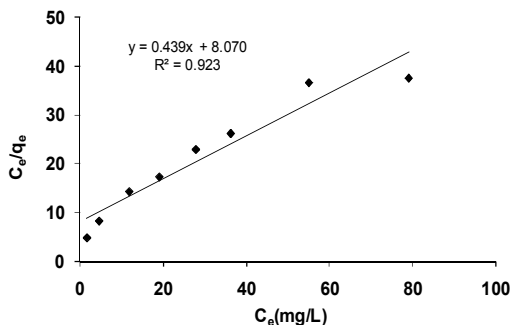
Bảng 3. Hiệu suất xử lý NH₄⁺ của quặng biến tính bazơ

Nồng độ NaOH (N)	0,05N	0,1N	0,5N	NaOH 1N
NH ₄ ⁺ sau xử lý (mg/L)	3,3	2,3	3,775	4,125

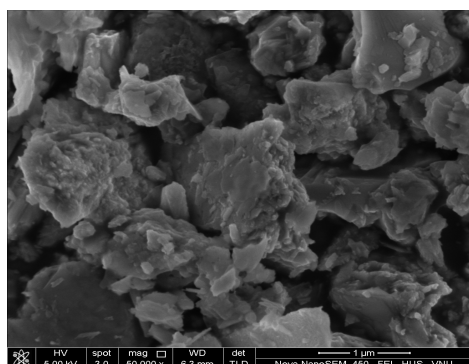
Tiến hành biến tính quặng bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ 0,05N; 0,1N; 0,5N; 1N. Các điều kiện thí nghiệm khác cũng tương tự như trên. Bảng 3 cho thấy, khi biến tính vật liệu trong dung dịch NaOH 0,1N, hiệu suất xử lý đạt cao nhất, nồng độ amoni sau xử lý 2,3mg/L.

Áp dụng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich vào các giá trị nghiên cứu, hình 1-2 mô tả mối quan hệ C_e/q_e và C_e theo hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và mối quan hệ lgq_e và lgC_e theo hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.

3.4. Tính toán dung lượng hấp thụ tối ưu cho xử lý amoni

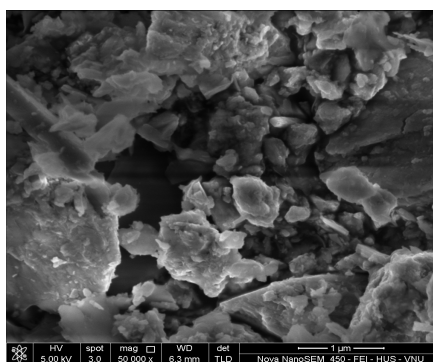


Hình 1. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ C_e/q_e và C_e theo hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

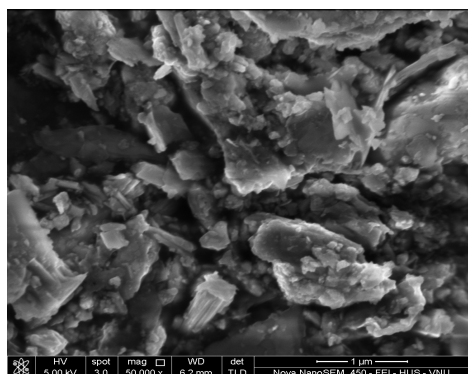


a. Vật liệu tự nhiên

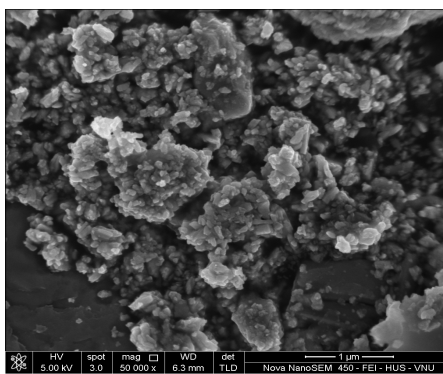
Hình 2. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ $\lg q_e$ và $\lg C_e$ theo hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich.



b. Vật liệu sau rửa và sấy 105°C



c. Vật liệu sau biến tính bazơ



d. Vật liệu sau biến tính axit

Hình 3. Ảnh SEM của vật liệu trước biến tính (3a), sau biến tính nhiệt (3b), sau biến tính bằng bazơ (3c) và axit (3d)

Nghiên cứu sự thay đổi diện tích bề mặt riêng của vật liệu trước và sau quá trình biến tính, kết quả phân tích BET trong bảng 4 cho thấy, diện tích bề mặt riêng của

quặng sau biến tính so với trước biến tính ở kích thước <0,2mm và kích thước từ 0,2-0,5mm thì đều tăng.

Bảng 4. Diện tích bề mặt riêng của quặng trước và sau biến tính

	Kích thước quặng sấy ở 105°C (mm)		Kích thước quặng sau biến tính(mm)		
	<0,2	0,2-0,5	0,2-0,5 (nhiệt)	0,2-0,5 (axit)	0,2-0,5 (bazơ)
BET (m^2/g)	15.644	9.127	17.826	23.674	25.234

4. KẾT LUẬN

Quặng pyrolusit biến tính bằng nhiệt, axit và bazơ có khả năng hấp phụ NH_4^+ trong môi trường nước cao hơn quặng chưa biến

tính. Khả năng hấp phụ amoni của vật liệu phụ thuộc vào các yếu tố như kích thước vật liệu, nhiệt độ biến tính và nồng độ của axit hoặc bazơ sử dụng.

Thời gian đạt cân bằng hấp phụ của pyrolusit và pyrolusit biến tính là 120 phút, tuân theo cả 2 phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich và Langmuir với hệ số tin cậy đạt từ 0,923 - 0,991. Kết quả khảo sát này cho thấy vật liệu hấp phụ sau biến tính bằng bazơ có khả năng hấp phụ NH_4^+ nhưng hiệu quả chưa cao.

LỜI CẢM ƠN: Bài báo này được hoàn thành nhờ hỗ trợ kinh phí từ nguồn đề tài cấp Bộ Công thương. Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Bộ Công thương, Vụ Khoa học và Công nghệ, Ban điều hành đề án đã tạo điều kiện để đề tài được thực hiện.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lương Văn Anh, (2013) Xử lý amoni trong nước ngầm bằng bể lọc sinh học cần được ứng dụng, mở rộng cho hệ thống cấp nước nông thôn, Tạp chí Khoa học Kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường, 43: 43-47.
- [2]. Culp, Russel L.; Wesner, George Mack; and Culp, Gordon L., (1978)

Handbook of Advanced Wastewater Treatment. 2nd Ed. Van Nostrand Reinhold Co., NY.

- [3]. U.S. EPA, Wickramanayake, G.B.; Evers, D.; Kittel, J.A.; Gavaskar, A., (1991) BenchScale Evaluation of Ammonia Removal from Wastewater by Steam Stripping. EPA 600/2-91-046, Washington, D.C.
- [4]. Zhao, B., Jak, E., Hayes, P.C. (2008) "Phase Equilibria in the "MnO"-CaO-SiO₂-Al₂O₃-K₂O Relevant to Manganese Smelting Slags. International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.), 99, 888-899.
- [5]. Ostwald, J., (1988) "Mineralogy of the Groote Eylandt Manganese Oxides", Ore Geology. Reviews, 4,3-45.

TINH DẦU LÁ TRÀU PIPER BETLE L. (tiếp theo tr.90)

14. Huynh ky Tran, Tran Nguyen ngoc Chau, Ha my Thuan, Nguyen khoa Nam, Do viet Ha, Nguyen Xich Lien, Pham thi Anh, Chu Pham Ngoc Son, Enzymatic transformation of 4-allylpyrocatechol diacetate into chavibetol in betel leaf essential oil in the presence of betel leaves (piper betle L.), *The 4th Analytica Viet Nam Conference 2015, Conference Proceeding*, pp. 270-278. April 15-16, Ho Chi Minh City, Viet Nam (2015).
15. Creveling C. R., Dalgard N., Shimizu H., Daly J. (1970), Catechol O-

- methyltransferase-III. m- and p-Methylation of Catecholamines and their Metabolites, *Mol. Pharmacol.*, **6**, 691-696.
16. Creveling C. R., Morris N., Shimizu H., Ong H. H., Daly J. (1972), Catechol O-methyltransferase IV. Factors Affecting m- and p-Methylation of Substituted Catechols, *Mol. Pharmacol.*, **8**, 398-409.
17. Tsao D., Liu S., Dokholyan N. V. (2011), Regioselectivity of catechol O-methyltransferase confers enhancement of catalytic activity, *Chem. Phys. Lett.*, **506**, 135-138.