

TÁCH LOẠI AMONI, Mn(II) TRONG NƯỚC SỬ DỤNG CỘT HẤP PHỤ ĐÁ ONG BIẾN TÍNH BẰNG CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

Đến tòa soạn 8-10-2018

Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Thị Hằng, Phạm Thị Quỳnh, Nghiêm Thị Hương

Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

Ngô Thành Trung

Khoa Cơ bản – Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp Thái Nguyên

SUMMARY

FIXED – BED COLUMN STUDY ON REMOVAL OF AMONIUM, Mn(II) FROM AQUEOUS SOLUTION USING SURFACTANT MODIFIED LATERITE SOIL

This paper focus on adsorptive removal of amonium and Mn(II) from aqueous solution by using surfactant modified laterite soil. The results indicated that the moving adsorption capacity is depended on flow speed and concentration of amonium and Mn(II). Fixed – bed column adsorption capacity for amonium and Mn(II) is 12.99 mg (at flow speed of 2.0 mL/min and concentration of amonium is 40.77 mg/L) and 2.50 mg (at flow speed of 2.0 mL/min and concentration of Mn(II) is 10.12 mg/L), respectively. The solution of 0.02 M HCl and 0.05 M EDTA is the best for eluting amonium and Mn(II) with effective elution is approximately 98%. The coefficient of enrichment is 26 times for amonium and about 22 times for Mn(II). Concentration of amonium and Mn(II) was analyzed by molecular absorption spectrometry.

1. MỞ ĐẦU

Hấp phụ amoni hay các ion kim loại vẫn là hướng nghiên cứu được nhiều nhà khoa học quan tâm [2-6]. Trong bài báo trước, chúng tôi đã nghiên cứu sự hấp phụ amoni và Mn(II) trên đá ong biến tính bằng chất hoạt động bề mặt. Kết quả cho thấy, vật liệu đá ong biến tính bằng chất hoạt động bề mặt có khả năng hấp phụ khá tốt amoni và Mn(II) [2]. Tiếp theo nghiên cứu đó, bài báo này đánh giá khả năng tách loại amoni và Mn(II) của vật liệu theo phương pháp hấp phụ động (dung lượng hấp phụ động, tác nhân giải hấp, khả năng tái sử dụng vật liệu...). Kết quả ứng dụng vật liệu trong việc tách loại amoni và Mn(II) trong một số mẫu nước thực tế cũng được trình bày trong nghiên cứu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

HCl (36 – 38%), H₃PO₄ (> 85%), HNO₃ (65 – 68%), Mn(NO₃)₂ (49 – 51%), AgNO₃ (ống chuẩn 0,1N), (NH₄)₂S₂O₈ (≥ 98%), H₂O₂ (30%), EDTA (99%), (COOH)₂ (99%), NH₄Cl (98%), SDS (CH₃(CH₂)₁₁SO₄Na) trên 95%,...

Các hóa chất đều có độ tinh khiết phân tích.

Đá ong tự nhiên, nước cất 2 lần.

2.2. Thiết bị

- Máy nghiền, máy lọc, tủ sấy, cân điện tử số 4 presicsa XT 120A.

- Máy quang phổ hấp thụ phân tử UV – 1700 PharmaSpec của hãng Shimadzu - Nhật Bản.

- Nồng độ của amoni, Mn(II) trong dung dịch

trước và sau khi hấp phụ trên vật liệu được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử.

2.3. Chế tạo vật liệu

Đá ong tự nhiên được rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính, sau đó sấy khô và được bảo quản trong bình hút ẩm ở nhiệt độ phòng. Quá trình biến tính đá ong bằng chất hoạt động bề mặt được trình bày trong nghiên cứu trước đây của chúng tôi [2].

2.4. Thí nghiệm hấp phụ

Thực hiện các thí nghiệm hấp phụ theo phương pháp động ở nhiệt độ phòng. Dung lượng hấp phụ q_e được tính bằng tổng lượng ion ở đầu vào trừ đi tổng lượng ion đã đi ra khỏi cột hấp phụ ở thời điểm cột hấp phụ đạt cân bằng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát khả năng tách loại amoni, Mn(II) của vật liệu theo phương pháp hấp phụ động

3.1.1. Ảnh hưởng của tốc độ dòng

3.1.1.1. Đối với amoni

Tiến hành cho mỗi 650 mL dung dịch amoni có nồng độ ban đầu $C_0 = 40,77$ mg/L lần lượt đi qua 2 cột hấp phụ (đường kính của cột hấp phụ là 1cm và chiều dài của cột hấp phụ là 25cm) chứa 5,0 g vật liệu với tốc độ dòng tương ứng là 1,0 mL/phút và 2,0 mL/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích 25 mL, xác định lại nồng độ của amoni trong dung dịch đi ra khỏi cột hấp phụ, từ đó tính hàm lượng của amoni thoát ra sau mỗi phân đoạn thể tích và tính được dung lượng hấp phụ amoni của cột.

3.1.1.2. Đối với Mn(II)

Tiến hành tương tự mục III.1.1.1 với nồng độ ban đầu của Mn(II) là 10,12 mg/L. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ amoni, Mn(II)

Tổng hàm lượng ion trong mẫu	Amoni, $C_0 = 40,77$ mg/L		Mn(II), $C_0 = 10,12$ mg/L	
	1,0 mL/phút	2,0 mL/phút	1,0 mL/phút	2,0 mL/phút
	26,50	26,50	6,58	6,58
Tổng hàm lượng ion thoát ra	12,65	13,51	3,79	4,08
Dung lượng hấp phụ trên cột (mg)	13,85	12,99	2,79	2,50

Kết quả nghiên cứu cho thấy, dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) trên cột với tốc độ dòng 1,0 mL/phút lớn hơn so với tốc độ dòng 2,0 mL/phút. Kết quả này là phù hợp với lý thuyết về hấp phụ. Khi tốc độ dòng càng nhỏ thì thời gian tiếp xúc giữa các ion với vật liệu hấp phụ càng tăng, do đó dung lượng hấp phụ càng cao và ngược lại. Do dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu ở tốc độ dòng 1,0 mL/phút lớn hơn không nhiều so với tốc độ dòng 2,0 mL/phút và để giảm thiểu thời gian hấp phụ nên chúng tôi chọn tốc độ dòng 2,0 mL/phút để tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ amoni, Mn(II) tới dung lượng hấp phụ của vật liệu.

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ ion nghiên cứu

3.1.2.1. Đối với amoni

Lần lượt cho 1300 mL dung dịch amoni có nồng độ ban đầu $C_0 = 19,77$ mg/L và 650 mL dung dịch amoni có nồng độ ban đầu 40,77 mg/L qua 2 cột hấp phụ chứa 5,0 g vật liệu với tốc độ dòng 2,0 mL/phút và tiến hành như mục III.1.1.1.

3.1.2.2. Đối với Mn(II)

Lần lượt cho 1300 mL dung dịch Mn(II) có nồng độ ban đầu $C_0 = 5,21$ mg/L và 650 mL dung dịch Mn(II) có nồng độ ban đầu 10,12 mg/L qua 2 cột hấp phụ chứa 5,0 g vật liệu với tốc độ dòng 2,0 mL/phút và tiến hành như mục III.1.1.1. Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ amoni, Mn(II)

Tổng hàm lượng ion trong mẫu	Nồng độ amoni ban đầu (mg/L)		Nồng độ Mn(II) ban đầu (mg/L)	
	19,77	40,77	5,21	10,12
	25,70	26,50	6,77	6,58
Tổng hàm lượng ion thoát ra	13,09	13,51	4,60	4,08
Dung lượng hấp phụ trên cột (mg)	12,61	12,99	2,17	2,50

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ. Khi nồng độ các ion càng cao thì dung lượng hấp phụ các ion càng cao và ngược lại. Dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) trên vật liệu theo phương pháp hấp phụ động nhỏ hơn khá nhiều so với dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) phương pháp hấp phụ tĩnh. Điều này có thể giải thích bởi nhiều nguyên nhân như kích thước hạt vật liệu sử dụng trong phương pháp động (khoảng trên dưới 0,5mm) lớn hơn kích thước hạt vật liệu sử dụng trong phương pháp tĩnh (dưới 0,01mm); tốc độ chạy động... Do trong mẫu thực tế, các ion amoni, Mn(II) có nồng độ tương ứng khoảng 34 mg/L và 10 mg/L nên chúng tôi sử dụng dung dịch amoni, Mn(II) có nồng độ lần lượt là 40,77 mg/L và 10,12 mg/L để tiến hành nghiên cứu giải hấp các ion và đánh giá khả năng tái sử dụng của vật liệu.

3.1.3. Nghiên cứu khả năng giải hấp

3.1.3.1. Nghiên cứu tác nhân và nồng độ dung dịch giải hấp

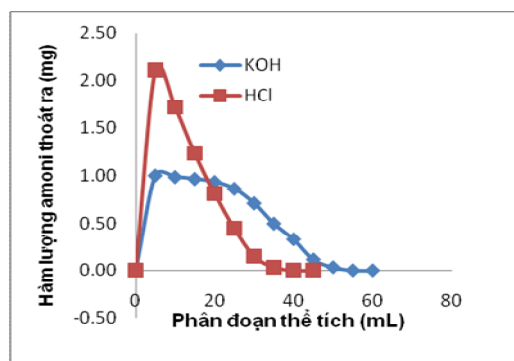
* Đối với amoni

+ Nghiên cứu tác nhân giải hấp

HCl chứa ion H^+ có khả năng trao đổi ion NH_4^+ , còn KOH có khả năng phản ứng với NH_4^+ nên 2 tác nhân này được sử dụng để giải hấp amoni trên cột hấp phụ. Kết quả giải hấp amoni bằng dung dịch HCl 0,02M và KOH 0,02M được trình bày trong bảng 3 và hình 1.

Bảng 3. Ảnh hưởng của tác nhân giải hấp đến hiệu suất giải hấp amoni

Phân đoạn thể tích V (mL)	Hiệu suất giải hấp (%)	
	KOH 0,02M	HCl 0,02M
5	15,56	32,42
10	30,88	58,81
15	45,87	77,75
20	60,38	90,23
25	73,78	97,14
30	84,80	99,47
35	92,53	
40	97,68	
45	99,48	



Hình 1. Giải hấp amoni bằng dung dịch HCl và KOH

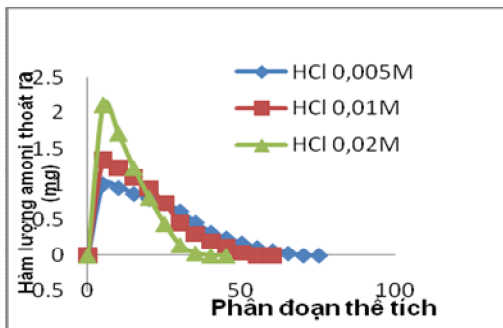
Với kết quả thu được, nhận thấy: dung dịch HCl 0,02M có thể dùng để giải hấp tốt ion amoni hấp phụ trên vật liệu hơn so với dung dịch KOH 0,02M. Cụ thể, chỉ cần 5 phân đoạn với thể tích 25 mL có thể giải hấp gần như hoàn toàn ion amoni (hiệu suất trên 97%) khi sử dụng dung dịch giải hấp là HCl 0,02M, hình ảnh pic giải hấp gọn và cân đối. Khi dùng dung dịch KOH 0,02M, cần 8 phân đoạn với thể tích 40 mL mới giải hấp gần như hoàn toàn ion amoni (hiệu suất trên 97%), hình ảnh pic giải hấp không cân đối. Điều này có thể được giải thích là do khả năng trao đổi ion H^+ với ion NH_4^+ xảy ra nhanh và thuận lợi hơn phản ứng của ion NH_4^+ với KOH để tạo thành NH_3 [1]. Trên cơ sở kết quả này, chúng tôi sử dụng tác nhân giải hấp amoni là HCl và nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch HCl đến khả năng giải hấp amoni của vật liệu.

3.1.3.2. Nghiên cứu nồng độ dung dịch giải hấp

Tiến hành giải hấp ion amoni bằng dung dịch HCl ở các nồng độ 0,005M; 0,01M và 0,02M, chúng tôi thu được các kết quả trong bảng 4 và hình 2.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch HCl đến hiệu suất giải hấp amoni

Phân đoạn thể tích V (mL)	Hiệu suất giải hấp (%)		
	HCl 0,005M	HCl 0,01M	HCl 0,02M
5	15,61	20,85	32,42
10	30,47	39,83	58,81
15	44,02	56,84	77,75
20	56,51	71,40	90,23
25	67,94	82,70	97,14
30	77,65	89,75	99,47
35	84,95	94,44	
40	90,05	97,53	
45	93,93	99,36	
50	96,70		
55	98,46		



Hình 2. Giải hấp amoni bằng các dung dịch HCl

Trong dải nồng độ khảo sát, dung dịch HCl 0,02M cho hiệu suất giải hấp amoni cao nhất. Cụ thể, với 25 mL dung dịch HCl 0,02M có thể giải hấp gần như hoàn toàn (hiệu suất trên 97%) ion amoni. Trong khi đó cần 40 mL dung dịch HCl 0,01M để giải hấp khoảng 97% amoni và 50 mL dung dịch HCl 0,005M để giải hấp khoảng 96% amoni. Điều này có thể giải thích rằng, trong dải nồng độ khảo sát, khi dung dịch HCl có nồng độ càng lớn, nghĩa là nồng độ ion H⁺ càng cao thì khả năng trao đổi của ion H⁺ với ion NH₄⁺ trên vật liệu xảy ra

càng thuận lợi, do đó hiệu suất giải hấp amoni càng cao, pic giải hấp cân đối và hệ số làm giàu lớn nhất (26 lần).

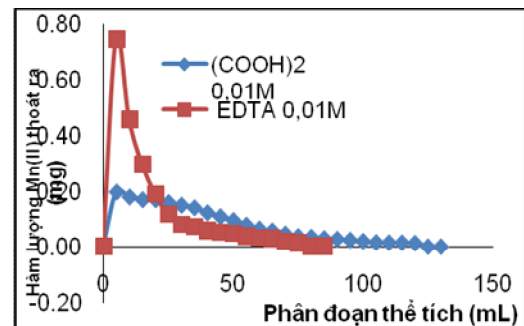
* Đối với Mn(II)

+ Nghiên cứu tác nhân giải hấp

Do EDTA và (COOH)₂ có khả năng tạo phức bền với Mn(II) nên chúng tôi sử dụng dung dịch EDTA 0,01M và (COOH)₂ 0,01 M để giải hấp ion Mn(II). Kết quả giải hấp Mn(II) bằng dung dịch EDTA 0,01M và (COOH)₂ 0,01M được trình bày trong bảng 5 và hình 3.

Bảng 5. Ảnh hưởng của tác nhân giải hấp đến hiệu suất giải hấp Mn(II)

Phân đoạn thể tích V(mL)	Hiệu suất hấp phụ (%)	
	(COOH) ₂ 0,01M	EDTA 0,01M
5	10,20	33,48
10	19,39	54,02
15	28,06	67,41
20	36,73	75,89
25	44,90	81,25
30	52,55	84,82
35	59,69	87,95
40	65,82	90,63
45	71,43	92,86
50	76,53	95,09
55	80,61	96,88
60	83,67	98,21
65	86,73	
70	89,29	
75	91,33	
80	92,86	
85	94,39	
90	95,92	
95	96,94	
100	97,96	



Hình 3. Giải hấp Mn(II) bằng dung dịch EDTA và (COOH)₂

Các kết quả thu được cho thấy, dung dịch EDTA 0,01M có thể dùng để giải hấp ion Mn(II) tốt hơn so với dung dịch (COOH)₂ 0,01M. Cụ thể, để giải hấp trên 95% ion Mn(II) hấp phụ trên cột, chỉ cần 50 mL EDTA 0,01M trong khi đó phải cần đến 90 mL (COOH)₂ 0,01M. Điều này được giải thích là do khả năng tạo phức bền với ion Mn(II) của EDTA lớn hơn rất nhiều so với (COOH)₂ nên dung dịch EDTA giải hấp ion Mn(II) tốt hơn dung dịch (COOH)₂ [1]. Trên cơ sở kết quả này, chúng tôi sử dụng tác nhân giải hấp ion Mn(II) là EDTA và nghiên cứu sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch EDTA đến khả năng giải hấp ion Mn(II) của vật liệu.

+ Nghiên cứu nồng độ dung dịch giải hấp

Tiến hành giải hấp ion Mn(II) bằng các dung dịch EDTA ở các nồng độ 0,005M; 0,01M và 0,05M, chúng tôi thu được các kết quả trong bảng 6 và hình 4.

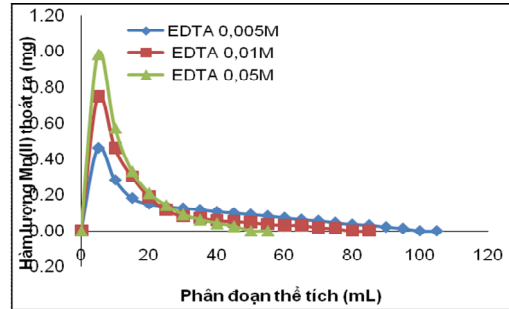
Bảng 6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch EDTA đến hiệu suất giải hấp Mn(II)

Phân đoạn thể tích V (mL)	Hiệu suất giải hấp (%)		
	EDTA 0,005M	EDTA 0,01M	EDTA 0,05M
5	21,40	33,48	40,00
10	34,42	54,02	63,27
15	42,79	67,41	76,73
20	49,77	75,89	85,31
25	55,81	81,25	91,02
30	61,40	84,82	94,69
45	66,98	87,95	97,14
50	72,09	90,63	98,78
55	76,74	92,86	
60	80,93	95,09	
65	84,65	96,88	
70	87,91	98,21	
75	90,70		

Bảng 7. Hấp phụ amoni, Mn(II) trên vật liệu tái sử dụng

Nồng độ ban đầu Co (mg/L)	Amoni				Mn(II)			
	Hấp phụ lần đầu	Tái sử dụng lần 1	Tái sử dụng lần 2	Tái sử dụng lần 3	Hấp phụ lần đầu	Tái sử dụng lần 1	Tái sử dụng lần 2	Tái sử dụng lần 3
	40,77	40,52	40,62	40,59	10,12	10,05	10,01	10,01
Tổng hàm lượng ion trong mẫu	26,50	26,33	26,41	26,38	6,58	6,53	6,51	6,51
Tổng hàm lượng ion thoát ra	13,51	13,94	14,10	14,23	4,08	4,39	4,41	4,50
Dung lượng hấp phụ trên cột (mg)	12,99	12,39	12,31	12,15	2,50	2,14	2,10	2,01

Phân đoạn thể tích V (mL)	Hiệu suất giải hấp (%)		
	EDTA 0,005M	EDTA 0,01M	EDTA 0,05M
80	93,49		
85	95,81		
90	97,67		

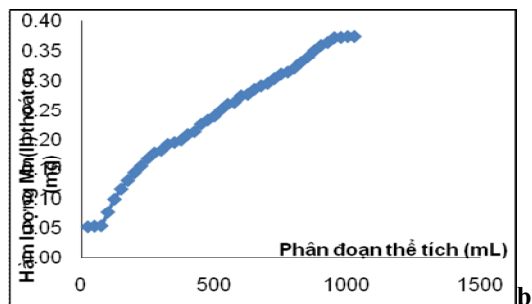
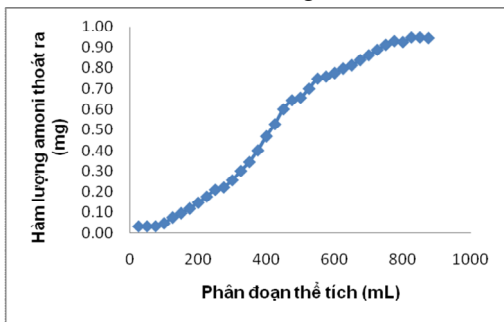


Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch EDTA đến khả năng giải hấp Mn(II) Như vậy, trong miền nồng độ khảo sát, dung dịch EDTA 0,05M cho hiệu suất giải hấp cao nhất, hệ số làm giàu đạt trên 20 lần (ứng với hiệu suất 94,69%).

3.1.4. Nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu

Quá trình nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu đã qua giải hấp bằng dung dịch HCl 0,02M và EDTA 0,05M được tiến hành như sau: cho 650 mL dung dịch amoni, Mn(II) có nồng độ ban đầu Co (mg/L) qua cột hấp phụ (có kích thước như mục III.1.1.1) chứa 5,0 g vật liệu (đã sử dụng để hấp phụ amoni, Mn(II)) với tốc độ dòng 2,0 mL/phút và thực hiện các bước thí nghiệm tương tự như mục III.1.1.1. Kết quả nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu lần 1, lần 2, lần 3 được trình bày trong bảng 7.

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng, dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) trên vật liệu tái sử dụng thay đổi không đáng kể so với dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) lần đầu trên vật liệu tái. Cụ thể, đối với amoni, dung lượng giảm từ 12,99 mg xuống còn 12,39 mg (trương ứng với hiệu suất đạt 95,38%) ở lần tái sử dụng đầu tiên; còn 12,31 mg (trương ứng với hiệu suất đạt 94,76%) ở lần tái sử dụng thứ 2 và 12,15 mg (trương ứng với hiệu suất đạt 93,53%) ở lần tái sử dụng thứ 3. Đối với Mn(II), hiệu suất hấp phụ đạt lần lượt 85,6%; 84,0% và 80,4% ở 03 lần tái sử dụng. Mặc dù dung lượng hấp phụ amoni, Mn(II) trên cột hấp phụ sử dụng đá ong biến tính bằng chất hoạt động bề mặt không cao nhưng với hiệu suất hấp phụ rất tốt và ổn định trên vật liệu tái sử dụng nhiều lần, cho



Hình 5. Hấp phụ amoni (a), Mn(II) (b) trong mẫu thực

Xử lý số liệu, thu được kết quả như sau: dung lượng hấp phụ amoni và Mn(II) trong mẫu thực lần lượt đạt 11,04 mg và 0,90 mg, thấp hơn so với mẫu giả, chứng tỏ trong mẫu thực có chứa nhiều ion gây ảnh hưởng cạnh tranh đến quá trình hấp phụ amoni và Mn(II) trên vật liệu.

4. KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu theo phương pháp hấp phụ động. Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ các ion phụ thuộc vào tốc độ chạy động và nồng độ ban đầu của dung dịch. Nồng độ Mn(II) càng cao và tốc độ dòng càng nhỏ thì dung lượng hấp phụ các ion trên cột càng lớn và ngược lại. Với tốc độ dòng là 2,0 mL/phút và nồng độ amoni, Mn(II) ban đầu tương ứng là 40,77 mg/L và 10,12 mg/L thì dung lượng hấp phụ các ion lần lượt là 12,99 mg (đối với amoni); 2,50 mg (đối với Mn(II)).

thấy hoàn toàn có thể sử dụng đá ong biến tính bằng chất hoạt động bề mặt để tách loại ion amoni và Mn(II) nói riêng, các ion vô cơ khác nói chung trong môi trường nước.

3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni, Mn(II) của vật liệu đối với mẫu thực

Trong bài báo trước [2], chúng tôi đã nghiên cứu sơ bộ khả năng xử lý amoni, Mn(II) trong mẫu thực bằng phương pháp tĩnh. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát khả năng xử lý amoni, Mn(II) trong các mẫu thực đó bằng phương pháp động. Thí nghiệm được tiến hành tương tự mục III.1.1.1, với thể tích nước giếng (có nồng độ amoni ban đầu là 33,39 mg/L) là 875 mL và 1025 mL nước thải có nồng độ Mn(II) ban đầu là 10,44 mg/L. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong hình 5.

2. Đã nghiên cứu khả năng giải hấp amoni, Mn(II) bằng các tác nhân và nồng độ dung dịch rửa giải khác nhau. Kết quả cho thấy: đối với amoni, dung dịch giải hấp tốt nhất là HCl 0,02M; dung dịch EDTA 0,05M là tối ưu cho giải hấp Mn(II).

3. Đã nghiên cứu khả năng tái sử dụng của vật liệu hấp phụ. Kết quả cho thấy, sau 03 lần sử dụng, vật liệu vẫn hấp phụ tốt amoni với hiệu suất đạt trên 93%; trên 80% đối với Mn(II) so với lần hấp phụ đầu tiên.

4. Đã nghiên cứu khả năng xử lý amoni, Mn(II) trong các mẫu thực của vật liệu. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp phụ amoni và Mn(II) trong mẫu thực lần lượt đạt 11,04 mg và 0,90 mg, thấp hơn so với mẫu giả.

(xem tiếp tr. 77)