Open Access Full Text Article

Tổng hợp vật liệu hấp phụ từ FELDSPAR để loại bỏ ammonium trong nước

Nguyễn Thanh Tâm^{1,2,*}, Nguyễn Hoài Phương Duy^{1,2}, Trần Thị Phương Thúy^{1,2}, Võ Thị Thanh Tiền^{1,2}, Trần Công Khánh^{2,3}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Môi Trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

³Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Liên hệ

Nguyễn Thanh Tâm, Khoa Môi Trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Email: ngttam@hcmus.edu.vn

Lịch sử

Ngày nhận: 09/9/2020

• Ngày chấp nhận: 28/10/2020

• Ngày đăng: 21/12/2020

DOI: 10.32508/stdjns.v4i1.1002

Check for updates

Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vât liêu feldspar được chế tạo để ứng dụng vào xử lý ammonium (⁺NH₄) trong nước thải. Các loại vật liệu trong thí nghiệm bao gồm feldspar tự nhiên, feldspar tiền xử lý bằng HCl 3M và feldspar biến tính bằng NaOH với các nguồn nhôm: Al (bột nhôm), Al(OH)₃, AlCl_{3.6}H₂O ở các điều kiện không nung, nung ở 500°C và nung ở 700°C. Các thông số ảnh hưởng đến quá trình hấp phu được khảo sát gồm: kích thước vật liệu, thời gian hấp phu, nồng đô ammonium ban đầu và khối lượng vật liệu. Vật liệu kích thước < 0,1 mm cho hiệu quả hấp phụ cao nhất và được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo nhằm khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ⁺NH₄. Kết quả thu được từ các thí nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu biến tính từ feldspar tiền xử lý nung ở 700°C với NaÕH và AlCl₃ cho hiệu suất xử lý và dung lượng hấp phụ cao nhất ở 31,10% và 21,80 mg/g với nồng độ ⁺NH₄ ban đầu là 5 ppm. Ảnh SEM cho thấy bề mặt nhẵn và phẳng của Felspar thổ, đối với feldspar tiền xử lý và biến tính thì bề mặt vật liệu sạch hơn và cấu trúc nhiều lỗ rỗng hơn dẫn đến diện tích tiếp xúc bề mặt được tăng lên. Từ đó, khả năng hấp phụ ⁺NH₄ của feldspar tiền xử lý và biến tính được gia tăng. Bên cạnh đó, kết quả phân tích diên tích bề măt vật liêu bằng BET cho thấy diên tích bề mặt là 0,484 m²/g, 0,988 m²/g và 2,024 m²/g tương ứng cho feldspar thô, tiền xử lý và biến tính. Quá trình hấp phụ $^+$ NH₄ của cả ba dang vật liêu đều tuận theo mô hình hấp phu Langmuir với hê số hồi quy $R^2 = 0,989$, cho thấy ⁺NH₄ được hấp phụ đơn lớp trên vật liêu hấp phụ.

Từ khoá: feldspar, ammonium, +NH4, hấp phụ

MỞ ĐẦU

Các hợp chất của nitrogen là chất dinh dưỡng cần thiết cho tất cả các dạng sinh vật sống. Tuy nhiên nồng độ cao của chúng trong nước ngầm và nước mặt có thể dẫn đến tăng nhu cầu oxygen và hiện tượng phú dưỡng hóa, cũng như sự phát triển vượt mức của tảo¹. Ô nhiễm các hợp chất nitrogen cũng có thể gây nên hiện tượng tắc nghẽn sinh học cho các hệ thống nước thải công nghiệp. Các hợp chất nitrogen trong môi trường nước thường được tìm thấy ở dạng $^+NH_4^2$. Bên cạnh đó, ngày nay ⁺NH₄ còn được tìm thấy nhiều trong nước thải xám (greywater) từ hoạt động sinh hoạt thải ra từ nhà tắm vì sự hiện diện của urine³, từ nhà bếp vì việc sử dụng của các muối ammonium, và từ hoạt động giặt giũ vì việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt trong nước làm mềm vải và chất tẩy rửa⁴. Với sự hiện diện rộng khắp và nguy cơ tác động tiêu cực đến môi trường và con người, ⁺NH₄ trong nước cần được xử lý triệt để, đặc biệt trong việc tái sử dụng nước thải xám từ hoạt động giặt rửa và nước thải hồ bơi¹.

Một số phương pháp truyền thống để xử lý $^+$ NH₄ trong nước là phương pháp sinh học, phân tách khí (air stripping) hay hấp phụ ². Trong các phương pháp trên, phương pháp hấp phụ được xem là hiệu quả vì hiệu suất xử lý cao, vật liệu rẻ tiền và có thể tìm thấy rộng rãi và dễ dàng trong tự nhiện ^{5,6}, cũng như không đưa thêm hóa chất độc hại vào môi trường⁷.

Hiện nay có rất nhiều loại vật liệu hấp phụ rẻ tiền và dễ kiếm như than hoạt tính (được làm từ phế phẩm nông nghiệp), chitin, chitosan, vỏ trứng... được sử dụng để chế tạo vật liệu hấp phụ. Ngoài ra, feldspar là khoáng vật có trong tự nhiên và vô cùng phong phú, chiếm khoảng 60% thành phần vỏ trái đất. Khoáng vật feldspar là thành phần thiết yếu trong đá lửa, đá biến chất và trầm tích, do vậy một số đá được phân loại dựa vào thành phần feldspar. Về mặt hóa học, feldspar là silicat nhôm, có chứa sodium, potassium, sắt, calcium hoặc barium hoặc kết hợp các nguyên tố này với công thức hóa học chung của XAlSi₃O₈, trong đó X có thể là sodium (Na) và / hoặc canxi (Ca) và / hoặc potassium (K). Thành phần khoáng vật học của hầu hết các feldspar có thể được biểu thị theo hệ thống ternary orthoclase (KAlSi₃O₈), albite

Trích dẫn bài báo này: Tâm N T, Duy N H P, Thúy T T P, Tiền V T T, Khánh T C. Tổng hợp vật liệu hấp phụ từ FELDSPAR để loại bỏ ammonium trong nước. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.;* 4(SI):SI115-SI125.

(NaAlSi₃O₈) và anorthite (CaAl₂Si₃O₈). Các khoáng chất chứa thành phần được tạo thành bởi albite và anorthite được gọi là feldspar plagiocla, trong khi các khoáng chất bao gồm albite và orthoclase được gọi là feldspar kiềm do sự hiện diện của sodium và potassium kim loại kiềm. Các feldspar kiềm được đặc biệt quan tâm trong việc sử dụng feldspar công nghiệp. Tính chất làm cho feldspar hữu ích cho các ngành công nghiệp là nhờ hàm lượng kiềm và alumina của chúng cao⁸. Dựa trên sự phong phú và khả năng hấp phụ chất ô nhiễm, feldspar có thể được sử dụng như một chất hấp phụ hiệu quả về mặt kỹ thuật, chi phí và môi trường để loại bỏ các chất ô nhiễm khác nhau, trong đó có ⁺NH₄⁹. Feldspar từ Iran¹⁰ và Ấn Độ¹¹ đã được sử dụng để nghiên cứu loại bỏ thuốc nhuộm và As (III). Kết quả cho thấy rằng, feldspar là vật liêu thân thiện môi trường, rẻ tiền, ít tiêu tốn năng lượng trong quá trình xử lý cho nên sử dụng feldspar làm vật liệu hấp phụ mang lại hiệu quả kinh tế cao. Bên cạnh đó, các phế phẩm từ việc khai thác khoáng vật feldspar cũng có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ. Đặc biệt, tận dụng được phế phẩm từ quá trình khai thác quặng feldspar để sản xuất vật liệu xử lý môi trường là vấn đề có tính thực tiễn và khoa học lớn.

Năm 2000 Priantha và Perera¹² đã sử dụng khoáng feldspar để xử lý sulfate, phosphate và các hợp chất gây ra độ màu trong nước thải. Kết quả xử lý đạt được 42,52 và 73% theo tuần tự thành phần ô nhiễm. Tuy nhiên kết quả trên chỉ đạt được ở điều kiện tối ưu trong phòng thí nghiệm với nước thải pha chế. Đối với nước thải công nghiệp thực tế, hiệu quả đạt được rất thấp bởi các yếu tố ảnh hưởng khác. Năm 2002 Singh và cộng sự 13 đã thực hiện thí nghiệm loại bỏ As (III) trong nước bằng cách sử dụng feldspar làm chất hấp phụ. Kết quả chỉ ra rằng hiệu quả xử lý phụ thuộc thời gian phản ứng, nồng độ chất ô nhiễm, pH và nhiệt độ dung dịch, kích thước hạt vật liệu, và tốc độ khuấy trộn. Năm 2008 Asci và cộng sự 14 cũng đã tiến hành nghiên cứu xử lý Cd (II) bằng đất đá tự nhiên, Cd (II) sau đó được giải hấp bằng chất hoạt động bề mặt rhamnolipid. Hiệu quả loại bỏ Cd (II) được ghi nhận lên tới 52,9%. Anber và cộng sự 15 nghiên cứu hấp phu ion sắt bằng feldspar theo mô hình thí nghiệm theo mẻ. Kết quả thí nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ tuân theo cơ chế hấp phụ hóa học. Kết quả nghiên cứu có thể được ứng dụng để xử lý nước ngầm ô nhiễm và nước thải công nghiệp ở Jordan, sử dụng feldspar như vật liệu lọc tự nhiên. Năm 2013 Unuabonah và cộng sự ¹⁶ đã chế tạo thành công vật liệu composite từ poly(vinyl alcohol) và khoáng K-feldspar. Vât liêu tao thành có dung lương trao đổi ion cao gấp 5 lần so với khoáng feldspar ban đầu. Dung lượng hấp phụ các ion Zn (II), Cd (II) và Pb (II)

của sản phẩm composite cũng cao hơn so với khoáng feldspar. Vật liệu composite từ zeolite và Feldpsar đã được nghiên cứu làm chất hấp phụ để loại bỏ $^+$ NH₄ và COD trong nước¹⁷. Hiệu suất loại bỏ COD và $^+$ NH₄lần lượt là 49% và 45%. Dung lượng hấp phụ là 50,14 mg/g cho COD và 8,06 mg/g cho $^+$ NH₄.

Hiện nay quá trình khai khoáng feldspar ở Việt Nam tạo ra một nguồn phế phẩm dồi dào nhưng chưa được tận dụng triệt để. Thành phần và tính chất của feldspar ở các nơi trên thế giới là không đồng nhất. Vì vậy, mục tiêu của nghiên cứu này là sử dụng feldspar ở mỏ đá Tràng Thạch, một nguồn nguyên liệu rẻ tiền, sẵn có để tạo vật liệu bền và hiệu quả để xử lý ⁺NH₄ trong nước.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Hóa chất và dụng cụ

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu là: sodium hydroxide (NaOH \geq 96,0 % Xilong, China), sodium salicylate (C₇H₅NaO₃ \geq 99,5%, Xilong, China), ammonium chloride (NH₄Cl \geq 99,5%, Scharlau, Spain), dung dịch sodium hypochlorite (NaClO 5%, Xilong, China), Sodium nitroprusside (Na₂[Fe(CN)₅NO].2H₂O >99%, Signa Aldrich), aluminum chloride (AlCl₃.6H₂O \geq 97,0%, Xilong, China), bột aluminum (Al 99,5%, Xiliong, China), aluminum hydroxide (Al(OH)₃, 75,6%, Germany), aluminum chloride hexahydrate (AlCl₃.6H₂O 99%, Xiliong, China).

Các thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu là: máy khuấy từ (JKAC Mag HS7), máy lắc (Stuart SSL1), tủ sấy đối lưu tự nhiên (ED 115), lò nung (FX-03), máy lọc hút chân không (TC63vd, Taiwan), máy đo quang phổ UV-VIS (TASCO - 630), rây (TEST SIEVE, Germany), kính hiển vi điện tử (JEOL JSM-6400) và máy đo BET (Quantachrome Instruments).

Phương pháp phân tích

⁺NH₄ trong nước được phân tích bằng phương pháp salicylate¹⁸.

Hình thái và bề mặt của vật liệu được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, JEOL JSM-6400 (Viện Công nghệ Hóa học); diện tích bề mặt riêng của vật liệu (BET) được phân tích bằng thiết bị Quantachrome Nova 2200e (Viện Công nghệ Hóa học).

Phương pháp tổng hợp vật liệu

Trong nghiên cứu này 3 loại vật liệu feldspar được sử dụng để khảo sát khả năng loại bỏ $^+NH_4$ đó là feldspar tự nhiên, feldspar tiền xử lý và feldspar biến tính. Quy trình tiền xử lý được tiến hành tương tự như nghiên cứu sử dụng feldspar làm chất hấp phụ sắt đã được báo cáo trước đây¹⁵. Theo đó, feldspar được nghiền và sàng lọc thành các kích thước khác nhau bằng rây. Sau đó vật liệu được ngâm trong dung dịch HCl 3M trong 2 ngày, rửa bằng nước cất và lưu trong lò sấy ở 110°C. Trước khi tiến hành biến tính, feldspar được nung ở 500°C trong 2 giờ hoặc 700°C trong 2 giờ. Quy trình biến tính vật liệu được thực hiện dựa trên quy trình tổng hợp zeolite A của các nghiên cứu trước đây ^{19,20}. Feldspar tiền xử lý không nung, nung 500°C và nung 700°C được sử dụng như nguồn silic, các nguồn nhôm khác nhau được sử dụng bao gồm Al/ Al(OH)₃/ AlCl₃.6H₂O, các hóa chất khác được sử dụng bao gồm NaOH và nước cất. Phản ứng thủy nhiệt được tiến hành ở 100°C trong 24 giờ. Sau thời gian phản ứng, sản phẩm được lọc, rửa bằng nước cất đến pH trung tính và sấy khô ở 110°C trong 8 giờ và khảo sát khả năng loại bỏ ⁺NH₄.

Thí nghiệm hấp phụ

Thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được tiến hành bằng cách cho 100 mL dung dịch $^+$ NH₄ và vật liệu feldspar vào các erlen 250 mL và lắc ở nhiệt độ phòng với tốc độ 200 vòng/ phút. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ được khảo sát bao gồm:

Kích thước vật liệu: trong thí nghiệm này nồng độ ban đầu của ⁺NH4 là 5 ppm, khối lượng vật liệu là 0,2 g, và kích thước của vật liệu từ < 0,1–2 mm. Thí nghiệm được tiến hành trên máy lắc trong 3 giờ.

Thời gian: trong thí nghiệm này nồng độ ban đầu của +NH4 là 5 ppm, khối lượng vật liệu là 0,2 g, kích thước của vật liệu được chọn từ kích thước phù hợp nhất ở thí nghiệm trên, và thời gian hấp phụ được thay đổi ở 15 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 180 phút, 240 phút.

Nồng độ $^+$ NH4 ban đầu: trong thí nghiệm này khối lượng vật liệu là 0,2 g, kích thước vật liệu và thời gian hấp phụ được chọn từ kết quả tối ưu ở hai thí nghiệm trên. Nồng độ $^+$ NH4 ban đầu được thay đổi từ 5–500 ppm.

Khối lượng vật liệu: trong thí nghiệm này nồng độ ban đầu của $^+$ NH4 là 5 ppm, kích thước vật liệu và thời gian hấp phụ được chọn từ kết quả tối ưu ở hai thí nghiệm trên. Khối lượng vật liệu được thay đổi từ 0,1 đến 5 g.

Tất cả các thí nghiệm trên được thực hiện đối với feldspar thô, feldspar tiền xử lý và feldspar biến tính. Mỗi thí nghiệm được tiến hành ít nhất 3 lần. Nồng độ $^+$ NH4 trước và sau hấp phụ được phân tích bằng phương pháp salicylate và sử dụng để tính toán dung lượng và hiệu suất hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ $(q, mg.g^{-1})$ và hiệu suất hấp phụ (%) được tính toán theo công thức (1) và (2).

$$q = \frac{C_o - C_{cb}}{m} \times V \tag{6}$$

Trong đó:

q: Dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)

V: Thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l)

m: Khối lượng chất bị hấp phụ (g)

 $C_0:$ Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/L)

 C_{cb} : Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L)

$$H = \frac{C_o - C_{cb}}{C_o} \times 100 \tag{2}$$

Trong đó:

H: Hiệu suất của quá trình hấp phụ

C₀: Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/L)

 C_{cb} : Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L)

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả cho quá trình hấp phụ đơn lớp, được thể hiện theo phương trình 3^{21,22}.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{KC_e}{1 + KC_e} \tag{3}$$

Trong đó:

 C_e : Nồng độ chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng (mg/L).

q_e: Dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ tại thời điểm cân bằng hấp phụ (mg/g).

q_m: Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu hấp phụ, là giá trị xác định tương ứng với số tâm hấp phụ (mg/g).

K: Hằng số Langmuir, phụ thuộc cặp tương tác chất hấp phụ và chất bị hấp phụ và nhiệt độ, được xác định từ thực nghiệm (L/mg).

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich là phương trình thực nghiệm mô tả sự hấp phụ khí hoặc chất tan lên vật hấp phụ rắn theo cơ chế hấp phụ đa lớp được thể hiện theo phương trình $4^{21,22}$.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \tag{4}$$

Trong đó:

1)

 q_e (mg/g): nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng trong pha rắn

 C_e (mg/L): nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng trong pha lỏng

 K_f và n $(\mathrm{n}>1)$ hằng số trong phương trình Freundlich

<mark>Bảng</mark> 1: Kết quả phân tích thành phần quặng feldspar											
Thành phần	SiO ₂	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na ₂ O	K_2O	TiO ₂			
Hàm lượng (%)	73,8	12,5	0,03	1,88	0,31	3,81	4,23	0,02			

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần feldspar

Thành phần quặng feldspar được phân tích theo TCVN 7131:2002. Kết quả phân tích được thể hiện ở Bảng 1 cho thấy hàm lượng kiềm và alumina trong khoáng vật cao giúp cho vật liệu có khả năng hấp phụ các thành phần ô nhiễm.

Khả năng xử lý ⁺NH₄ của feldspar thô

Kết quả thí nghiệm cho thấy hiệu quả loại bỏ $^+$ NH₄ càng giảm khi kích thước vật liệu tăng dần từ < 0,1 đến 2 mm. Hiệu quả loại bỏ cao nhất ở kích thước < 0,1 mm với hiệu suất xử lý 21,4%, dung lượng hấp phụ đạt 0,75 mg/g. Kích thước hạt càng nhỏ thì khả năng khuếch tán, diện tích tiếp xúc giữa vật liệu và ion $^+$ NH₄ càng lớn, nên hiệu suất và dung lượng hấp phụ càng cao (Hình 1a).

Theo Hình 1b khi thời gian tiếp xúc càng dài, hiệu quả loại bỏ $^+$ NH₄ càng lớn. Ở 15 phút đầu tiên, hiệu suất xử lý chỉ đạt 5,5% và dung lượng hấp phụ là 0,12 mg/g. Điều này được giải thích là do diện tích bề mặt, diện tích lỗ rỗng vật liệu rất nhỏ, cần thời gian nhất định để $^+$ NH₄ khuếch tán, tích lũy vào vật liệu. Hiệu suất tăng dần đến 180 phút và đạt cao nhất ở 240 phút. Tuy nhiên hiệu quả loại bỏ ở 240 phút không chênh lệch nhiều so với 180 phút nên 180 phút được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo. Năm 2017, một nghiên cứu tương tự xử lý $^+$ NH₄ bằng than sinh hoạt sản xuất từ lõi ngô cho thấy khi tăng thời gian phản ứng, dung lượng hấp phụ cũng gia tăng đến một thời gian bão hòa, sau đó đi dần vào trạng thái ổn định 23 .

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu lên quá trình hấp phụ được thể hiện qua Hình 1c. Khối lượng vật liệu tăng làm gia tăng diện tích bề mặt tiếp xúc, tăng số lượng các vị trí trung tâm hấp phụ nên hiệu suất loại bỏ của quá trình xử lý tăng, nhưng khối lượng $^+$ NH₄ bị hấp phụ trên một đơn vị trọng lượng của vật liệu bị giảm nên dung lượng hấp phụ giảm. Vì vậy, hiệu quả xử lý $^+$ NH₄ tăng mạnh khi khối lượng vật liệu từ 0,1 g (hiệu suất 19,0%, dung lượng 0,85 mg/g) lên 0,2 g hiệu suất 23,1%, dung lượng 0,52 mg/g). Nhưng khi lượng vật liệu trong dung dịch quá nhiều, gây cản trở khả năng tiếp xúc của các hạt vật liệu và ion, nên lượng vật liệu tăng nhiều nhưng hiệu suất xử lý tăng không đáng kể. Khối lượng vật liệu 0,2 g được xem là khối lượng hấp phụ tối ưu. Khi tăng nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu, hiệu suất loại bỏ giảm dần và dung lượng hấp phụ tăng dần. Khi nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu càng cao, nghĩa là ion phân bố trong dịch càng nhiều, do đó các ion dễ dàng hấp phụ lên bề mặt vật liệu nên dung lượng hấp phụ tăng. Ngược lại, khi nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu cao sẽ lấp đầy các vị trí hấp phụ trên bề mặt vật liệu, làm hạn chế sự hấp phụ của các ion còn lại trong dung dịch nên hiệu suất hấp phụ giảm. Do đó, khi nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu tăng vượt khả năng hấp phụ của vật liệu, hiệu suất loại bỏ giảm. Hiệu suất loại bỏ giảm mạnh nhất và dung lượng hấp phụ tăng mạnh nhất khi nồng độ $^+$ NH₄ tăng từ 5 đến 30 ppm. Dung lượng hấp phụ đạt cao nhất là 2,52 mg/g khi nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu bằng 500 ppm (Hình 1d).

Khả năng xử lý $^+$ NH $_4$ của feldspar tiền xử lý

Tương tự như đối với feldspar thô, hiệu quả loại bỏ $^+$ NH₄ giảm dần khi kích thước vật liệu tăng dần, được thể hiện ở Hình 2a. Tại kích thước <0,1 mm, hiệu suất 22,8% và dung lượng hấp phụ 0,51 mg/g, cao hơn so với vật liệu thô 1,4% và 0,06 mg/g. Điều này có thể được giải thích, các tạp chất trên bề mặt vật liệu được loại bỏ nên lỗ rỗng và diện tích tiếp xúc tăng dẫn đến tăng hiệu quả loại bỏ $^+$ NH₄.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ được thể hiện qua Hình 2b. Thời gian tiếp xúc càng dài, hiệu quả loại bỏ $^+$ NH₄ càng cao tương tự như đối với feldspar thô. Lúc đầu, thời gian hấp phụ ngắn (từ 15 đến 120 phút) hiệu suất và dung lượng hấp phụ thấp. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 180 phút với hiệu suất loại bỏ $^+$ NH₄ là 21,2%, dung lượng hấp phụ là 0,453 mg/g. feldspar tiền xử lý đạt cân bằng hấp phụ ở thời gian nhanh hơn và hiệu quả xử lý cao hơn, nhưng không nhiều (hiệu suất tăng 1,4%, dung lượng tăng 0,06 mg/g) so với vật liệu thô. 180 phút được xem như là thời gian tối ưu và được lựa chọn làm thông số thí nghiệm cho các nghiên cứu tiếp theo.

Trong Hình 2c, khi tăng khối lượng vật liệu từ 0,1 đến 5 g, hiệu suất loại bỏ $^+$ NH₄ tăng dần và dung lượng hấp phụ giảm dần tương tự với feldspar thô. Trong khoảng 0,1 đến 0,2 g, hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 19% lên 23,1%. Sau đó sự gia tăng được tiếp tục ghi nhận nhưng không lớn vì khi lượng vật liệu trong dung dịch quá nhiều, khả năng tiếp xúc của vật liệu và ion bị cản trở.

Trong cả hai trường hợp feldspar thô và tiền xử lý, khi nồng độ ban đầu dung dịch $^+$ NH₄ tăng, hiệu suất loại



Hình 1: Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý ⁺NH₄ của vật liệu feldspar thô: a) kích thước vật liệu, b) thời gian, c) khối lượng vật liệu, d) nồng độ ⁺NH₄ ban đầu

bỏ $^+$ NH₄ đều giảm. Đối với feldspar tiền xử lý, hiệu suất loại bỏ giảm mạnh nhất và dung lượng hấp phụ tăng mạnh nhất khi nồng độ $^+$ NH₄ tăng từ 5 đến 30 ppm. Dung lượng hấp phụ đạt cao nhất là 3,29 mg/g khi nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu bằng 500 ppm (Hình 2d).

Khả năng xử lý ⁺NH₄ của feldspar biến tính

Theo Jingxi Ju (2006) tỉ lệ để tạo zeolite A được sử dung là 1 Al₂O₃ : 1,187 SiO₂ : 2,446 Na₂O : 145 H_2O^{20} . Feldspar là vật liệu rất bền, khi tác dụng với NaOH, lượng silica vô định hình được tạo ra rất ít vì thế NaOH cần dùng nhiều hơn đồng thời lượng Al bổ sung thấp hơn so với tỉ lệ của Jingxi Ju. Trong nghiên cứu này, tỷ lệ được sử dụng để biến tính feldspar tiền xử lý là 0,5 Al₂O₃ : 1,2 SiO₂ : 3,3 Na₂O : 145 H₂O. Kết quả nghiên cứu ở Hình 3 cho thấy, ở điều kiện không nung, hiệu quả loại bỏ của vật liệu biến tính bằng AlCl₃ và NaOH là cao nhất, đạt hiệu suất 28,8%, dung lượng hấp phụ 0,826 mg/g. Hiệu quả xử lý của vật liệu không nung qua các cách biến tính khác nhau đều cao hơn hẳn so với vật liệu thô. Kết quả được thể hiện tương tự đối với vật liệu biến tính nung ở 500°C và 700°C và khi nhiệt độ nung càng cao, khả năng loại bỏ ⁺NH₄ càng tăng tương ứng với từng loại hóa chất

được dùng biến tính. Vì vậy, vật liệu nung 700°C biến tính bằng $AlCl_3$ và NaOH được sử dụng để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ. Sự khác biệt này có ý nghĩa thống kê khi so sánh với vật liệu nung là bột Al và NaOH với p-value <0,05. Tuy nhiên sự khác nhau của dung lượng hấp phụ giữa vật liệu nung biến tính bằng $AlCl_3$ và NaOH với $Al(OH)_3$ và NaOH không có ý nghĩa thống kê (p-value=0,24).

Để giải thích kết quả nghiên cứu, hình thái và bể mặt của vật liệu feldspar thô, tiền xử lý và biến tính được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét SEM, JEOL JSM-6400. Kết quả phân tích hình ảnh ở độ phóng đại x 5000, x 10000 được thể hiện ở Hình 4. Trên Hình 4a, feldspar thô có nhiều tạp chất trên bề mặt và cấu trúc bề mặt nhẵn, ít lỗ rỗng. Đối với feldspar tiền xử lý bằng HCl 3M bề mặt hầu như đã loại bỏ được các tạp chất, các khe hở, lỗ rỗng nhiều hơn, nhờ vậy khả năng xử lý $^+$ NH₄ của vật liệu tiền xử lý tốt hơn của vật liệu thô.

Xử lý NaOH làm giảm hàm lượng Si nhờ vào quá trình khử Si và tăng hàm lượng Na nhờ vào quá trình hình thành hydroxysodalite trong cấu trúc vật liệu. Liên kết Si-O-Si tương đối dễ phân cắt hơn so với liên kết Si-O-Al với sự hiện diện của [–]OH trong dung dịch



Hình 2: Kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý NH_4^+ của vật liệu feldspar tiền xử lý: a) kích thước vật liệu, b) thời gian, c) khối lượng vật liệu, d) nồng độ NH_4^+ ban đầu

vì sự hình thành điện tích âm của tứ diện AlO_4^{-24} . Vật liệu biến tính từ feldspar tiền xử lý, nung ở 700°C trong 2 giờ bằng nguồn nhôm $AlCl_3$ và NaOH đã có xuất hiện các cấu trúc có hình dạng sodalite và một vài tinh thể dạng lập phương của zeolite A trên bề mặt, điều này được thể hiện rõ ở Hình 4f. Kết quả này có thể giải thích cho dung lượng hấp phụ của vật liệu biến tính cao hơn nhiều so với vật liệu thô và tiền xử lý. Các ion Na⁺ trong các dạng này có thể trao đổi với ion $^+NH_4$ trong dung dịch, làm tăng dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ.

Dữ liệu phân tích diện tích bề mặt từ BET cho thấy diện tích bề mặt tăng lên khi tiến hành tiền xử lý và sau đó biến tính vật liệu. Cụ thể, diện tích bề mặt là $0,484 \text{ m}^2/\text{g}, 0,988 \text{ m}^2/\text{g} và 2,024 \text{ m}^2/\text{g}$ tương ứng cho feldspar thô, tiền xử lý và biến tính.

Khả năng xử lý $^+$ NH $_4$ của feldspar biến tính nung 700° C bằng AlCl $_3$

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và nổng độ $^+$ NH₄ ban đầu lên quá trình hấp phụ bằng feldspar biến tính nung ở 700 o C được thể hiện ở Hình 5. So với vật liệu feldspar thô và tiền xử lý, thời gian cân bằng hấp phụ của feldspar biến tính nung 700°C bằng AlCl₃ ngắn hơn, giảm xuống còn 120 phút. Xu hướng thay đổi của hiệu suất và dung lượng hấp phụ cũng tương tự như đối với feldspar thô và tiền xử lý, hiệu quả loại bỏ $^+NH_4$ càng cao khi thời gian tiếp xúc càng dài.

Khi tăng dần nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu, hiệu suất xử lý giảm dần từ 31,0% ở nồng độ 5 ppm xuống 3,4% ở 500 ppm, và xu hướng ngược lại cho dung lượng hấp phụ được ghi nhận. Hiệu suất loại bỏ giảm mạnh nhất và dung lượng hấp phụ tăng mạnh nhất khi nồng độ $^+$ NH₄ tăng từ 5 đến 30 ppm. Dung lượng hấp phụ đạt cao nhất là 8,1 mg/g khi nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu bằng 500 ppm.

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ

Các thông số từ thực nghiệm của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freunlich được thể hiện ở Bảng 2 và Hình 6. Kết quả chỉ ra rằng mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir mô tả phù hợp sự hấp phụ của tất cả các dạng vật liệu (thô, tiền xử lý và biến tính) đối với $^+$ NH₄ với hệ số hồi quy R² luôn luôn lớn hơn ở mô hình Freundlich. Hệ số hồi quy R² ở mô hình Langmuir lần lượt cho các loại vật liệu là 0,997 0,996 và 0,989. Trong khi đó, hệ số hồi quy R² ở mô hình Freundlich lần lượt cho các loại vật liệu là 0,921,



Hình 3: Kết quả khảo sát hiệu suất và dung lượng hấp phụ NH $_4^+$ của vật liệu feldspar biến tính bằng các phương pháp khác nhau từ nguồn feldspar tiền xử lý không nung (a), nung 500°C (b), nung 700°C (c)

0,938 và 0,943. Kết quả này có thể giải thích rằng sự hấp phụ ⁺NH₄ bằng vật liệu feldspar là hấp phụ đơn lớp ^{10,25}. Bên cạnh đó, dung lượng hấp phụ cực đại cũng tăng dần cho các loại vật liệu feldspar thô, tiền xử lý và biến tính với giá trị Q_m lần lượt là 2,673, 3,524 và 6,944 mg/g.

KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy feldspar có kích thước càng bé (< 0,1 mm) cho hiệu quả loại bỏ ⁺NH₄ cao hơn so với feldspar có kích thước lớn hơn. Tiền xử lý vật liệu bằng HCl 3M đã mang lại hiệu quả xử lý và dung lượng hấp phụ cao hơn, đồng thời rút ngắn thời gian hấp phụ cân bằng từ 240 phút xuống 180 phút. Khi tiến hành biến tính feldspar bằng NaOH và các nguồn nhôm khác nhau (Al (bột nhôm), Al(OH)3, AlCl₃.6H₂O) ở các điều kiện không nung, nung ở 500°C và nung ở 700°C, kết quả cho thấy feldspar biến tính bằng AlCl₃.6H₂O và nung ở 700°C cho kết quả tối ưu nhất. Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian và nồng độ ⁺NH₄ ban đầu của vật liệu này lên quá trình hấp phụ cho thấy, thời gian cân bằng hấp phu giảm xuống còn 120 phút. Bên canh đó, hiêu suất xử lý giảm và dung lượng hấp phụ tăng dần theo nồng độ ⁺NH₄ ban đầu. Quá trình hấp phụ ⁺NH₄ tuân

theo mô hình Langmuir cho tất cả các dạng vật liệu và thí nghiệm, cho thấy $^+NH_4$ hấp phụ đơn lớp trên vật liệu. Ảnh SEM ở các mức phóng đại khác nhau đều cho thấy feldspar thô có bề mặt nhẵn, phẳng và chứa nhiều tạp chất khác nhau. Cấu trúc bề mặt của feldspar được tiền xử lý và biến tính có nhiều khe hở, lỗ rỗng, bề mặt sạch hơn, từ đó diện tích tiếp xúc bề mặt tăng lên, nhờ vậy hiệu quả xử lý của vật liệu biến tính cao hơn feldspar tự nhiên.

DANH MỤC VIẾT TẮT

UV-VIS: Ultraviolet–Visible Spectroscopy SEM: Scanning Electron Microscope BET: Brunauer, Emmett and Teller

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Các tác giả tuyên bố rằng không có xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Nghiên cứu này được thiết kế bởi tác giả Nguyễn Thanh Tâm, Nguyễn Hoài Phương Duy và Trần Công Khánh. Tác giả Trần Thị Phương Thúy và Võ Thị Thanh Tiền tiến hành thu thập số liệu tại phòng thí nghiệm và xử lý kết quả. Tác giả Nguyễn Thanh Tâm, Nguyễn Hoài Phương Duy và Trần Công Khánh tham



Hình 4: Kết quả phân tích SEM của feldspar thô (a, b), tiền xử lý (c, d) và biến tính với AlCl₃ và NaOH nung ở 700°C (e, f)

	tiền xử lý và biến tính	spar thô,	a feldsp	dlich của	Freun	gmuir và	h Lan) hình	ủa mô	ı số	hằng	Các	g 2:	Bản
--	-------------------------	-----------	----------	-----------	-------	----------	-------	--------	-------	------	------	-----	------	-----

Vật liệu	Langmuir			Freundlich			
	Qm	b	R ²	\mathbf{k}_{f}	b	R ²	
Feldspar thô	2,673	10,165	0,997	0,391	3,023	0,921	
Feldspar tiền xử lý	3,524	12,997	0,986	0,393	2,752	0,938	
Feldspar biến tính bằng AlCl3 nung 700°C	6,944	6,230	0,989	0,590	2,212	0,943	



Hình 5: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian (a) và nồng độ $^+$ NH₄ ban đầu (b) đến khả năng xử lý $^+$ NH₄ của vật liệu feldspar nung 700°C – biến tính với AlCl₃





gia viết bản thảo.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM) trong khuôn khổ mã số T2019-28.

TÀI LIỆU THAM KHÁO

- Sarioglu M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. Sep Purif Technol. 2005; 41(1):1-11. ;Available from: https://doi.org/10.1016/ j.seppur.2004.03.008.
- Lei L, Li X, Zhang X. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite. Sep Purif Technol. 2008; 58(3):359-66. ;Available from: https://doi. org/10.1016/j.seppur.2007.05.008.
- Eriksson E, Auffarth K, Henze M, Ledin A. Characteristics of grey wastewater. Urban Water. 2002; 4(1):85-104. ;Available from: https://doi.org/10.1016/S1462-0758(01)00064-4.
- Belanger SE, Bowling JW, Lee DM, LeBlanc EM, Kerr KM, McAvoy DC, et al. Integration of aquatic fate and ecological responses to linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in model

stream ecosystems. Ecotoxicol Environ Saf. 2002; 52(2):150-71. ;PMID: 12061833. Available from: https://doi.org/10.1006/eesa.2002.2179.

- Sprynskyy M, Lebedynets M, Terzyk AP, Kowalczyk P, Namieśnik J, Buszewski B. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. J Colloid Interface Sci. 2005; 284(2):408-15.; PMID: 15780276. Available from: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.058.
- Nguyen ML, Tanner CC. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. New Zeal J Agric Res. 1998; 41(3):427-46. ;Available from: https://doi.org/10.1080/ 00288233.1998.9513328.
- Englert AH, Rubio J. Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite. Int J Miner Process. 2005; 75(1-2):21-9. ;Available from: https://doi.org/10.1016/j.minpro. 2004.01.003.
- Stewart DB. Feldspar minerals, vol. 1. crystal structures, physical, chemical, and microtextural properties. Vol. 30, Journal of Petrology. 1989. 787-788. ;Available from: https://doi.org/10. 1093/petrology/30.3.787.
- Yazdani MR, Tuutijärvi T, Bhatnagar A, Vahala R. Adsorptive removal of arsenic(V) from aqueous phase by feldspars: Kinetics, mechanism, and thermodynamic aspects of adsorption. J

Mol Liq. 2016; 214:149-56. ;Available from: https://doi.org/10. 1016/j.molliq.2015.12.002.

- Yazdani M, Mohammad Mahmoodi N, Arami M, Bahrami H. Isotherm, Kinetic, and thermodynamic of cationic dye removal from binary system by feldspar. Sep Sci Technol. 2012; 47(11):1660-72. ;Available from: https://doi.org/10.1080/ 01496395.2011.654169.
- 11. Feldspar for the Treatment of As (III). 2002; 37(4):757-71. ;Available from: https://doi.org/10.2166/wqrj.2002.051.
- Priyantha N, Perera S. Removal of sulfate, phosphate and colored substances in wastewater effluents using feldspar. Water Resour Manag. 2000; 14(6):417-33. ;Available from: https://doi.org/10.1023/A:1011171330097.
- Singh DB, Tiwary RK, Tewary BK. Feldspar for the treatment of As(III) contaminated water. Water Qual Res J Canada. 2002; 37(4):757-71. ;Available from: https://doi.org/10.2166/ wqrj.2002.051.
- Aşçi Y, Nurbaş M, Açikel YS. A comparative study for the sorption of Cd(II) by soils with different clay contents and mineralogy and the recovery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant. J Hazard Mater. 2008; 154(1-3):663-73. ;PMID: 18068293. Available from: https://doi.org/10.1016/i.jhazmat.2007.10.078.
- Al-Anber MA. Adsorption of ferric ions onto natural feldspar: kinetic modeling and adsorption isotherm. Int J Environ Sci Technol. 2015; 12(1):139-50. ;Available from: https://doi.org/ 10.1007/s13762-013-0410-1.
- Unuabonah El, Olu-Owolabi Bl, Taubert A, Omolehin EB, Adebowale KO. SAPK: A novel composite resin for water treatment with very high Zn2+, Cd2+, and Pb2+ adsorption capacity. Ind Eng Chem Res. 2013; 52(2):578-85. ;Available from: https://doi.org/10.1021/ie3024577.
- Daud Z, Nur F, Ibrahim D, Aziz A, Latiff A, Ridzuan B, et al. Ammoniacal Nitrogen and COD removal using zeolite- feldspar

mineral composite adsorbent. 2016; 8(3):9-12.;.

- Bower CE, Holm-Hansen T. A Salicylate-Hypochlorite Method for Determining Ammonia in seawater. Can J Fish Aquat Sci. 1980; 37(5):794-8. ;Available from: https://doi.org/10.1139/ f80-106.
- El-Kamash AM, Zaki AA, El Geleel MA. Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A. J Hazard Mater. 2005; 127(1-3):211-20.;PMID: 16125311. Available from: https: //doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.021.
- Ju J, Zeng C, Zhang L, Xu N. Continuous synthesis of zeolite NaA in a microchannel reactor. Chem Eng J. 2006; 116(2):115-21. ;Available from: https://doi.org/10.1016/j.cej.2005.11.006.
- 21. Barrer RM. Expanded clay minerals: a major class of molecular sieves. J Incl Phenom. 1986; 4(2):109-19. ;Available from: https://doi.org/10.1007/BF00655925.
- Inglezakis VJ, Loizidou MD, Grigoropoulou HP. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb2+, Cr3+, Fe3+ and Cu2+ on natural clinoptilolite. Water Res. 2002; 36(11):2784-92. ;Available from: https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01) 00504-8.
- Vu TM, Trinh VT, Doan DP, Van HT, Nguyen TV, Vigneswaran S. Removing ammonium from water using modified corncob-biochar. Sci Total Environ. 2017; 579:612-9. ;PMID: 27890415. Available from: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.050.
- Ates A, Akgül G. Modification of natural zeolite with NaOH for removal of manganese in drinking water. Powder Technol. 2016; 287:285-91. ;Available from: https://doi.org/10.1016/ j.powtec.2015.10.021.
- González G, Middea A. Asphaltenes adsorption by quartz and feldspar. J Dispers Sci Technol. 1987; 8(5-6):525-48.;Available from: https://doi.org/10.1080/01932698708943621.

Open Access Full Text Article

Synthesis of adsorbent materials from FELDSPAR for removal of ammonium in water

Nguyen Thanh Tam^{1,2,*}, Nguyen Hoai Phuong Duy^{1,2}, Tran Thi Phuong Thuy^{1,2}, Võ Thi Thanh Tien^{1,2}, Tran Cong Khanh^{2,3}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Faculty of Environment, University of Science

²Vietnam National University Hochiminh city

³Faculty of Materials Science and Technology, University of Science

Correspondence

Nguyen Thanh Tam, Faculty of Environment, University of Science

Vietnam National University Hochiminh city

Email: ngttam@hcmus.edu.vn

History

- Received: 09/9/2020
- Accepted: 28/10/2020
- Published: 21/12/2020

DOI :10.32508/stdjns.v4i1.1002



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an openaccess article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



ABSTRACT

In this study, adsorbent materials from natural feldspar were fabricated for application in $^+$ NH $_4$ removal. Raw, pretreated by HCl 3M, and modified feldspar by NaOH and aluminum (Al powder, Al(OH)₃, and AlCl₃.6H₂O) were used. Feldspar was modified under different experimental conditions including without calcination and calcinated at 500°C and 700°C. The influence of various operating parameters consisting of material size, adsorption time, ⁺NH₄ initial concentration and material dosage were investigated. Adsorbent materials < 0.1 mm in size showed the highest adsorption efficiency. Subsequently materials with size of < 0.1 mm were used for the following studies to investigate the affect of other parameters on +NH4 adsorption process. The highest removal efficiency (31.10%) and removal capacity (21.80 mg/g) were obtained by modified feldspar by NaOH and AlCl_{3.6H2}O with calcination at 700℃ at ⁺NH₄ initial concentration of 5 ppm. Results from the scanning electron microscope (SEM) showed the differences on surfaces of adsorption materials. Modified feldspar had a clean surface and more tiny pores compared to those of raw and pretreated feldspar resulting in an increased surface area. Consequently $^{+}NH_{4}$ adsorbent efficiency and removal capacity were increased. By BET (Brunauer, Emmett and Teller) the specific surface areas of adsorbent materials were analyzed and the surface areas of raw, pretreated and modified feldspar were 0.484 m²/g, 0.988 m²/g and 2.024 m²/g, respectively. ⁺NH₄ adsorbent mechanisms of all raw, pretreated, and modified feldspar materials were found to follow the Langmuir adsorption isotherm with the correlation coefficient $R^2 = 0.989$ which described the monolayer type of the adsorption.

Key words: feldspar, ammonium, +NH4, adsorption