

Nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại đến khả năng thu hồi amoni trong nước thải biogas bằng phương pháp hóa học

Trịnh Lê Hùng¹, Nghiêm Xuân Thung¹, Lê Văn Dũng^{2*}

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Khoa học Cơ bản, Học viện Hậu cần, Bộ Quốc phòng

Ngày nhận bài 20.1.2015, ngày chuyển phản biện 20.1.2015, ngày nhận phản biện 26.2.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Struvit, magie amoni phosphat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hoặc MAP) là tinh thể vô cơ màu trắng, có thể sử dụng làm phân bón nhả chậm. Bài viết nghiên cứu ảnh hưởng của một số ion kim loại đến khả năng thu hồi amoni trong nước thải biogas bằng sự kết tinh magie amoni phosphat.

Từ khóa: amoni, magie amoni phosphat, phosphat.

Chỉ số phân loại 2.7

STUDY THE EFFECT OF SOME METAL IONS ON THE RECOVERY OF AMMONIUM FROM BIOGAS WASTE WATER BY CHEMICAL METHOD

Summary

Struvite, magnesium ammonium phosphate hexahydrate ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ or MAP), is a white inorganic crystalline mineral that can be used as a slow releasing fertilizer. The authors have studied the effect of some metal ions on the recovery of ammonium from biogas wastewater by magnesium ammonium phosphate crystallization.

Keywords: ammonium, magnesium ammonium phosphate, phosphate.

Classification number 2.7

Mở đầu

MAP (Magnesium Ammonium Phosphate hexahydrated - $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) là tinh thể màu trắng [6, 8], dễ kết tủa trong môi trường pH > 7. Ở pH < 7 thì MAP bắt đầu tan ra nhưng rất chậm, do đó nó được ứng dụng làm phân bón nhả chậm cho các loại cây trồng. Phản ứng xảy ra theo phương trình sau [1, 4, 5]:



$$\text{pK}_s = 12,6 \text{ (25}^\circ\text{C)}$$

Dựa vào phản ứng (1), nhóm nghiên cứu đã thu hồi đồng thời amoni và phosphat trong nước thải từ các bể biogas. MAP là một sản phẩm thu được từ quá trình này.

Trong quá trình thu hồi amoni từ nguồn nước thải biogas bằng phương pháp tạo kết tủa MAP, phản ứng bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố như: tỷ lệ mol, pH, thời gian phản ứng... Đặc biệt, ảnh hưởng của một số ion kim loại như: Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ... Nhóm nghiên cứu đã phân tích xác định nguồn nước thải biogas có chứa các ion này, chúng xuất phát từ nguồn thức ăn dư thừa hoặc nước rửa chuồng trại. Các ion kim loại này có thể gây ảnh hưởng đến phản ứng tạo MAP bằng cách thay thế Mg^{2+} , tạo phức với NH_4^+ , tạo kết tủa với PO_4^{3-} .

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

Các mẫu nước chứa amoni được pha từ hóa chất tinh khiết.

Thí nghiệm

Để khảo sát ảnh hưởng của một số ion kim loại đến phản ứng tạo MAP, nhóm nghiên cứu sử dụng tỷ lệ mol $\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$ và cho ion kim loại vào với các nồng độ tương ứng là 100, 200,

* Tác giả chính: Tel: 0978565677; E-mail: vandung1972001@yahoo.com

300, 400, 500 (mg/l).

Tiến hành phản ứng như sau: đầu tiên, lấy 500 ml dung dịch NH_4^+ 500 mg/l cho vào thiết bị phản ứng, tiếp theo cho m_1 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 98%, cho từng ion kim loại vào theo các nồng độ tương ứng như trên và tiến hành khuấy trộn đều dung dịch, đo pH đầu (pH_d), sau đó cho m_2 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 98% vào và bắt đầu tính thời gian phản ứng (t_{pu}). Sau khi phản ứng kết thúc, lọc kết tủa đem sấy khô ở khoảng 40°C trong 48 h đến khối lượng không đổi rồi đem cân thu được khối lượng kết tủa MAP (m_{MAP}); dịch lọc thu được đem xác định hàm lượng $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$ còn lại và đo pH sau phản ứng (pH_s).

Các phương pháp phân tích

Nồng độ NH_4^+ được đo bằng phương pháp so màu với thuốc thử Nessler. Nồng độ PO_4^{3-} được đo bằng phương pháp so màu với thuốc thử amonimolipdat - vanadat. Nồng độ Mg^{2+} , Ca^{2+} được đo bằng phương pháp chuẩn độ Complexon. Kết tủa được rửa 3 lần bằng nước cất, sau đó được sấy khô trong tủ sấy ở 40°C trong 48 h [7]. Đặc trưng bề mặt của MAP được đo bằng phương pháp chụp SEM. Cấu trúc tinh thể của MAP được đo bằng phương pháp XRD. Thành phần của tinh thể được xác định bằng phương pháp EDX.

Kết quả và thảo luận

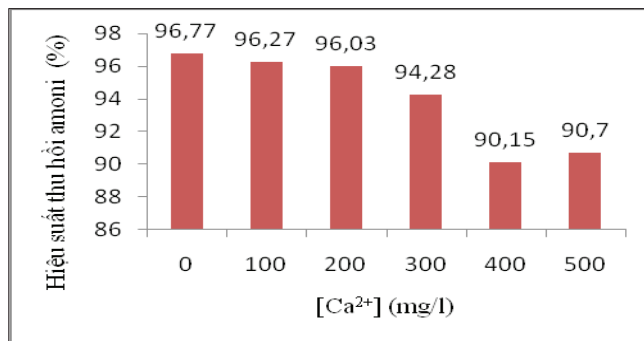
Ảnh hưởng của ion Ca^{2+}

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Ca^{2+} đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 1 và hình 1.

Bảng 1: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Ca^{2+} đến phản ứng kết tinh MAP

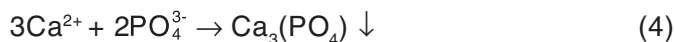
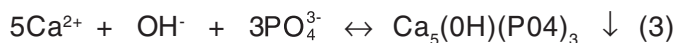
Số mẫu	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mg/l)	pH_s	m_{KT} (g)	Nồng độ trong dịch lọc (mg/l)				Hiệu suất thu hồi amoni (%)
				Mg^{2+}	NH_4^+	PO_4^{3-}	Ca^{2+}	
1	0	8	5,91	17,2	38,82	71,62	0	96,77
2	100	8	8,45	12,4	44,71	43,92	34,76	96,27
3	200	8	6,40	14,0	47,65	24,69	69,52	96,03
4	300	8	6,46	24,0	68,68	22,77	104,29	94,28
5	400	8	6,73	16,4	118,24	8,54	139,05	90,15
6	500	8	6,84	16,5	111,67	10,63	173,80	90,70

(ghi chú: m_{KT} là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Ca^{2+} : dùng CaCl_2 96%)



Hình 1: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Ca^{2+}

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 1 cho thấy, khi nồng độ Ca^{2+} tăng thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do Ca^{2+} đã thay thế một phần Mg^{2+} trong quá trình tạo MAP, kết hợp với gốc PO_4^{3-} theo các phản ứng (2) [2], (3) [3], (4) nên đã làm giảm hàm lượng phosphat tham gia vào phản ứng tạo MAP:



Ảnh hưởng của Mn^{2+}

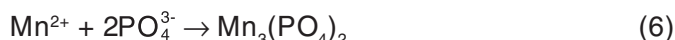
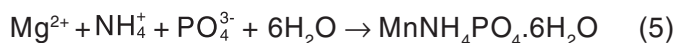
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Mn^{2+} đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 2 và hình 2.

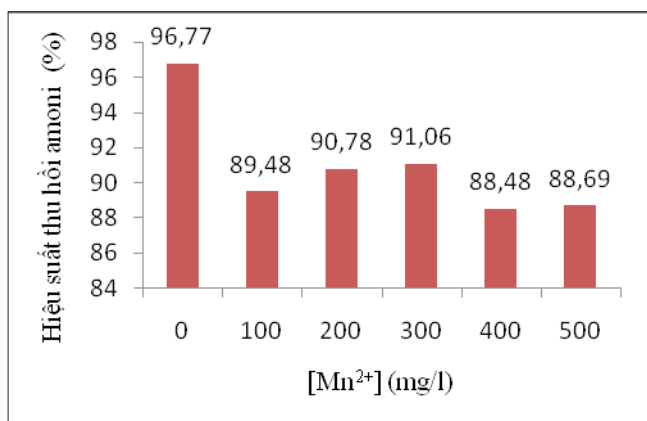
Bảng 2: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Mn^{2+} đến phản ứng kết tinh MAP

Số mẫu	$[\text{Mn}^{2+}]$ (mg/l)	pH_s	m_{KT} (g)	Nồng độ trong dịch lọc (mg/l)				Hiệu suất thu hồi amoni (%)
				Mg^{2+}	NH_4^+	PO_4^{3-}	Mn^{2+}	
1	0	8	5,91	17,2	38,82	71,62	0	96,77
2	100	8	4,90	13,6	126,21	88,91	56,78	89,48
3	200	8	5,03	16,0	110,69	88,48	86,21	90,78
4	300	8	5,13	15,4	107,24	88,04	98,95	91,06
5	400	8	5,35	10,8	138,28	83,26	107,46	88,48
6	500	8	5,43	13,2	135,69	75,87	123,18	88,69

(ghi chú: m_{KT} là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Mn^{2+} : dùng $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99%)

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 2 và hình 2 cho thấy, khi nồng độ Mn^{2+} tăng thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do Mn^{2+} đã thay thế một phần Mg^{2+} trong quá trình tạo MAP, và kết hợp với gốc PO_4^{3-} theo phản ứng (5) và (6):





Hình 2: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Mn²⁺

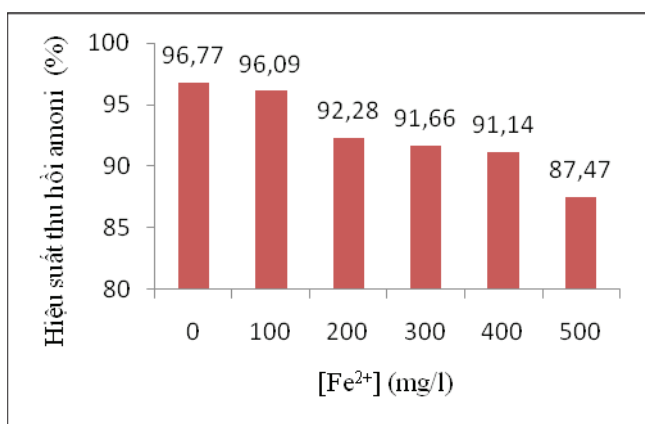
Ảnh hưởng của Fe²⁺

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Fe²⁺ đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 3 và hình 3.

Bảng 3: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Fe²⁺ đến phản ứng kết tinh MAP

Số mẫu	[Fe ²⁺] (mg/l)	pH _s	m _{KT} (g)	Nồng độ trong dịch lọc (mg/l)				Hiệu suất thu hồi amoni (%)
				Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Fe ²⁺	
1	0	8	5,91	17,2	38,82	71,62	0	96,77
2	100	6	5,42	187,2	46,90	14,57	48,160	96,09
3	200	6	5,57	242,4	92,59	14,57	156,80	92,28
4	300	6	5,7	276,0	101,21	26,30	102,48	91,66
5	400	6	5,59	278,4	106,38	33,26	102,48	91,14
6	500	6	5,66	292,8	150,34	41,09	102,48	87,47

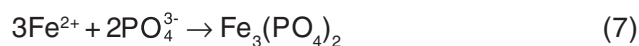
(ghi chú: m_{KT} là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Fe²⁺: dùng FeSO₄.7H₂O 99%)



Hình 3: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Fe²⁺

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 3 và hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ Fe²⁺ thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do Fe²⁺ đã tham gia phản ứng tạo kết tủa với PO₄³⁻ theo phương trình

phản ứng (7).



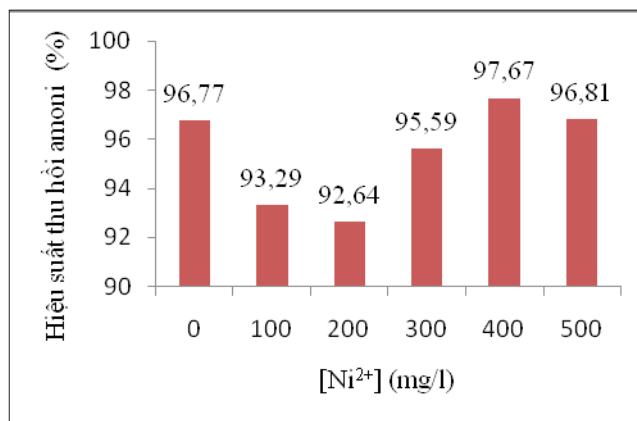
Ảnh hưởng của Ni²⁺

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Ni²⁺ đến quá trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 4 và hình 4.

Bảng 4: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Ni²⁺ đến phản ứng kết tinh MAP

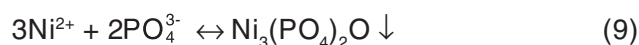
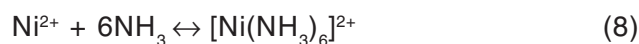
Số mẫu	[Ni ²⁺] (mg/l)	pH _s	m _{KT} (g)	Nồng độ trong dịch lọc (mg/l)				Hiệu suất thu hồi amoni (%)
				Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Ni ²⁺	
1	0	9	5,91	17,2	38,82	71,62	0	96,77
2	100	9	5,02	27,2	80,52	88,91	30,55	93,29
3	200	8	5,18	19,2	88,28	56,30	39,56	92,64
4	300	8	5,24	21,6	52,93	57,17	44,25	95,59
5	400	7	5,03	19,2	27,93	50,22	62,45	97,67
6	500	7	5,09	51,6	38,28	36,74	89,35	96,81

(ghi chú: m_{KT} là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Ni²⁺: dùng NiSO₄.6H₂O 98,5%)



Hình 4: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Ni²⁺

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 4 và hình 4 cho thấy, Ni²⁺ ảnh hưởng không lớn đến quá trình tạo MAP, điều này có thể là do Ni²⁺ đã tham gia tạo phức NH₃, nhưng khi pH của môi trường phản ứng giảm thì sẽ làm phá vỡ cân bằng tạo phức sinh ra NH₄⁺, chính điều này lại tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng tạo MAP. Ngoài ra, Ni²⁺ cũng có thể tham gia phản ứng tạo kết tủa với PO₄³⁻ theo các phương trình phản ứng (8) và (9).



Ảnh hưởng của Al³⁺

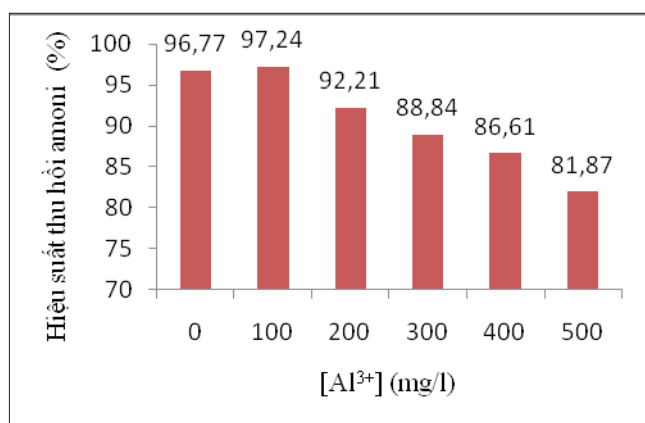
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Al³⁺ đến quá

trình tạo MAP và hiệu suất thu hồi amoni được trình bày ở bảng 5 và hình 5.

Bảng 5: kết quả khảo sát ảnh hưởng của Al^{3+} đến phản ứng kết tinh MAP

Số mẫu	$[Al^{3+}]$ (mg/l)	pH _s	m_{KT} (g)	Nồng độ trong dịch lọc (mg/l)				Hiệu suất thu hồi amoni (%)
				Mg^{2+}	NH_4^+	PO_4^{3-}	Al^{3+}	
1	0	8	5,91	17,2	38,82	71,62	0	96,77
2	100	7	5,11	48,0	33,10	87,61	34,25	97,24
3	200	7	5,03	108,0	93,45	87,17	45,02	92,21
4	300	7	4,97	98,4	133,97	88,48	78,36	88,84
5	400	7	4,88	187,2	160,69	88,04	105,27	86,61
6	500	7	4,73	196,8	217,59	88,04	124,32	81,87

(ghi chú: m_{KT} là khối lượng kết tủa thu được tính trong 1 l hỗn hợp phản ứng. Ion Al^{3+} : dùng $Al_2(SO_4)_3$)



Hình 5: sự phụ thuộc của hiệu suất thu hồi amoni vào nồng độ Al^{3+}

Từ kết quả thí nghiệm ở bảng 5 và hình 5 cho thấy, khi tăng nồng độ Al^{3+} thì hiệu suất thu hồi amoni giảm, điều này có thể là do Al^{3+} tạo kết tủa với gốc PO_4^{3-} theo phương trình phản ứng sau:



Kết luận

Các ion kim loại có trong nước thải biogas có thể gây ảnh hưởng đến quá trình tạo MAP theo 3 hướng và đều làm giảm hiệu suất thu hồi amoni như sau:

Một số ion kim loại có thể thay thế Mg^{2+} trong

quá trình tạo MAP như Ca^{2+} , Mn^{2+} ...

Một số ion kim loại có thể tạo phức với NH_3 làm giảm hiệu suất thu hồi amoni như Ni^{2+} , Fe^{2+} ...

Một số ion kim loại có thể tạo kết tủa với PO_4^{3-} cũng làm giảm hiệu suất thu hồi amoni như Fe^{3+} , Al^{3+} ...

Ngoài ra, một số ion kim loại có thể gây ảnh hưởng đồng thời đến quá trình tạo MAP bằng cách thay thế một phần Mg^{2+} và tạo kết tủa với PO_4^{3-} hoặc tạo phức với NH_3 và tạo kết tủa với PO_4^{3-} .

Tài liệu tham khảo

- [1] B.E.I Abdelrazig and J.H Sharp (1988), "Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates", *Thermochimica Acta*, **129**, pp.197-215.
- [2] Bruce E. Rittmann, Brooke Mayer, Paul Westerhoff, Mark Edwards (2011), "Capturing the lost phosphorus", *Chemosphere*, **84**, pp.846-853.
- [3] LIU Zhingang, ZHAO Qingliang, WANG Kun, LEE Duujong, QIU Wei, WANG Jianfang (2008), "Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorous as MAP from stale human urine", *Journal of Environmental Sciences*, **20**, pp.1018-1024.
- [4] I Stratful, M.D Scrimshaw and J.N Lester (2001), "Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate", *Wat. Res.*, **35(17)**, pp.4191-4199.
- [5] James D. Doyle, Simon A. Parsons (2002), "Struvite formation, control and recovery", *Water Research*, **36**, pp.3925-3940.
- [6] Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, Bruce Jefferson, Simon A. Parsons (2007), "Agglomeration of struvite crystals", *Water Research*, **41**, pp.419-425.
- [7] T Roncal-Herrero, E.H Oelkers (2011), "Experimental determination of struvite dissolution and precipitation rates as a function of pH", *Applied Geochemistry*, **26**, pp.921-928.
- [8] Y Jaffer, T.A Clark, P Pearce, S.A Parsons (2002), "Potential phosphorus recovery by struvite formation", *Water Research*, **36**, pp.1834-1842.