

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ AMONI TRONG NƯỚC THẢI BIOGAS CỦA THAN SINH HỌC TỪ TRE

Phạm Ngọc Thoa, Tăng Lê Hoài Ngân, Nguyễn Hữu Chiêm
Trường Đại học Cần Thơ

Tóm tắt

Than sinh học là một chất giàu cacbon được tạo ra từ quá trình nhiệt phân sinh khối, có thể được sử dụng trong xử lý ô nhiễm nitơ (N). Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng hấp phụ amoni trong dung dịch nước thải biogas bằng cách sử dụng than sinh học tre được nung ở 700°C. Một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni như pH dung dịch, liều lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc và nồng độ amoni ban đầu đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy số liệu thực nghiệm phù hợp với hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich. Trong đó, đường đẳng nhiệt Langmuir có sự tương ứng tốt hơn so với đường đẳng nhiệt Freundlich. Điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ amoni đạt hiệu quả cao ở pH 8, thời gian tiếp xúc 15 phút với liều lượng chất hấp phụ là 1 g/L. Dung lượng amoni hấp phụ cực đại theo Langmuir là 4,87 mg/g.

Từ khóa: Hấp phụ Amoni; Nước thải biogas; Than sinh học tre.

Abstract

Study on adsorption of ammonium ion from biogas effluent by bamboo biochar

Biochar is the carbon-rich substance produced by the pyrolysis of biomass, which can be used in the treatment of nitrogen (N) pollution. The objective of this study is to evaluate the ammonium adsorption efficiency from biogas effluent by bamboo biochar pyrolysed at 700°C. Several factors affecting ammonium adsorption capacity (i.e. solution pH, adsorbent dosage, contact time and initial ammonium concentration) were examined. The results showed that the experimental data was consistent with two isotherm adsorption models, Langmuir and Freundlich. In which, the Langmuir isotherm corresponded slightly better than the Freundlich isotherm. Optimal conditions for effective adsorption of ammonium were found at pH 8, 15 min contact time and adsorbent dose of 1 g L⁻¹. The maximum adsorption capacity of bamboo biochar for ammonium removal was 4.87 mg g⁻¹ based on the Langmuir isotherm.

Keywords: Ammonium adsorption; Biogas effluent; Bamboo biochar.

1. Giới thiệu

Amoni là một trong những tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước, khi hàm lượng amoni cao có thể dẫn đến hiện tượng phú dưỡng. Tác động dễ thấy nhất của hiện tượng phú dưỡng là tạo ra các đợt tảo nở hoa dày đặc gây mùi hôi, làm giảm độ trong của nước và làm suy giảm chất

lượng nguồn nước [1]. Hơn nữa, khi tảo chết đi sẽ bị phân hủy bởi vi sinh vật và quá trình này sẽ làm cạn kiệt lượng oxy hòa tan gây hại cho hầu hết các sinh vật thủy sinh [2]. Nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để loại bỏ amoni khỏi nước thải, bao gồm phương pháp kết tủa, kết tinh, loại bỏ sinh học, hấp phụ

và trao đổi ion. Trong đó, phương pháp hấp phụ là một trong những quy trình linh hoạt nhất và được sử dụng rộng rãi vì tính đơn giản, hiệu quả, chi phí thấp [3, 4]. Hiện nay, than sinh học được xem là một chất hấp phụ tiềm năng nhờ có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn, giàu các nhóm chức và các chất khoáng [5]. Một số loại than sinh học đã được sử dụng trong xử lý amoni và cho kết quả tốt như than bã ngô ở 400°C - 500°C, than rơm 500°C, than bạch đàn 600°C có thể hấp phụ amoni với một lượng từ 0,7 - 4,5 mg N/1g than [6, 7, 8]. Ở nghiên cứu này, cây tre được chọn để sản xuất than sinh học vì đây là loại nguyên vật liệu có sẵn, dễ tìm ở Đồng bằng sông Cửu Long. Mặt khác, tre là loại thực vật phát triển rất nhanh (có thể cao từ 90 - 120 cm/ ngày), có khả năng tái sinh trong vòng 2 - 3 năm và cho sản lượng gỗ gấp 25 lần so với các loại cây gỗ khác [9]. Vì thế, tre là sẽ một nguồn nguyên liệu dồi dào để sản xuất than sinh học trong tương lai. Mục đích chung của nghiên cứu này nhằm xác định khả năng hấp phụ amoni trên than sinh học

tre trong các điều kiện môi trường khác nhau (bao gồm thời gian tiếp xúc, pH, nồng độ amoni, và liều lượng chất hấp phụ). Kết quả này sẽ giúp đạt được những hiểu biết sâu sắc trong việc sử dụng than sinh học từ tre như một công cụ cải thiện chất lượng nước trong các trang trại chăn nuôi gia súc thông qua kỹ thuật đơn giản và dễ dàng.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Tre được dùng để tạo than thuộc loài tre gai (*Bambusa blumeana*) có tuổi từ 2 - 3 năm được thu tại huyện Châu Thành, tỉnh An Giang.

Nước thải biogas: Nước thải biogas được lấy tại hộ ông Nguyễn Văn Bình: ấp Nhơn Thành, xã Nhơn Nghĩa, huyện Phong Điền, thành phố Cần Thơ. Nước thải sau túi ủ biogas được thu từ túi ủ với vật liệu nạp là phân heo. Túi ủ đã đi vào hoạt động và sinh khí ổn định. Thông số đo đặc nước thải biogas được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Thông số đo đặc nước thải biogas

pH	EC (μ S/cm)	DO (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)
8	2385	5,14	2,45	456,73	5,63	180,04

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm dung dịch amoni tiêu chuẩn (1000 mg/L); natri hidroxit (NaOH 0,1M); axit clohydric (HCl 0,1M), xuất xứ từ Merck, Đức.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Quy trình tạo than tre trong phòng thí nghiệm

Cây tre sau khi thu về được xử lý sạch, cắt thành đoạn nhỏ, rồi đem đi cưa

để thu mùn cưa. Mùn cưa được đưa vào máy nghiền (có kích thước lỗ 0,5 mm) nghiền thành bột mịn. Bột tre sau khi nghiền được cho vào khuôn ép, ép thành viên có đường kính 5 mm và chiều dài 10 mm. Mẫu ép viên được đem sấy ở 105°C cho đến khi khối lượng không đổi rồi được lưu giữ trong bình hút ẩm. Mẫu sinh khối được cân và cho vào lò nung VMF165 (Yamada Denky, Nhật Bản),

Nghiên cứu

nung ở 700°C và giữ trong 2 giờ. Lò nung VMF165 phản ứng gia nhiệt trong môi trường khí trơ (khí nitơ) với tốc độ 10°C/phút. Sau khi quá trình đốt nung than kết thúc, mẫu than được đem ra để nguội trong bình hút ẩm, cân và tính năng suất than theo công thức (1) sau:

Tính năng suất than:

$$NS (\%) = (m_2/m_1) * 100 \quad (1)$$

m_1 : Trọng lượng mẫu trước khi nung (g)

m_2 : Trọng lượng mẫu sau khi nung (g)

2.2.2. Một số tính chất của than tre

Một số tính chất lý - hóa của than tre đã được mô tả ở nghiên cứu trước [10](NHC, và được trình bày lại ở Bảng 2.

Bảng 2. Tính chất của than tre 700°C [10]

Năng suất than (%)	28,4
Hàm lượng tro (wt.% _{db})	<13
Hàm lượng cacbon cố định (wt.% _{db})	55,06
Hàm lượng chất bay hơi wt.% _{db}	25
Độ ẩm (wt.% _{db})	5,51
VM/FC	0,47
C/N	136,36
HHV (MJ/kg)	23,33
pH	9,3
EC (μS/cm)	323,33
CEC (cmolc/kg)	13,99
Chỉ số hấp phụ iod (mg/g)	116

Ngoài ra, kết quả từ phổ FTIR cho thấy than tre 700°C chứa lượng lớn các nhóm chức O-H, C-H, C=O, C-H, C=C, C-O-C [10]. Các nhóm chức cacboxylic và phenolic trên bề mặt than sinh học có thể liên kết trực tiếp với các ion dương đa hóa trị như Si^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} để tạo thành phức hợp khoáng hữu cơ. Các khoáng chất hữu cơ thường có tác động tích cực đến quá trình chuyển hóa và hấp phụ chất dinh dưỡng của đất.

2.2.3. Xác định pH_{pzc} của than tre

Sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH ban đầu (pH_i) của dung dịch NaCl 0,1 M sao cho giá trị pH tương ứng với trị số pH từ 2 đến 12. Cân 0,05 g than tre cho vào ống ly tâm 50 mL, cho thêm vào 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M sau khi đã điều chỉnh pH. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc trong 24 giờ với tốc độ 220 vòng/phút. Sau đó, lọc dung dịch bằng giấy lọc để tách và loại bỏ than, đo pH sau (pH_f). Tính giá trị ΔpH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$), điểm giao nhau của đường cong (ΔpH) và pH_i là pH_{pzc} của than tre ở 700°C [11, 12].

2.2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ amoni của than tre

Thí nghiệm được bố trí trong phòng thí nghiệm thuộc Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Đại học Cần Thơ, với 5 lần lặp lại. Dung dịch biogas sau khi thu về sẽ được lọc để loại bỏ các chất rắn. Các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ amoni của than tre như pH dung dịch, khối lượng than, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu được xác định theo các phương pháp sau:

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch lên khả năng hấp phụ amoni: Pha loãng dung dịch biogas để đạt nồng độ amoni theo yêu cầu là 50 mg/L, cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL. Tiếp theo, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH cho từng ống tương ứng với trị số pH từ 2 đến 11. Sau đó, cho vào mỗi ống 0,5 g than tre rồi đem hỗn hợp lắc trên máy lắc ngang Ikalabortechnik với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong 2 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 μm

để tách than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích amoni bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900 [11 - 13].

Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than tre và hiệu suất hấp phụ của than được tính theo công thức như sau [11- 13]

Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than tre:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Hiệu suất hấp phụ của than tre:

$$H = \frac{(C_0 - C_e)100\%}{C_0} \quad (3)$$

Trong đó: m (g) khối lượng than; C₀ (mg/L) nồng độ NH₄⁺ trước khi hấp phụ; C_e (mg/L) nồng độ NH₄⁺ sau khi hấp phụ; q_e (mg/g) dung lượng NH₄⁺ hấp phụ trên 1 gam than; V (L) thể tích dung dịch hấp phụ; H (%) hiệu suất hấp phụ.

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng than tre đến khả năng hấp phụ amoni: Pha loãng dung dịch biogas để đạt nồng độ amoni theo yêu cầu là 50 mg/L. Dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 8 (kết quả từ thí nghiệm pH). Cân than tre với khối lượng lần lượt 0,05 g; 0,25 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g rồi cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL, sau đó tiếp tục cho vào 50 mL dung dịch biogas rồi đem hỗn hợp lắc trên máy lắc ngang Ikalabortechnik với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong 2 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 μm để tách than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích amoni bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than và hiệu

suất hấp phụ được tính theo công thức (2) và (3) [11- 13].

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lên khả năng hấp phụ amoni: Pha loãng dung dịch biogas để đạt nồng độ amoni theo yêu cầu là 50 mg/L, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 8. Cân 1 gam than tre (kết quả từ thí nghiệm khối lượng) cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL, tiếp theo cho vào các ống ly tâm 50 mL dung dịch biogas. Hỗn hợp được đem lắc trên máy lắc ngang Ikalabortechnik với tốc độ lắc 220 vòng/phút tương ứng với các mức thời gian lần lượt là 2 phút, 5 phút, 10 phút, 15 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 240 phút và 360 phút. Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 μm để tách than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích amoni bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2) và (3) [11 - 13].

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch lên khả năng hấp phụ amoni: Cân 1 gam than tre cho vào ống ly tâm chứa 50 mL dung dịch biogas đã được pha loãng có nồng độ amoni lần lượt là 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L, 400 mg/L. Dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về 8. Sau đó, hỗn hợp được đem lắc trên máy lắc ngang Ikalabortechnik với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong thời gian 15 phút (kết quả từ thí nghiệm thời gian). Tiếp theo, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 μm để tách

Nghiên cứu

than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng từ 50 - 400 lần và đem phân tích amoni bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2) và (3) [11 - 13].

Mô hình Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm cho đường đẳng nhiệt hấp phụ [11, 12, 14]. Các phương trình Langmuir và Freundlich có thể được viết như sau:

Mô hình Langmuir:

$$q_{e(L)} = \frac{(bC_e q_{\max})}{(1 + bC_e)} \quad (4)$$

Trong đó: q_e (L) (mg/g) dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ C_e ; q_{\max} (mg/g) dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp; C_e (mg/L) nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng; b : hằng số cân bằng hấp phụ.

Mô hình Freundlich:

$$q_{e(F)} = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Trong đó: $q_e(F)$ (mg/g) dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ C_e , k_F là hằng số Freundlich đặc trưng cho khả năng hấp phụ của vật liệu đối với chất bị hấp phụ, và n là tham số cường độ Freundlich, cho biết cường độ của động lực hấp phụ hoặc sự không đồng nhất bề mặt.

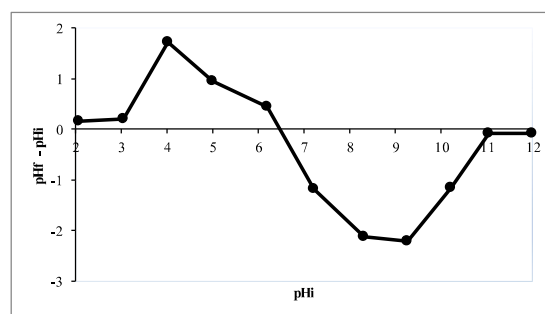
2.3. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu

Số liệu được tính toán và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2010, sau đó được phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định Duncan để so sánh sự khác nhau giữa trung bình các nghiệm thức ở độ tin cậy 95% thông qua IBM SPSS 20.0.

3. Kết quả thảo luận

3.1. Tính chất vật lý, hóa học của than tre

Giá trị pH tại nơi có tổng điện tích bề mặt thực (bên ngoài và bên trong) của than sinh học bằng 0 được định nghĩa là pH_{pzc} . Giá trị pH_{pzc} của than tre là 6,67 (Hình 2). Khi pH của dung dịch thấp hơn pH_{pzc} , bề mặt than tích điện tích dương vì chứa các ion H^+ , trong trường hợp này than sinh học sẽ hấp phụ tốt các ion âm như NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ,... ngược lại khi pH của dung dịch lớn hơn pH_{pzc} sẽ cho hấp phụ tốt đối với các ion dương như NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,... [11, 12].

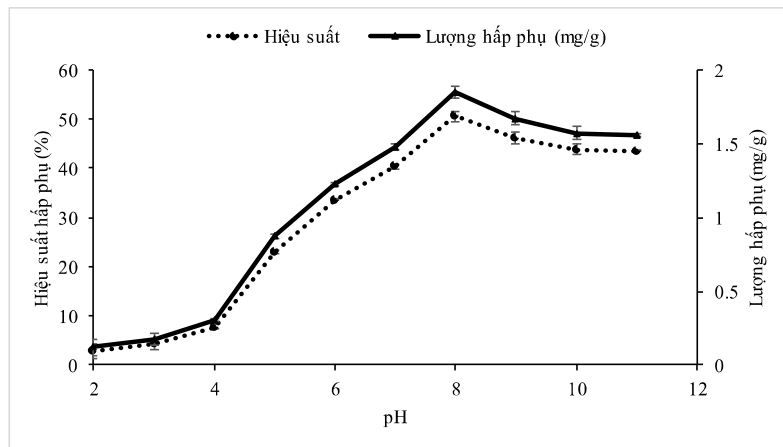


Hình 1: pH_{pzc} của than tre 700°C

3.2. Các nhân tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của than tre

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Trị số pH là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ amoni vì nó gây ảnh hưởng đến điện tích bề mặt và sự phân ly của các nhóm chức trên than sinh học và làm thay đổi đặc điểm hóa học, tốc độ khuếch tán của các chất tan [15]. Ảnh hưởng của pH dung dịch đối với hiệu quả loại bỏ amoni được thể hiện trong Hình 2.



Hình 2: Ảnh hưởng của pH dung dịch đến khả năng hấp phụ amoni

Quá trình hấp phụ amoni của than tre có thể chia làm 3 giai đoạn: Giai đoạn 1 khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 4, lượng amoni hấp phụ tăng dần từ 0,12 mg/g đến 0,3 mg/g ($p < 0,05$), đồng thời hiệu suất hấp phụ cũng tăng từ 2,9 % lên 7,8 % ($p < 0,05$). Ở giai đoạn 2 khi pH dung dịch tăng từ pH 4 đến pH 8 thì lượng amoni hấp phụ được có xu hướng tăng nhanh từ 0,87 mg/g đến 1,85 mg/g, hiệu suất hấp phụ cũng tăng từ 22,97 % lên 50,6 % ($p < 0,05$). Đến giai đoạn 3 lượng amoni hấp phụ giảm dần từ 1,85 mg/g ở pH 8 chỉ còn lại 1,56 mg/g ở pH 11, đồng thời hiệu suất hấp phụ cũng giảm mạnh từ 50,6 % chỉ còn 43,5 %. Như vậy, có thể kết luận tại pH 8 có lượng amoni hấp phụ đạt cực đại là 1,85 mg/g và hiệu suất hấp phụ cũng đạt cao nhất với 50,6 %.

Trong giai đoạn 1, lượng amoni hấp phụ được rất thấp có thể giải thích là do khi $pH < 5$ trong dung dịch tồn tại nhiều ion H^+ đã dẫn đến sự cạnh tranh giữa ion NH_4^+ và ion H^+ gây cản trở quá trình hấp phụ amoni [16]. Ngoài ra, trong khoảng giá trị pH thấp có thể quá trình hấp phụ amoni đã chịu ảnh hưởng bởi các nhóm chức proton hóa cao trên bề mặt than như C =

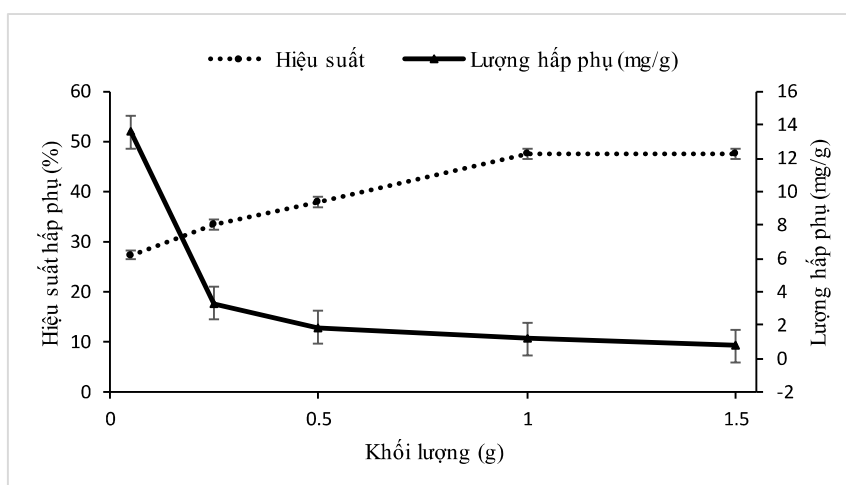
O, COO^- dẫn đến việc những ion dương khác đã đẩy lùi lực hút phân cực của ion NH_4^+ [16]. Trong giai đoạn 2, tốc độ hấp phụ amoni tăng nhanh vì khi giá trị pH tăng lượng ion H^+ giảm kết quả làm giảm sự cạnh tranh với ion NH_4^+ trên các vị trí hấp phụ, đồng thời ion OH^- có xu hướng tăng làm tăng sự liên kết với NH_4^+ . Mặt khác, từ Hình 1 cho thấy pH_{pzc} của than tre là 6,67. Hafshejania et al., (2016) [12] cho rằng khi pH của dung dịch cao hơn pH_{pzc} , bề mặt chất hấp phụ tích điện tích âm và ưu tiên hấp phụ ion dương vì vậy ở pH 8 ($> pH_{pzc}$ của than tre) liên kết tĩnh điện giữa than tre và ion NH_4^+ đã làm tăng hiệu quả hấp phụ amoni. Ngược lại, khi pH dung dịch thấp hơn pH_{pzc} của than tre bề mặt của than sinh học tích điện dương nên khả năng hấp phụ amoni giảm hiệu quả. Giai đoạn 3, khi trị số $pH > 9$ tốc độ hấp phụ amoni có xu hướng giảm vì ở $pH \geq 9$ hầu hết các ion NH_4^+ trong nước thải biogas đã chuyển đổi sang dạng $NH_3 \cdot H_2O$, và sự bốc thoát NH_3 đã làm giảm lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ amoni [17, 18]. Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ ion amoni trong nước thải biogas là pH 8. Kết quả này có sự khác biệt với một số tác giả đã thực hiện nghiên cứu

Nghiên cứu

trên dung dịch amoni tinh khiết, vì trong dung dịch chỉ tồn tại ion NH_4^+ , giá trị pH tối ưu nằm vào khoảng từ pH 6 đến pH 7,5 [7, 15]. Ngược lại, một số nghiên cứu trên nước thải thực tế báo cáo rằng ở pH 9 thì quá trình hấp phụ amoni của than sinh học mới đạt tối ưu [19 - 21]. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu cũng tìm thấy sự tương đồng với nghiên cứu của Alshameri et al., (2014) và Thornton et al., (2007) [22, 23] khi sử dụng zeolit hấp phụ amoni trong nguồn nước thải trên sông và dung dịch tinh khiết.

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng than

Bên cạnh nhân tố pH, lượng than sử dụng cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ. Kết quả từ Hình 3 cho thấy rằng khi tăng khối lượng than từ 0,05 g đến 1,5 g thì lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than có xu hướng giảm từ 13,6 g xuống 0,79 g ($p < 0,05$) nhưng hiệu suất hấp phụ amoni thì lại có xu hướng ngược lại và tăng từ 27,4 % lên 47,6 % ($p < 0,05$).



Hình 3: Ảnh hưởng của khối lượng than đến khả năng hấp phụ amoni

Bên cạnh đó, lượng amoni hấp phụ được ở nghiệm thức 1 g và nghiệm thức 1,5 g không có sự khác biệt ($p > 0,05$). Lý do có thể được giải thích như sau: khi nồng độ amoni trong dung dịch cố định thì càng nhiều than sinh học được thêm vào sẽ cung cấp càng nhiều vị trí hấp phụ và ion NH_4^+ dễ dàng được hấp phụ bởi các vị trí hoạt động này và hiệu suất hấp phụ tăng. Tuy nhiên, do sự xếp chồng lên nhau của các lớp hấp phụ dẫn đến hiện tượng che chắn các vị trí hoạt động có sẵn trên chất hấp phụ do đó khả năng hấp phụ amoni trên 1 g than bị giảm dần. Kết quả nghiên cứu phù hợp với các kết quả nghiên cứu đã được công bố

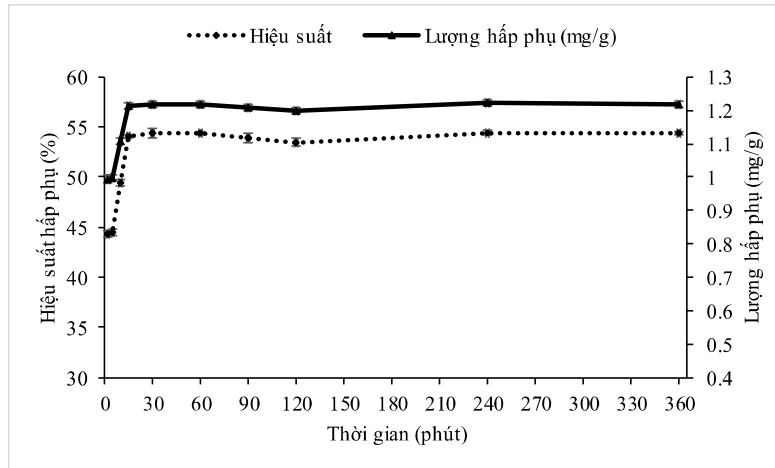
của các tác giả [16, 24] X ray diffraction and thermogravimetric analyzer. Batch adsorption studies were conducted to study the effects of pH, magnetite dosage, time and initial concentration on Cr (VI). Khối lượng than 1g được chọn sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến khả năng hấp phụ amoni của than sinh học tre được trình bày ở Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đã được nghiên cứu trong khoảng thời gian từ 2 phút đến 360 phút sử dụng dung dịch biogas có nồng độ amoni 50 mg/L, ở pH 8. Kết quả Hình 4

cho thấy quá trình này chia thành hai giai đoạn. Giai đoạn 1, lượng amoni hấp phụ trên bề mặt than sinh học tre tăng nhanh trong 15 phút đầu tiên. Sau 15 phút (bước sang giai đoạn 2), khi tăng thời gian phản ứng thì lượng amoni hấp phụ được tăng

nhẹ nhưng khác biệt không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). Như vậy, quá trình hấp phụ amoni của than tre đã đạt cân bằng sau 15 phút, tương ứng với lượng amoni hấp phụ được là 1,2 mg/g và hiệu suất hấp phụ đạt 54 %.



Hình 4: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ amoni

Điều này có thể giải thích là do các ion vận chuyển từ thể lỏng sang thể rắn do chênh lệch nồng độ dẫn đến xu hướng hấp phụ nhanh trong giai đoạn đầu [17]. Sự hấp phụ vật lý và cân bằng ion giữa chất rắn và chất lỏng được bộc lộ trong giai đoạn thứ hai, giai đoạn thứ hai chậm hơn biểu thị sự kết thúc của quá trình hấp phụ vật lý và tương ứng với sự cân bằng ion giữa pha rắn và lỏng cùng với sự giải hấp phụ nhẹ xảy ra đối với ion NH_4^+ [25]. Một số kết quả nghiên cứu tương đồng đã được báo cáo trước đây bởi nhiều tác giả [13, 18, 26]. Qua kết quả nghiên cứu có thể thấy rằng than sinh học tre hấp phụ amoni tốt nhất ở thời gian 15 phút với hiệu suất hấp phụ là 54 %.

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ

Kết quả từ Hình 5 chỉ ra rằng khi nồng độ amoni ở mức trung bình thấp tức là từ 1 mg/L đến 50 mg/L hiệu suất hấp phụ amoni của than tre tăng dần từ 34,5 % đến

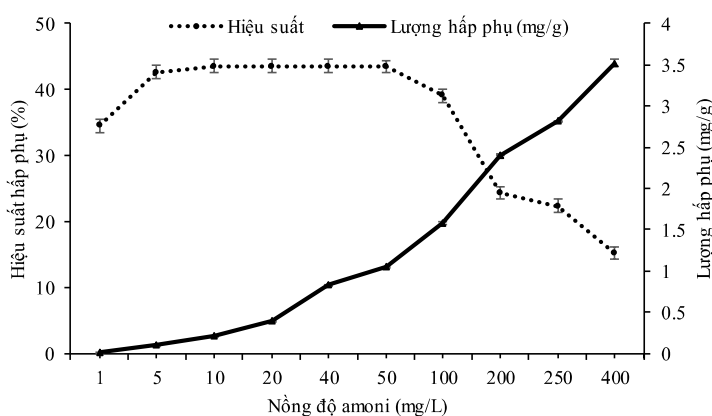
43,5 %. Khi nồng độ amoni trong nước thải tăng từ 50 mg/L lên 400 mg/L hiệu suất hấp phụ có xu hướng giảm, ở nồng độ 400 mg/L chỉ còn 15,2 %. Điều này có thể giải thích là do ở nồng độ thấp, dòng ion có khối lượng thấp như nhau và do có nhiều vị trí hoạt động trống trên than sinh học nên sự hấp phụ phụ thuộc vào nồng độ ban đầu [27]. Tuy nhiên, khi hàm lượng amoni trong dung dịch tăng lên sẽ gây ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion NH_4^+ với nhau, độ linh động của ion giảm. Đồng thời trong quá trình hấp phụ cũng diễn ra sự cạnh tranh giữa các ion dương Na^+ , K^+ , Ca^{2+} với ion NH_4^+ . Hơn nữa, cùng với việc tăng nồng độ dung dịch, sự cạnh tranh sẽ càng gay gắt. Dưới cùng một nồng độ, hiệu suất hấp phụ amoni chịu ảnh hưởng bởi ion Na^+ và ion K^+ nhiều hơn so với ion Ca^{2+} nguyên nhân chính là do ion Na^+ và ion K^+ có bán kính nhỏ hơn ion Ca^{2+} [16]

Nghiên cứu

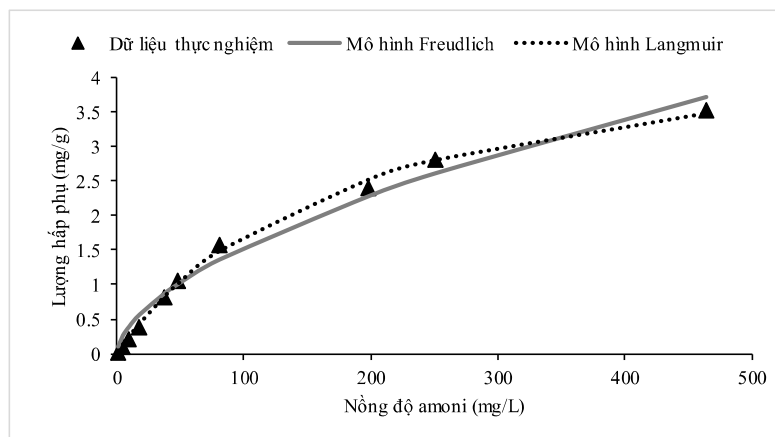
Ngược lại, lượng amoni hấp phụ trên 1 g than có xu hướng tăng dần khi tăng nồng độ amoni trong dung dịch và đạt cao nhất tại mức nồng độ 400 mg/L (3,52 mg/g). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của các tác giả [6, 8, 12].

Các đường hấp phụ đẳng nhiệt được trình bày trong Hình 6. Dung lượng hấp phụ tối đa, các hằng số tốc độ K_p , $1/n$

và hệ số hồi quy R_L^2 và R_F^2 của mô hình Langmuir và mô hình Freundlich được trình bày ở Bảng 3. Từ kết quả ở Bảng 3, giá trị R_L^2 của than sinh học tre là 0,997 cao hơn giá trị R_F^2 . Trên cơ sở đó nhận thấy rằng mô hình Langmuir phù hợp với dữ liệu thực nghiệm hơn mô hình Freundlich, và sự hấp phụ ion NH_4^+ chủ yếu xảy ra bởi sự hấp phụ đơn lớp. Kết quả này phù hợp với nhiều nghiên cứu trước đây [6, 7, 17, 20, 23].



Hình 5: Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ amoni



Hình 6: Đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir, Freundlich và thực nghiệm

Kết quả nghiên cứu từ một số tác giả trước đã cho thấy khả năng hấp phụ amoni của than sinh học còn rất hạn chế như than sinh học từ gỗ tạp ở 300°C hấp phụ được 2,8 mg/g NH_4^+ [28], than sinh học từ vỏ trấu hấp phụ 2,9 mg/g NH_4^+ [7]

và than sinh học từ bã ngô ở 600°C hấp phụ được 0,8 mg NH_4^+ trên mỗi gam than sinh học [6]. Tuy nhiên, từ kết quả nghiên cứu ở Bảng 3 nhận thấy than tre có khả năng hấp phụ tốt amoni với dung lượng hấp phụ cực đại theo Langmuir đạt 4,87

mg/g ngay cả trong dung dịch nước thải biogas vốn tồn tại nhiều thành phần như NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} và chất hữu cơ. Điều

này cho thấy than tre có thể trở thành một chất hấp phụ amoni tiềm năng, có tính ứng dụng cao trong xử lý nước thải.

Bảng 3. Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich		
b	q_{maxL} (mg/g)	R_L^2	k_F	n	R_F^2
0,00054	4,87	0,997	0,11	1,75	0,983

4. Kết luận và kiến nghị

4.1. Kết luận

Than tre có $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,67$, quá trình hấp phụ amoni của than tre diễn ra tốt và đạt cực đại ở $\text{pH} = 8$ với khối lượng than bằng 1 g, sau 15 phút quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt cho thấy quá trình hấp phụ amoni trên bề mặt than tre tuân theo mô hình Langmuir, với hệ số tương quan $R^2 = 0,997$, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 4,87 mg/g. pH của nước thải biogas ban đầu là 8 điều này cho thấy có thể dùng than tre để xử lý trực tiếp trên nước thải biogas mà không cần điều chỉnh pH .

4.2. Kiến nghị

Tiến hành các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá khả năng đáp ứng của cây trồng đối với than tre sau khi hấp phụ amoni giúp tăng năng suất cây trồng và hạn chế được lượng phân bón hóa học thải vào môi trường.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Dự án Cải tạo nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6, được hỗ trợ từ nguồn vốn vay ODA của Nhật Bản (E7).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Chislock M.F, E. Doster, R. A. Zitomer, and A. E. & Wilson (2013). *Eutrophication-Causes and Effects*. J. Am. Water Works Assoc., vol. 61, no. 6, pp. 272 - 275.

[2]. Arend, K. K, B. Dmitry, D. CJoseph, A. Stuart, J. R. James, K. R. Daniel, D. Scavia, D. S. Schwab, and T.Höök (2011). *Seasonal and interannual effects of hypoxia on fish habitat quality in central Lake Erie*. Freshw. Biol., vol. 56, pp. 366 - 383.

[3]. Gupta, V.K., H. Sadegh, H., M. Yari, R. Shahryari Ghoshekandi, B. Maazinejad, and M. Chahardori (2015). *Removal of ammonium ions from wastewater a short review in development of efficient methods*. Glob. J. Environ. Sci. Manag., vol. 1, no. 2, pp. 149 - 158.

[4]. Abdehagh, N. F., H. Tezel, and J. Thibault (2013). *Adsorbent screening for biobutanol separation by adsorption: Kinetics, isotherms and competitive effect of other compounds*. Adsorption, vol. 19, no. 6, pp. 1263 - 1272.

[5]. Lehmann, J and S. Joseph (2012). *Biochar for Environmental Management*.

[6]. Fidel, R.B., D. A. Laird, and K. A. Spokas (2018). *Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent*. Sci. Rep., vol. 8, no. 1, pp.1 - 10.

[7]. Khalil, A., N. Sergeevich, and V. Borisova (2018). *Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption*. Adsorpt. Sci. Technol., vol. 36, no. 5 - 6, pp. 1294 - 1309.

[8]. Yao, Y., B. Gao, M. Zhang, M. Inyang, and A. R. Zimmerman (2012). *Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil*. Chemosphere, vol. 89, no. 11, pp. 1467 - 1471.

[9]. Sritong, C., A. Kunavongkrit, and C. Piumsombun (2012). *Bamboo: An Innovative Alternative Raw Material for Biomass Power Plants*. Int. J. Innov. Manag. Technol., vol. 3, No.6, no. 2012, pp. 759 - 762.

[10]. Nguyen X.L., P.T. M. Do, C. H. Nguyen, R. K.T. Okayama, T. N. Pham, P.D. Nguyen, and T.Miyanishi (2018). *Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in the Mekong Delta, Vietnam*. Bioresources, vol. 13, no. 4, pp. 41 - 72.

- [11]. Tran, H.N., S.J. You, and H.P. Chao (2016). *Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar*. Waste Manag. Res., vol. 34, no. 2, pp. 129 - 138.
- [12]. Hafshejania, L.D., A. Hooshmanda, A. A. Naseria, A. S. Mohammadia, F. Abbasib, and B. C (2016). *Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar*. Ecol. Eng., vol. 95, pp. 101 - 111.
- [13]. Marañón, E., M. Ulmanu, Y. Fernández, I. Anger, and L. Castrillón (2006). *Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff*. J. Hazard. Mater., vol. 137, no. 3, pp. 1402 - 1409.
- [14]. Kołodyńska, D., R. Wnetrzak, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, W. Kwapin'ski, and Z. Hubicki (2012). *Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal*. Chem. Eng. J., vol. 197, no. July, pp. 295 - 305.
- [15]. Niu, Y., Y. Zhao, B. Xi, X. Hu, X. Xia, L. Wang, D. L., and J. Lu (2012). *Removal of ammonium from aqueous solutions using synthetic zeolite obtained from coal fly-ash*. Fresenius Environ. Bull., vol. 21, no. 7, pp. 1732 - 1739.
- [16]. Peiyu, L., Y. Haiou, H. Jinling, Z. Yuting, and C. Hongyang (2016). *The Review on Adsorption and Removing Ammonia Nitrogen with Biochar on its Mechanism*. Matec web conf., vol. 67, pp. 1 - 11.
- [17]. Halim, A.A., M. T. Latif, and A. Ithnin (2013). *Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon*. World Appl. Sci. J., vol. 24, no. 1, pp. 1 - 6.
- [18]. Manikam, M.K., A. A. Halim, M. M. Hanafiah, and R. R. Krishnamoorthy (2019). *Removal of ammonia nitrogen, nitrate, phosphorus and cod from sewage wastewater using palm oil boiler ash composite adsorbent*. Desalin. Water Treat., vol. 149, no. 2019, pp. 23 - 30.
- [19]. Ham, K., B. S. Kim, and K. Y. Choi (2018). *Enhanced ammonium removal efficiency by ion exchange process of synthetic zeolite after Na⁺ and heat pretreatment*. Water Sci. Technol., vol. 78, no. 6, pp. 1417 - 1425.
- [20]. Boopathy, R., S. Karthikeyan, A. B. Mandal, and G. Sekaran (2013). *Adsorption of ammonium ion by coconut shell-activated carbon from aqueous solution: Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies*. Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 20, no. 1, pp. 533 - 542.
- [21]. Sarkhot, D.V., T. A. Ghezzehei, and A. A. Berhe (2013). *Effectiveness of Biochar for Sorption of Ammonium and Phosphate from Dairy Effluent*. J. Environ. Qual., vol. 42, no. 5, pp. 1545 - 1554.
- [22]. Thornton, A., P. Pearce, and S. A. Parsons (2007). *Ammonium removal from solution using ion exchange on to MesoLite, an equilibrium study*. J. Hazard. Mater., vol. 147, no. 3, pp. 883 - 889.
- [23]. Alshameri, A., A. Ibrahim, A. M. Assabri, X. Lei, H. Wang, and C. Yan (2014). *The investigation into the ammonium removal performance of Yemeni natural zeolite: Modification, ion exchange mechanism, and thermodynamics*. Powder Technol., vol. 258, pp. 20 - 31.
- [24]. Padmavathy, K.S., G. Madhu, and P. V. Haseena (2016). *A study on Effects of pH, Adsorbent Dosage, Time, Initial Concentration and Adsorption Isotherm Study for the Removal of Hexavalent Chromium (Cr (VI)) from Wastewater by Magnetite Nanoparticles*. Procedia Technol., vol. 24, pp. 585 - 594.
- [25]. Long, X.L., H. Cheng, Z.-L. Xin, W.-D. Xiao, W. Li, and W.K. Yuan (2008). *Adsorption of Ammonia on Activated Carbon from Aqueous Solutions*. Environ. Prog., vol. 27, no. 2, pp. 225 - 233.
- [26]. Murkani, M., M. Nasrollahi, M. Ravanbakhsh, P. Bahrami, and N. Jaafarzadeh (2015). *Evaluation of natural zeolite clinoptilolite efficiency for the removal of ammonium and nitrate from aquatic solutions*. Environ. Heal. Eng. Manag. J., vol. 2, no. 1, pp. 17 - 22.
- [27]. Qu, B., J. Zhou, X. Xiang, C. Zheng, H. Zhao, and X. Zhou, (2008). *Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils*. J. Environ. Sci., vol. 20, no. 6, pp. 704 - 709.
- [28]. Gai, X., H. Wang, J. Liu, L. Zhai, S. Liu, T. Ren, H. Liu (2014). *Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate*. PLoS One, vol. 9, no. 12, pp. 1 - 19.

BBT nhận bài: 02/7/2021; Phản biện xong: 12/7/2021; Chấp nhận đăng: 22/9/2021