

STUDY ON AMMONIUM ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION USING Fe₃O₄/ZnO

Vu Thi Thanh Huyen, Nguyen Thi Huyen, Nguyen Thanh Nam, Pham Quang Huy, Do Thuy Tien*
Hanoi Pedagogical University 2

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	18/3/2024	In this study, composite materials between Fe ₃ O ₄ and ZnO (Fe ₃ O ₄ /ZnO) were synthesized by simple chemical method to remove ammonium in aqueous solution. The characteristics of Fe ₃ O ₄ /ZnO were evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectra (FTIR). The adsorption process of Fe ₃ O ₄ /ZnO for ammonium was evaluated through batch experiments to examine various parameters, including solution pH, material content, contact time and initial ammonium concentration. The results show that ammonium could be removed well by using Fe ₃ O ₄ /ZnO due to electrostatic attraction and functional groups on the surface of composite materials. The ammonium adsorption capacities of Fe ₃ O ₄ /ZnO reached 39.37 mg/g, at an initial ammonium concentration of 20 mg/L, pH = 7, material content of 1 g/L and contact time of 20 min. Initial testing using Fe ₃ O ₄ /ZnO material to treat ammonium in domestic wastewater showed quite satisfactory treatment efficiency. The Fe ₃ O ₄ /ZnO composite material promises to be a material capable of treating ammonium in water quite well.
Revised:	29/5/2024	
Published:	30/5/2024	

KEYWORDS

Fe₃O₄/ZnO
Ammonium
Adsorption
Composite materials
Wastewater

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ AMONI TRONG NƯỚC CỦA VẬT LIỆU TỔ HỢP Fe₃O₄/ZnO

Vũ Thị Thanh Huyền, Nguyễn Thị Huyền, Nguyễn Thanh Nam, Phạm Quang Huy, Đỗ Thủy Tiên*
Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	18/3/2024	Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp giữa Fe ₃ O ₄ và ZnO (Fe ₃ O ₄ /ZnO) đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học đơn giản để loại bỏ amoni trong dung dịch nước. Đặc điểm bề mặt của vật liệu Fe ₃ O ₄ /ZnO được đánh giá bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Các thí nghiệm hàng loạt đã được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch, hàm lượng vật liệu hấp phụ, thời gian tiếp xúc và nồng độ amoni ban đầu đến khả năng hấp phụ amoni của Fe ₃ O ₄ /ZnO. Kết quả chỉ ra rằng vật liệu Fe ₃ O ₄ /ZnO có khả năng hấp phụ amoni nhờ lực hút tĩnh điện và các nhóm chức trên bề mặt vật liệu tổ hợp. Dung lượng hấp phụ amoni cực đại của Fe ₃ O ₄ /ZnO đạt 39,37 mg/g ở nồng độ amoni ban đầu là 20 mg/L, pH = 7, hàm lượng vật liệu hấp phụ là 1 g/L và thời gian tiếp xúc là 20 phút. Thử nghiệm ban đầu sử dụng vật liệu tổ hợp Fe ₃ O ₄ /ZnO để xử lý amoni trong nước thải sinh hoạt cho thấy hiệu quả xử lý khá khả quan. Vật liệu tổ hợp Fe ₃ O ₄ /ZnO hứa hẹn sẽ là một vật liệu có khả năng xử lý khá tốt amoni trong nước.
Ngày hoàn thiện:	29/5/2024	
Ngày đăng:	30/5/2024	

TỪ KHÓA

Fe₃O₄/ZnO
Amoni
Hấp phụ
Vật liệu tổ hợp
Nước thải

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.9918>

* Corresponding author. Email: dothuytien@hpu2.edu.vn

1. Giới thiệu

Trong những năm qua, việc xử lý chất thải công nghiệp và nông nghiệp không đúng cách đã dẫn đến những vấn đề môi trường và ảnh hưởng đến sức khỏe con người [1]. Amoni (NH_4^+) là hợp chất của nitrogen (N) thường gặp nhất trong nước thải. Amoni không gây độc trực tiếp cho con người nhưng sản phẩm chuyển hoá từ amoni là nitrite và nitrate lại là các sản phẩm có độc tính cao. Các hợp chất nitrite và nitrate hình thành do quá trình oxi hoá của vi sinh vật trong quá trình xử lý, tăng trữ và chuyển tải nước đến người tiêu dùng. Hàm lượng chất dinh dưỡng N trong nguồn nước tăng cao dẫn đến “phú dưỡng” nguồn nước và có thể dẫn đến nhiều vấn đề khác nhau như tảo độc nở hoa, cá chết và ảnh hưởng đến chất lượng nước [2], [3]. Đặc biệt, nó gây độc cho một số loài cá ngay ở nồng độ thấp (3 ppm) [4]; Nitrate (NO_3^-) và nitrite (NO_2^-) có nguồn gốc từ NH_4^+ có liên quan đến các bệnh ở người như methemoglobinemia. Điều này gây ra những rủi ro đáng kể cho hệ sinh thái dưới nước cũng như sức khỏe con người.

Các phương pháp xử lý amoni phổ biến hiện nay là hấp phụ, tháp tripping, kết tủa hóa học, điện hóa, sinh học... Tuy nhiên, tháp tripping tiêu tốn nhiều năng lượng, kết tủa hóa học lại tạo ra môi trường ô nhiễm thứ cấp. Vì vậy, trong những năm gần đây, hấp phụ là phương pháp được ưa chuộng hơn để xử lý amoni trong nước do dễ hoạt động và chi phí thấp. Việc nghiên cứu, chế tạo vật liệu như than hoạt tính, vật liệu tổ hợp... có dung lượng hấp phụ và độ chọn lọc cao, rẻ tiền, dễ kiểm chế loại bỏ amoni trong nước đã và đang thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước.

Cho đến nay ZnO là một chất xúc tác quang hóa đã được sử dụng phổ biến với ưu điểm là hoạt tính quang học cao, không độc hại và chi phí sản xuất thấp [5], [6]. Vì ZnO có hiệu quả trong việc tạo ra gốc hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) nên vật liệu quang xúc tác ZnO đã được sử dụng để loại bỏ chất ô nhiễm trong dung dịch nước [7], [8]. Bên cạnh đó, để nâng cao hiệu quả quang xúc tác cũng như nâng cao hiệu suất xử lý môi trường thì việc chế tạo các loại vật liệu tổ hợp giữa ZnO và các hạt nano từ tính như Fe_3O_4 cũng đã được quan tâm nghiên cứu [9] – [11]. Tuy nhiên, các nghiên cứu ứng dụng ZnO như là chất hấp phụ và đặc biệt là vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ sử dụng trong hấp phụ vẫn còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ tổng hợp bằng phương pháp hóa học được sử dụng làm chất hấp phụ amoni trong nước. Đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ thông qua khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như pH, thời gian hấp phụ, hàm lượng vật liệu hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu. Từ đó ước tính được dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất chính để chế tạo vật liệu tổ hợp bao gồm: Fe_3O_4 , $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck), độ sạch >99%; NaOH 96%, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (Trung Quốc). Để khảo sát khả năng hấp phụ amoni của vật liệu cần thêm dung dịch $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50%, dung dịch amoni chuẩn được pha từ muối NH_4Cl (Merck), thuốc thử Nessler (Merck), nước cất.

Các thiết bị cần thiết bao gồm máy li tâm (Vison, Hàn Quốc), khuấy từ IKA (Đức), máy đo pH cầm tay CDC401- HACH, máy quang phổ UV- VIS 730 (Nhật Bản).

2.2. Chế tạo vật liệu tổ hợp

Hòa tan 3,5 (g) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ với 50 mL $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ trong cốc 250 mL. Thêm tiếp khoảng 3 mL dung dịch NaOH 1M để dung dịch ban đầu đạt pH = 12,76, ta thu được kết tủa keo. Sau đó, thêm một lượng Fe_3O_4 cần thiết theo tỉ lệ khối lượng ZnO với Fe_3O_4 là 1:1; 1:7,5; 2:1 rồi khuấy đều khoảng 30 phút. Hỗn hợp tạo thành được thủy nhiệt ở 150°C trong 5h. Rửa hỗn hợp sau phản ứng bằng ethanol rồi sấy chân không ở 60°C trong 5h [12]. Các vật liệu tổ hợp thu được ký hiệu lần lượt là FZO-1:1; FZO-1:7,5 và FZO-2:1.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ

Để đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$, hàng loạt thí nghiệm hấp phụ theo mẻ được thực hiện trong bình tam giác 50 mL ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 2^\circ\text{C}$). Tiến hành khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ như: pH, thời gian hấp phụ, hàm lượng vật liệu hấp phụ và nồng độ amoni ban đầu, ở điều kiện nào thì giá trị của điều kiện đó được điều chỉnh theo một thang, các giá trị khác cố định với hàm lượng chất hấp phụ 1 g/L; thời gian hấp phụ là 20 phút; nồng độ amoni ban đầu là 20 mg/L. Các điều kiện khảo sát bao gồm: pH (3÷9), thời gian hấp phụ (5÷80 phút), hàm lượng chất hấp phụ (0,2÷5 g/L) và nồng độ amoni ban đầu (10÷50 mg/L). Các thí nghiệm hấp phụ thực hiện trên máy khuấy từ với tốc độ 120 vòng/phút ở nhiệt độ phòng. Sau khi hấp phụ, lắng, li tâm và xác định nồng độ amoni. Nồng độ amoni trước và sau hấp phụ được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS ở bước sóng 534 nm, đường chuẩn $y = 7,7854x - 0,0081$ với $R^2 = 0,9995$ tại phòng thí nghiệm khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2. Từ đó tính dung lượng hấp phụ theo phương trình (1) và hiệu suất hấp phụ theo phương trình (2). Mỗi thí nghiệm được lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình để đánh giá. Số liệu được phân tích bằng phần mềm Excel, đồ thị và mô hình hấp phụ được thực hiện bằng phần mềm Origin 2019. Số liệu trên đồ thị được trình bày dưới dạng trung bình \pm độ lệch chuẩn.

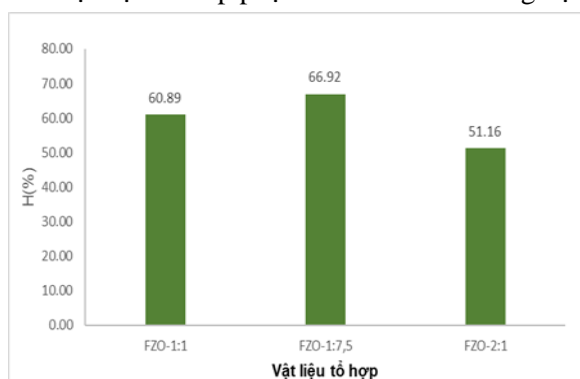
$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1); \quad H = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

Trong đó: q : dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g); C_0 : nồng độ amoni ban đầu (mg/L); C_t : nồng độ amoni còn lại sau khi hấp phụ (mg/L); m : khối lượng chất hấp phụ (g); V : thể tích dung dịch amoni (L).

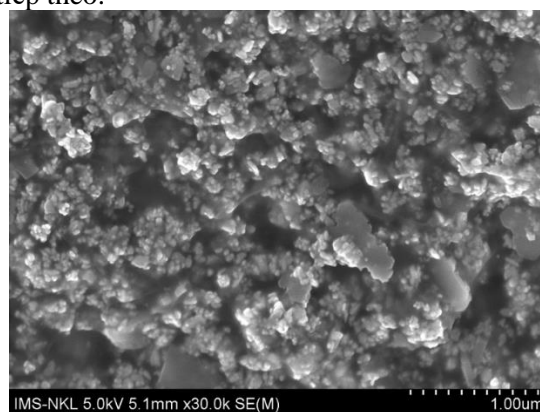
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đánh giá khả năng hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

Kết quả trên Hình 1 cho thấy, các mẫu vật liệu tổ hợp có khả năng hấp phụ amoni khá tốt ($H > 51\%$). Khi thay đổi tỉ lệ hàm lượng các chất thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu tổ hợp có xu hướng thay đổi rõ rệt. Khi tăng hàm lượng Fe_3O_4 lên thì hiệu suất hấp phụ amoni tăng lên và ở tỉ lệ khối lượng $\text{ZnO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ là 1:7,5 thì hiệu suất hấp phụ amoni của vật liệu tổ hợp là cao nhất, hiệu suất hấp phụ đạt 66,92%, tương ứng với dung lượng hấp phụ đạt 13,38 mg/g. Tuy nhiên khi tiếp tục tăng hàm lượng ZnO lên thì dung lượng hấp phụ của vật liệu tổ hợp lại có chiều hướng giảm. Do đó, trong nghiên cứu này mẫu vật liệu tổ hợp $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ tỉ lệ 1:7,5 (FZO-1:7,5) được chọn làm vật liệu để hấp phụ amoni cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 1. Ảnh hưởng của tỉ lệ $\text{ZnO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ đến hiệu suất hấp phụ amoni

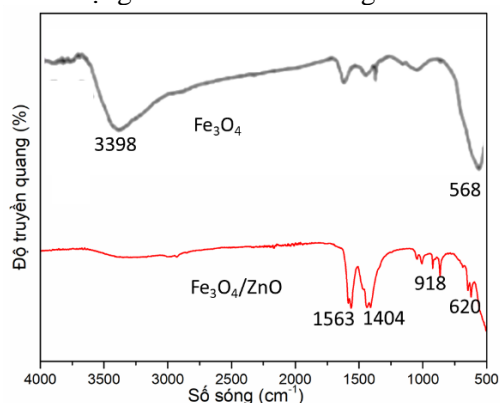


Hình 2. Hình ảnh SEM của vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$

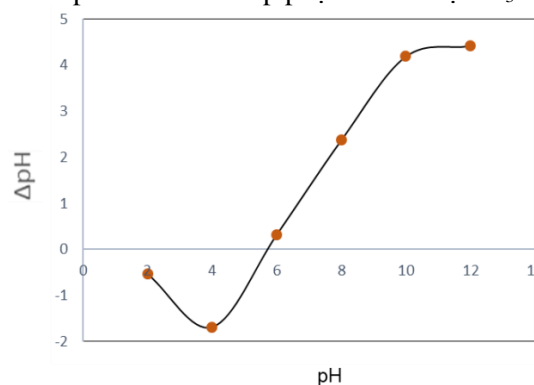
3.2. Đặc điểm cấu trúc bề mặt của vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/ZnO

Hình ảnh SEM của vật liệu (Hình 2) chỉ ra rằng hình thái bề mặt của Fe_3O_4/ZnO có cấu trúc không đồng nhất, các hạt nhỏ được phân tán đều trên nền chất mịn và có nhiều lỗ rỗng. Với kết quả này cho thấy vật liệu Fe_3O_4/ZnO có khả năng hấp phụ amoni khá tốt nhờ các lỗ rỗng trên bề mặt.

Kết quả xác định phổ hồng ngoại của Fe_3O_4 (Hình 3) cho thấy xuất hiện dao động tại vị trí 568 cm^{-1} là dao động kéo dài giữa oxygen và iron trong Fe_3O_4 [13]. Dao động tại vị trí 3398 cm^{-1} là do dao động kéo dài và uốn cong của liên kết O-H của phân tử nước hấp phụ trên bề mặt Fe_3O_4 .



Hình 3. Phổ hồng ngoại FTIR của Fe_3O_4 và Fe_3O_4/ZnO



Hình 4. Đồ thị xác định điểm đẳng điện pH_{PZC} của Fe_3O_4/ZnO

Kết quả trên Hình 3 cũng cho thấy trên bề mặt vật liệu tổ hợp Fe_3O_4/ZnO , ngoài những dao động xuất hiện trên bề mặt Fe_3O_4 còn xuất hiện thêm dao động kéo dài của liên kết Zn–O trong oxit kẽm tại vị trí 620 cm^{-1} . Bên cạnh đó, trên bề mặt vật liệu Fe_3O_4/ZnO cũng xuất hiện dao động tại các vị trí 918 cm^{-1} , 1404 cm^{-1} và 1563 cm^{-1} là dao động kéo dài và uốn cong của liên kết O-H của phân tử nước hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Kết quả này cũng khá phù hợp với kết quả nghiên cứu của Suresh D. Kulkarni và cs [11].

Điểm đẳng điện (pH_{PZC}) là một thông số đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các chất từ dung dịch lên bề mặt chất rắn. Kết quả xác định pH_{PZC} của vật liệu Fe_3O_4/ZnO trên Hình 4 cho thấy bề mặt vật liệu có tính acid yếu ($pH_{PZC} = 5,76$). Khi giá trị pH của dung dịch $< pH_{PZC}$, bề mặt vật liệu tích điện dương nên hấp phụ các anion tốt hơn. Ngược lại khi pH của dung dịch $> pH_{PZC}$, bề mặt vật liệu tích điện âm, kết quả hấp phụ các cation tốt hơn [14]. Giá trị pH_{PZC} chính là cơ sở để giải thích rõ hơn cơ chế của quá trình hấp phụ amoni và để xác định giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ amoni trong nước trên vật liệu Fe_3O_4/ZnO .

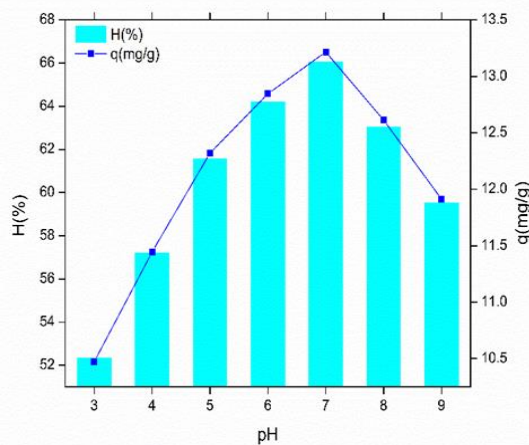
3.3. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu Fe_3O_4/ZnO

3.3.1. Ảnh hưởng của pH

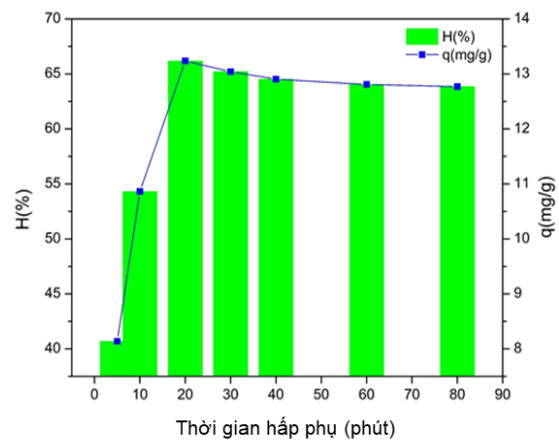
Độ pH của dung dịch là một yếu tố quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ để loại bỏ các chất hữu cơ và kim loại nặng trong môi trường nước vì nó ảnh hưởng lớn đến các dạng hấp phụ chiếm ưu thế và điện tích bề mặt của chất hấp phụ trong dung dịch [15]. Do đó, pH dung dịch amoni đã được khảo sát trong khoảng từ 3÷9.

Kết quả trên Hình 5 cho thấy khi tăng giá trị pH dung dịch từ 3÷7 thì dung lượng hấp phụ amoni của Fe_3O_4/ZnO có xu hướng tăng dần, dung lượng hấp phụ cao nhất tại $pH = 7$ với $q = 13,22\text{ mg/g}$ tương ứng với hiệu suất xử lý amoni đạt 66,08%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng giá trị pH dung dịch lên (từ 7÷9) thì khả năng xử lý amoni của vật liệu lại giảm mạnh. Điều này có thể được giải thích như sau: vật liệu Fe_3O_4/ZnO có giá trị pH_{PZC} là 5,76 (Hình 4) cho thấy điện tích bề mặt của vật liệu là dương khi giá trị pH của dung dịch thấp hơn giá trị pH_{PZC} . Hơn nữa, trong môi trường acid mạnh nồng độ ion H^+ cao và ion amoni tồn tại chủ yếu ở dạng NH_4^+ [16], nên có sự hấp phụ cạnh tranh của ion H^+ với ion NH_4^+ do đó tại các giá trị pH này dung lượng hấp phụ

amoni của vật liệu tổ hợp thấp. Ngược lại, khi giá trị pH của dung dịch lớn hơn giá trị pH_{PZC} thì bề mặt vật liệu Fe_3O_4/ZnO tích điện âm, nên khả năng hấp phụ tăng nhanh do amoni ở $pH < 7$ tồn tại chủ yếu ở dạng cation nên amoni trong dung dịch lúc này bị hút tĩnh điện bởi bề mặt tích điện âm của Fe_3O_4/ZnO . Số lượng ion H^+ trong dung dịch giảm khi pH tăng, dẫn đến tương tác tĩnh điện mạnh hơn, do đó dung lượng hấp phụ amoni cao nhất ở $pH = 7$. Ở $pH > 7$, khả năng hấp phụ amoni giảm mạnh là do sự gia tăng nồng độ OH^- trong dung dịch, bên cạnh đó ở $pH > 7$ amoni tồn tại chủ yếu ở dạng NH_3 . Do gia tăng điện tích âm trên bề mặt vật liệu nên lực hút tĩnh điện giữa bề mặt Fe_3O_4/ZnO và amoni giảm mạnh dẫn đến trong môi trường kiềm thì khả năng hấp phụ amoni của Fe_3O_4/ZnO đều rất thấp. Điều này chứng tỏ rằng, cơ chế hấp phụ amoni lên vật liệu Fe_3O_4/ZnO chủ yếu là hấp phụ trên bề mặt thông qua lực hút tĩnh điện giữa bề mặt Fe_3O_4/ZnO tích điện âm với amoni tồn tại ở dạng NH_4^+ và lấp đầy lỗ rỗng. Kết quả này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu của các tác giả khác đã công bố [16], [17].



Hình 5. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni với $C_0 = 20$ mg/L



Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến khả năng hấp phụ amoni với $pH = 7$; $C_0 = 20$ mg/L

3.3.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

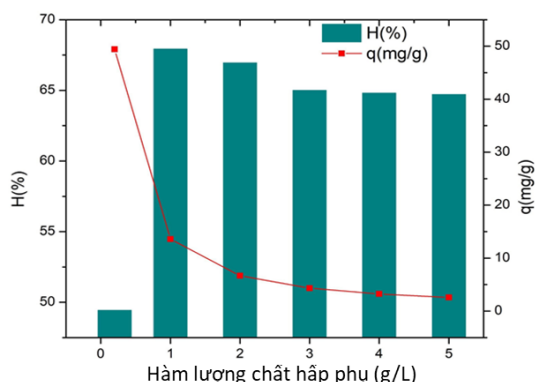
Từ kết quả trên Hình 6 có thể kết luận rằng thời gian hấp phụ có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp phụ amoni lên bề mặt Fe_3O_4/ZnO . Trong khoảng thời gian từ 5÷20 phút đầu dung lượng hấp phụ amoni của vật liệu tăng tương đối nhanh từ 8,14 mg/g đến 13,24 mg/g (tương ứng với hiệu suất xử lý tăng từ 40,68% đến 66,18%) và dần ổn định trong khoảng thời gian 20÷60 phút. Kết quả cũng cho thấy ở $t = 20$ phút, dung lượng hấp phụ amoni của Fe_3O_4/ZnO là 13,24 mg/g với hiệu suất xử lý amoni là 66,18%. Theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt thì các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại, liên quan đến yếu tố thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, thời gian ngắn thì chưa đủ đến các trung tâm hoạt động trên bề mặt chất hấp phụ được “lấp đầy” bởi amoni. Ngược lại khi thời gian dài thì lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất hấp phụ càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại vào trong nước càng lớn nên hiệu quả hấp phụ gần như không tăng và dần đạt đến trạng thái cân bằng. Kết quả trên cho thấy, thời gian hấp phụ tối ưu cho nghiên cứu này là 20 phút.

3.3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hấp phụ

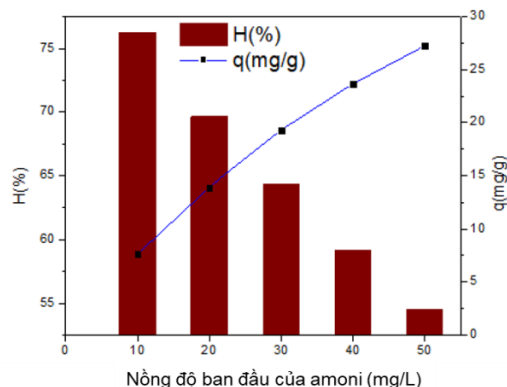
Việc tăng hiệu suất hấp phụ amoni của vật liệu là do việc tăng số lượng các vị trí hấp phụ. Tuy nhiên đến một giá trị nhất định hiệu suất hấp phụ là cực đại thì việc tăng hàm lượng chất hấp phụ không còn ý nghĩa. Kết quả thể hiện trên Hình 7 cho thấy trong khoảng hàm lượng từ 0,2÷1 (g/L) thì hiệu suất hấp phụ amoni tăng lên và ổn định dần trong khoảng hàm lượng từ 1÷5 (g/L). Vì vậy chúng tôi chọn hàm lượng vật liệu Fe_3O_4/ZnO là 1 g/L cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3.4. Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu

Kết quả trên Hình 8 cho thấy nồng độ dung dịch ban đầu càng cao thì hiệu suất xử lý amoni càng giảm, ngược lại dung lượng hấp phụ amoni lại tăng. Kết quả này cũng phù hợp với phương trình (1) và (2). Có thể giải thích như sau: khi nồng độ amoni ban đầu còn thấp các trung tâm hoạt động trên bề mặt Fe₃O₄/ZnO vẫn chưa được lấp đầy bởi amoni nên hiệu suất hấp phụ của vật liệu cao. Do đó, càng tăng nồng độ amoni thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu sẽ giảm. Tuy nhiên, đến một thời điểm nào đó, khi các trung tâm trên đã được che phủ bởi amoni thì bề mặt Fe₃O₄/ZnO sẽ trở nên bão hòa. Kết quả nghiên cứu này cũng phù hợp với xu hướng của các nghiên cứu trước đây đã công bố. Nguyễn Thế Duyên và cộng sự [18] đã chỉ ra sự giảm hiệu quả xử lý amoni bằng Zeolite thương mại khi tăng nồng độ ban đầu.

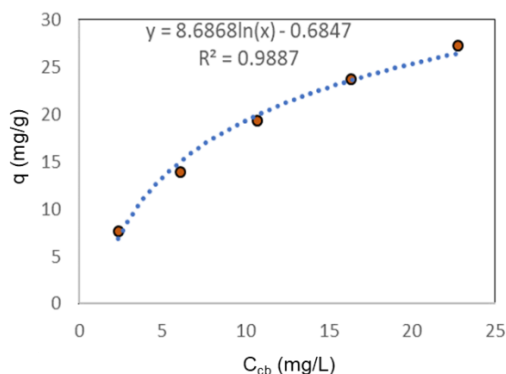


Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ amoni với pH = 7, thời gian hấp phụ 20 phút; C_o = 20mg/L

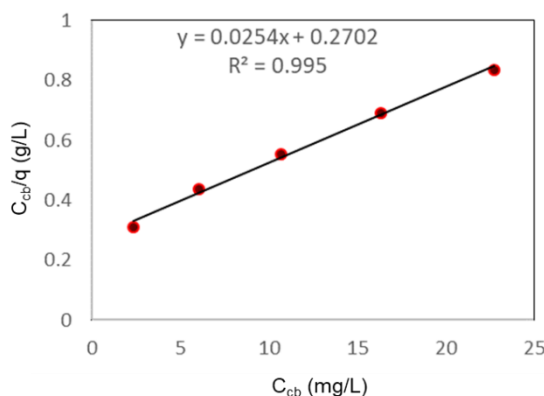


Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu đến khả năng hấp phụ với pH = 7, thời gian hấp phụ 20 phút; hàm lượng vật liệu 1 (g/L)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là mô hình toán học mô tả sự phân bố của hàm lượng amoni trong nước, dựa trên các giả định liên quan đến đồng nhất/không đồng nhất của vật liệu hấp phụ. Quá trình hấp phụ amoni xảy ra trong dung dịch nước vì vậy mô hình Langmuir được sử dụng phổ biến nhất với độ chính xác cao hơn [19]. Kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ amoni của vật liệu tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir $\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_m} C_{cb} + \frac{1}{q_m \cdot b}$ (3), như kết quả trên Hình 9. Trong đó: C_{cb} là nồng độ amoni còn lại trong dung dịch khi hệ đạt cân bằng (mg/L); q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); q_m: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); b là hằng số Langmuir.



Hình 9. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu hấp phụ đối với amoni



Hình 10. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với amoni

Từ đồ thị trên Hình 10 ta tính được dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu thông qua hệ số góc $q_m = \frac{1}{\tan \alpha} = \frac{1}{0,0254} = 39,37$ (mg/g) và hằng số Langmuir là 0,094.

So sánh khả năng hấp phụ amoni với các vật liệu tổ hợp tương tự, thấy rằng vật liệu của chúng tôi có khả năng hấp phụ amoni cao hơn so với các chất hấp phụ khác như zeolite thương mại ($q_m = 17,01$ mg/g) [18], vật liệu nano Montmorillonite/ Fe_3O_4 ($q_m = 10,48$ mg/g) [20], hàm lượng chất hấp phụ sử dụng ít hơn các vật liệu khác và thời gian hấp phụ ngắn.

Chúng tôi đã tiến hành thử nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ amoni trong nước thải sinh hoạt ở các điều kiện tối ưu nêu trên. Mẫu nước thải sinh hoạt được lấy tại hồ ga nhà ông Vũ Văn Thành (thôn Yên Nội, xã Đồng Quang, huyện Quốc Oai, Hà Nội) ngày 25/02/2024 có nồng độ amoni là 6,88 mg/L và pH = 12,3. Kết quả cho thấy, với nồng độ amoni ban đầu trong nước thải là 6,88 mg/L (điều chỉnh pH của nước thải về pH = 7) thì hiệu suất xử lý amoni của Fe_3O_4/ZnO đạt 58,5%. Vậy nồng độ amoni sau hấp phụ là 2,86 mg/L đã đạt tiêu chuẩn cho phép của nước thải sinh hoạt theo QCVN 14:2008/BTNMT (cột A) - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải sinh hoạt. Kết quả này mở ra triển vọng ứng dụng vật liệu Fe_3O_4/ZnO trong lĩnh vực xử lý nước thải nhiễm amoni.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu tổ hợp giữa Fe_3O_4 và ZnO (Fe_3O_4/ZnO) đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp hóa học. Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ amoni bằng vật liệu Fe_3O_4/ZnO đã được nghiên cứu. Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu quả hấp phụ amoni trên Fe_3O_4/ZnO đã tìm ra được các điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ là pH = 7, hàm lượng chất hấp phụ là 1 g/L và thời gian hấp phụ là 20 phút. Với những điều kiện tối ưu trên, dung lượng hấp phụ amoni cực đại của vật liệu Fe_3O_4/ZnO đạt được là 39,37 mg/g. Thử nghiệm ban đầu hấp phụ mẫu nước thải sinh hoạt có nồng độ amoni là 6,88 mg/L trong các điều kiện tối ưu của nghiên cứu này cho thấy hiệu suất xử lý của vật liệu đạt 58,5%.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài mã số SV.2023.HPU2.02.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] E. Stokstad, "Air pollution. Ammonia pollution from farming may exact hefty health costs," *Science*, vol. 343, 2014, Art. no. 238, doi: 10.1126/science.343.6168.238.
- [2] M. R. Adam, M. H. D. Othman, R. A. Samah, M. H. Puteh, A. F. Ismail, A. Mustafa, M. A. Rahman, and J. Jaafar, "Current trends and future prospects of ammonia removal in wastewater: A comprehensive review on adsorptive membrane development," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 213, pp. 114-132, 2019.
- [3] E. Blazquez, T. Bezerra, J. Lafuente, and D. Gabriel, "Performance, limitations and microbial diversity of a biotrickling filter for the treatment of high loads of ammonia," *Chem. Eng. J.*, vol. 311, pp. 91-99, 2017.
- [4] R. Boopathy, S. Karthikeyan, A. B. Mandal, and G. Sekaran, "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, 2013.
- [5] Z. M. Hir, A. Abdullah, Z. Zainal, and H. Lim, "Photoactive hybrid film photocatalyst of polyethersulfone-ZnO for the degradation of methyl orange dye: Kinetic study and operational parameters," *Catalysts*, vol. 7, 2017, Art. no. 313, doi: 10.3390/catal7110313.
- [6] H. Y. Shu, M. C. Chang, and T. H. Tseng, "Solar and visible light illumination on immobilized nano zinc oxide for the degradation and mineralization of orange G in wastewater," *Catalysts*, vol. 7, 2017, Art. no. 164, doi:10.3390/catal7050164.

- [7] V. L. Prasanna and R. Vijayaraghavan, "Insight into the mechanism of antibacterial activity of ZnO: Surface defects mediated reactive oxygen species even in the dark," *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*, vol. 31, pp. 9155–9162, 2015.
- [8] W. He, H. Jia, J. Cai, X. Han, Z. Zheng, W. G. Wamer, and J.-J. Yin, "Production of reactive oxygen species and electrons from photoexcited ZnO and ZnS nanoparticles: A comparative study for unraveling their distinct photocatalytic activities," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, pp. 3187–3195, 2016.
- [9] X. Feng, H. Guo, K. Patel, H. Zhou, and X. Lou, "High performance, recoverable Fe₃O₄/ZnO nanoparticles for enhanced photocatalytic degradation of phenol," *Chem. Eng. J.*, vol. 244, pp. 327–334, 2014.
- [10] H. Wang, P. Zhou, R. Guo, Y. Wang, H. Zhan, and Y. Yuan, "Synthesis of Rectorite/Fe₃O₄/ZnO Composites and Their Application for the Removal of Methylene Blue Dye," *Catalysts*, vol. 8, no. 3, 2018, Art. no. 107, doi: 10.3390/catal8030107.
- [11] S. D. Kulkarni, S. M. Kumbar, S. G. Menon, K. S. Choudhari, and C. Santhosh, "Novel Magnetically Separable Fe₃O₄@ZnO Core–Shell Nanocomposite for UV and Visible Light Photocatalysis," *Advanced Science Letters*, vol. 23, pp. 1724–1729, 2017.
- [12] T. L. H. Pham *et al.*, "Efficiency enhancement of photocatalytic activity under UV and visible light irradiation using ZnO/Fe₃O₄ heteronanostructures," *Solar Energy*, vol. 249, pp. 712–724, 2023.
- [13] J. Xu *et al.*, "Synthesis and Characterization of Magnetic Nanoparticles and Its Application in Lipase Immobilization," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 8, pp. 2408–2412, 2013.
- [14] M. Kosmulski, "The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 251, pp. 115–138, 2018.
- [15] R. Gottipati and S. Mishra, "Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Phase," Thesis of Doctor of Philosophy in Chemical Engineering, National Institute of Technology Rourkela, Odisha, 2012.
- [16] E. Marañón, M. Ulmanu, Y. Fernández, I. Anger, and L. Castrillón, "Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 137, no.3, pp. 1402–1409, 2006.
- [17] A.A. Halim, M. T. Latif, and A. Ithnin, "Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon," *World Appl. Sci. J.*, vol. 24, no. 1, pp. 01–06, 2013.
- [18] T. D. Nguyen *et al.*, "Study on treatment of ammonium in aqueous solution by commercial Zeolite," *TNU Journal of Science and Technology*, vol. 227, no. 08, pp. 3–11, 2022.
- [19] L. H. Nguyen, T. M. Vu, T. T. Le, V. T. Trinh, T. P. Tran, and H. T. Van, "Ammonium removal from aqueous solutions by fixed-bed column using corncob-based modified biochar," *Environmental Technology*, vol. 40, no. 6, pp. 683–692, 2019.
- [20] Song *et al.*, "Montmorillonite-anchored magnetite nanocomposite for recovery of ammonium from stormwater and its reuse in adsorption of Sc³⁺," *Nanotechnol. Environ. Eng.*, vol. 6, pp. 1–14, 2021, doi: 10.1007/s41204-021-00151-y.