

STUDY ON TREATMENT OF AMMONIUM IN AQUEOUS SOLUTION BY COMMERCIAL ZEOLITE

Nguyen The Duyen^{1*}, Nguyen Van Quang¹, Van Huu Tap², Nguyen Thi Dong², Nguyen Thi Hong Vien²,
Nguyen Thu Huyen², Chu Thi Hong Huyen², Tran Quang Thien¹, Do Thuy Tien¹

¹Hanoi Pedagogical University 2, ²TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 09/9/2021 Revised: 19/4/2022 Published: 21/4/2022	This paper presents a solution of ammonium removal from aqueous by adsorption of commercial zeolite. Main factors affecting the adsorption process were studied, including pH value, contact time and initial concentration of ammonium. Research results show that adsorption process depend strongly on pH value, contact time and initial concentration of ammonium. The optimal conditions for the adsorption process was obtained at pH = 6, 120 min of contact time and 60 mg/L concentration of ammonium. Adsorption kinetics and isotherms models were studied. Results show that adsorption kinetics was well described by both Pseudo-second-order and Elovich models with the correlation coefficient greater than 0.97. Adsorption isotherms was well described by Langmuir isotherm model with the correlation coefficient of 0.9711. The maximum adsorption capacity determined experimentally was 17.01 mg/g. The maximum adsorption capacity calculated according to Langmuir model is 17.47 mg/g which is very close to the experimental value.
KEYWORDS Commercial zeolite Ammonium Adsorption Kinetics Isotherms	

NGHIÊN CỨU XỬ LÝ AMONI TRONG NƯỚC BẰNG ZEOLITE THƯƠNG MẠI

Nguyễn Thế Duyệt^{1*}, Nguyễn Văn Quang¹, Văn Hữu Tập², Nguyễn Thị Đông², Nguyễn Thị Hồng Viên²,
Nguyễn Thu Huyền², Chu Thị Hồng Huyền², Trần Quang Thiện¹, Đỗ Thủy Tiên¹

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, ²Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 09/9/2021 Ngày hoàn thiện: 19/4/2022 Ngày đăng: 21/4/2022	Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu hấp phụ NH_4^+ trong nước bằng zeolite thương mại. Các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu, đó là pH, thời gian tiếp xúc và nồng độ đầu vào của NH_4^+. Kết quả nghiên cứu cho thấy pH, thời gian tiếp xúc và nồng độ NH_4^+ đầu vào ảnh hưởng lớn đến quá trình hấp phụ. Điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ là pH = 6, thời gian 120 phút và nồng độ đầu vào của NH_4^+ là 60 mg/L. Động học và đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ cũng đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy động học hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc 2 và mô hình Elovich với hệ số tương quan lớn hơn 0,97. Đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tương quan 0,9711. Dung lượng hấp phụ cực đại xác định bằng thực nghiệm là 17,01 mg/g. Trong khi đó, dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir là 17,47 mg/g rất gần với giá trị thực nghiệm.
TỪ KHÓA Zeolite thương mại Amoni Hấp phụ Động học Đẳng nhiệt	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.4991>

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

1. Giới thiệu

Như chúng ta đã biết, amoni không gây độc trực tiếp cho con người, tuy nhiên amoni gây ra hiện tượng phú dưỡng, hiện tượng này làm ảnh hưởng tiêu cực đến môi trường như thiếu dưỡng khí, làm cạn kiệt oxy hòa tan trong nước, làm giảm các cá thể và quần thể các loài sinh vật thủy sinh [1]-[3]. Mặt khác, trong quá trình khai thác và sử dụng, nước chứa amoni khi tiếp xúc với oxy không khí và các loài vi khuẩn sẽ làm sản sinh ra những hợp chất chứa nitơ gây hại cho con người như nitrit (NO_2^-) và nitrat (NO_3^-) [4]. Hiện nay, nhiều nguồn nước thải từ các hoạt động sản xuất nông nghiệp, công nghiệp và sinh hoạt đang làm cho sự ô nhiễm amoni trong nước ngầm trở nên trầm trọng. Trong nước ta, hàm lượng amoni trong nước ngầm của một số địa phương đã vượt từ hàng chục đến hàng trăm lần tiêu chuẩn cho phép [5]. Do đó, xử lý amoni trong nước đang trở thành một vấn đề thời sự hết sức cấp thiết.

Có nhiều phương pháp để loại bỏ amoni trong nước như hấp phụ [6], vi sóng [7], sinh học và trao đổi ion [8]. Trong đó, hấp phụ là một trong những phương pháp đơn giản và hiệu quả hiện nay đang được sử dụng để loại bỏ amoni trong nước. Zeolite là vật liệu có cấu trúc khung không gian ba chiều gồm các đơn vị cấu trúc là các cấu trúc tứ diện AlO_4 và SiO_4 liên kết với nhau thông qua nguyên tử oxy [9]. Không gian bên trong tinh thể zeolite có hệ thống những hốc nhỏ được nối với nhau bởi những đường rãnh với kích cỡ khoảng kích thước phân tử [10]. Vì zeolite được tạo thành khi nhôm thay thế một nguyên tử silic trong mạng lưới tinh thể của SiO_4 kết tinh, nên mạng lưới tinh thể zeolite mang điện âm. Vì cấu trúc độc đáo này nên zeolite có khả năng hấp phụ hiệu quả amoni trong nước [11].

Trên thế giới, gần đây hấp phụ amoni bằng zeolite đang nhận được sự quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu. Aggelos Kotoulas và cộng sự (2019) đã nghiên cứu sử dụng zeolite tự nhiên loại bỏ amoni trong nước. Kết quả nghiên cứu cho thấy, kích thước hạt zeolite có ảnh hưởng lớn đến tốc độ hấp phụ. Kết quả nghiên cứu cũng chứng tỏ hấp phụ là hấp phụ hóa học và tuân theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich [12]. Seyeden và cộng sự (2021) đã tổng hợp zeolite từ cao lanh và nghiên cứu hấp phụ amoni. Kết quả nghiên cứu cho thấy hấp phụ tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ chứng tỏ động học hấp phụ là bậc 2 và tuân theo cơ chế của hấp phụ hóa học [13].

Trong nước, Nguyễn Lê Hoàng Yến và cộng sự (2006) đã nghiên cứu khả năng hấp phụ amoni của zeolite tự nhiên trong các môi trường có độ mặn khác nhau. Kết quả nghiên cứu cho thấy với độ mặn càng cao, khả năng hấp phụ amoni càng giảm. Kết quả nghiên cứu chưa đề cập đến cơ chế và động học của quá trình hấp phụ [14]. Phạm Thị Mai Hương và cộng sự (2019) đã nghiên cứu tổng hợp zeolite từ bùn đỏ Tây Nguyên và nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu. Kết quả khảo sát hấp phụ ban đầu cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ với cả ion amoni và nitrit với cơ chế hấp phụ khác nhau [15].

Có thể thấy rằng, zeolite với các tính chất độc đáo là vật liệu tiềm năng hấp phụ amoni. Tuy nhiên, trong nước các nghiên cứu sử dụng vật liệu zeolite hấp phụ amoni chưa nhiều và chưa có hệ thống, đặc biệt là về động học và cơ chế hấp phụ. Chính vì vậy, nghiên cứu xử lý amoni bằng zeolite thương mại được thực hiện với mục đích hoàn thiện những vấn đề nêu trên. Đồng thời, làm cơ sở cho việc tăng cường sử dụng zeolite xử lý amoni trong môi trường nước tại một số địa phương ở nước ta.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

2.1. Quy trình thực nghiệm hấp phụ amoni

Dung dịch amoni dùng cho nghiên cứu có nồng độ NH_4^+ từ 5÷80 mg/L được pha từ dung dịch amoni gốc (1000 mg/L NH_4^+) và nước siêu sạch.

Zeolite tự nhiên sử dụng cho nghiên cứu có kích thước hạt nhỏ hơn 1 mm được mua từ Công ty Nito Funka Kogyo K. K., Nhật Bản.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ, một số yếu tố được giữ cố định: nồng độ ban đầu của NH_4^+ ($C_o = 50 \text{ mg/L}$); hàm lượng zeolite 2 g/L ; thời gian hấp phụ 60 phút . Còn pH được điều chỉnh thay đổi từ $3 \div 11$.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ, các yếu tố được giữ cố định bao gồm: nồng độ ban đầu của NH_4^+ ($C_o = 50 \text{ mg/L}$); hàm lượng zeolite 2 g/L ; pH = 6. Còn thời gian hấp phụ được thay đổi từ $5 \div 210 \text{ phút}$.

Để nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ ban đầu của NH_4^+ đến quá trình hấp phụ, một số yếu tố được giữ cố định: hàm lượng zeolite 2 g/L ; pH = 6; thời gian 120 phút . Còn nồng độ NH_4^+ đầu vào được thay đổi từ $10 \div 80 \text{ mg/L}$.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Ion NH_4^+ được xác định bằng phương pháp lên màu trực tiếp với thuốc thử Nesler. Sau đó đem so màu trên máy quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-VIS) ở bước sóng 450 nm .

2.2.2. Phương pháp xử lý số liệu

Hiệu suất xử lý được tính toán theo phương trình (1) và dung lượng hấp phụ được tính toán thông qua phương trình (2):

$$H = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Trong đó: H (%) là hiệu suất xử lý; q (mg/g) là dung lượng hấp phụ; C_o (mg/L) là nồng độ NH_4^+ ban đầu; C_e (mg/L) là nồng độ NH_4^+ sau khi hấp phụ; m (g) là khối lượng zeolite.

Số liệu được phân tích, xử lý. Sau đó, sử dụng phần mềm SPSS để tính trung bình và độ lệch chuẩn. Vẽ đồ thị và chạy các mô hình động học, mô hình hấp phụ bằng phần mềm origin 19.

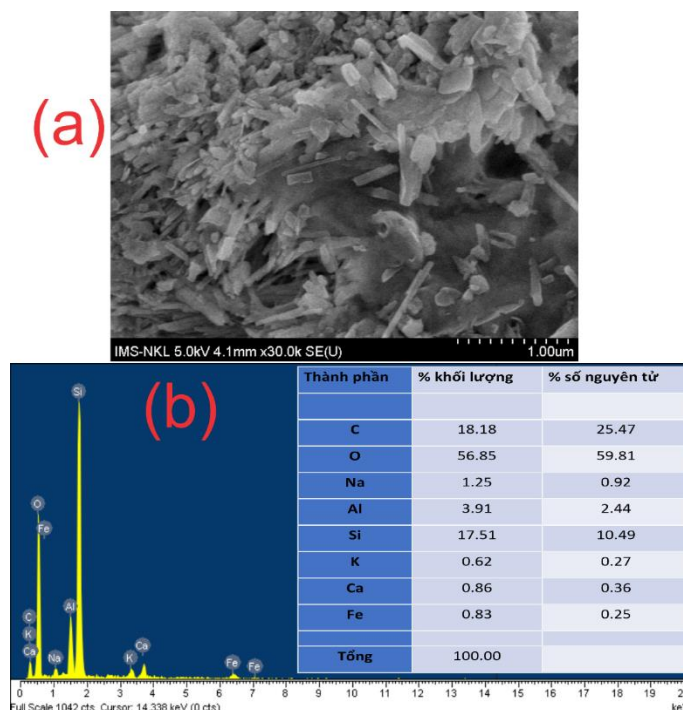
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Hình thái bề mặt của zeolite thương mại

Kết quả ảnh SEM (hình 1a) cho thấy bề mặt của zeolite thương mại có cấu trúc không đồng nhất, trên đó có nhiều lỗ xốp với kích thước khác nhau. Kết quả này phù hợp với kết quả đo diện tích bề mặt riêng, trong đó cho thấy diện tích bề mặt của zeolite là $26,1541 \text{ m}^2/\text{g}$, thể tích lỗ rỗng là $0,252342 \text{ cm}^3/\text{g}$ và kích thước hạt là $38,3594 \text{ nm}$. Với hình thái bề mặt đặc trưng như vậy nên zeolite có khả năng hấp phụ được cả những chất vô cơ và hữu cơ.

Kết quả trên phổ EDX (hình 1b) cho thấy thành phần % số nguyên tử các nguyên tố C (25,47%), O (59,81%), Na (0,92%), Al (2,44%), Si (10,49%), K (0,27%), Ca (0,36%), Fe (0,25%). Đây là những nguyên tố chủ yếu có mặt trong thành phần của zeolite thương mại. Điều đó cho thấy sự tinh khiết của vật liệu zeolite.

Điểm đẳng điện (pH_{pzc}) là một thông số quan trọng để đánh giá quá trình hấp phụ các ion từ dung dịch lên bề mặt vật liệu rắn. Kết quả xác định giá trị pH_{pzc} của vật liệu zeolite cho thấy có bề mặt vật liệu có tính axit yếu ($\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,05$). Kết quả đó cũng cho thấy khi $\text{pH}_{\text{pzc}} > \text{pH}$ của dung dịch thì bề mặt của vật liệu zeolite sẽ tích điện dương và do đó sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Khi $\text{pH}_{\text{pzc}} < \text{pH}$ của dung dịch thì bề mặt vật liệu tích điện âm và vật liệu zeolite sẽ hấp phụ cation tốt hơn. Điều đó dự đoán được vật liệu zeolite thương mại sẽ hấp phụ tốt ion NH_4^+ khi giá trị pH của dung dịch lớn hơn $5,05$.

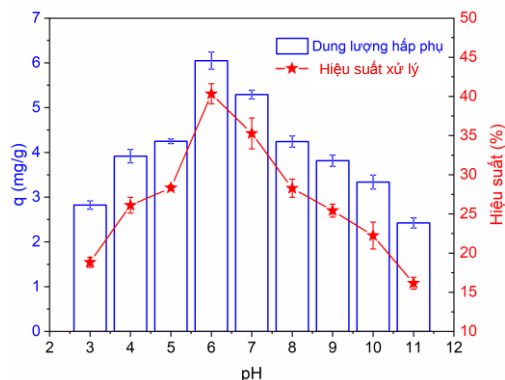


Hình 1. Ảnh SEM (a) và phổ EDX (b) của zeolite thương mại

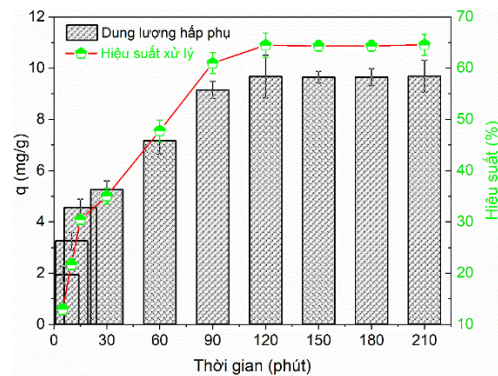
3.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến quá trình hấp phụ NH_4^+ bằng zeolite

Trong nghiên cứu hấp phụ NH_4^+ , pH dung dịch là một yếu tố quan trọng vì nó không những ảnh hưởng đến dạng tồn tại của chất bị hấp phụ mà còn ảnh hưởng đến điện tích bề mặt của chất hấp phụ, do đó làm ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của chất hấp phụ [16].

Trong nghiên cứu này, pH của dung dịch được thay đổi từ 3÷12. Kết quả nghiên cứu được biểu diễn trên hình 2.



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý amoni bằng zeolite (Nồng độ đầu NH_4^+ 50 mg/L; hàm lượng zeolite 2 g/L; thời gian 60 phút)



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu suất xử lý amoni bằng zeolite (Nồng độ đầu NH_4^+ 50 mg/L; hàm lượng zeolite 2 g/L; pH = 6)

Có thể thấy rằng, khi pH = 3, dung lượng hấp phụ 2,82 mg/g và hiệu suất xử lý 18,82%. Khi pH = 6, dung lượng hấp phụ đạt cao nhất (6,05 mg/g) và hiệu suất xử lý cũng đạt cao nhất (40,32%). Sau đó, khi pH tăng dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý đều giảm xuống. Điều này có thể được giải thích khi pH < pH_{pzc} = 5,05 bề mặt chất hấp phụ tích điện dương, đồng thời có sự cạnh tranh hấp phụ giữa NH_4^+ và H^+ nên hiệu suất hấp phụ chưa cao. Khi pH = 6 > pH_{pzc}, bề mặt chất hấp phụ tích điện âm thuận lợi cho hấp phụ NH_4^+ nên hiệu suất xử lý đạt giá trị cao nhất.

Nếu tiếp tục tăng pH hiệu suất xử lý NH_4^+ giảm xuống là do khi đó NH_4^+ bị chuyển hóa thành khí NH_3 ở dạng hòa tan trong dung dịch. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu ảnh hưởng pH đến khả năng hấp phụ amoni của một số chất hấp phụ khác nhau của tác giả Wang và cộng sự [17]. Chính vì vậy pH = 6 được lựa chọn là pH tối ưu cho những thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến quá trình hấp phụ

Thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ cũng là một thông số quan trọng trong nghiên cứu hấp phụ. Trong nghiên cứu này, thời gian hấp phụ NH_4^+ trong nước bởi zeolite là 210 phút. Sau mỗi thời gian nhất định, dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý được xác định và biểu diễn trên hình 3.

Có thể thấy rằng, khi thời gian tiếp xúc tăng, dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý đều tăng nhanh. Khi thời gian tiếp xúc là 120 phút, dung lượng hấp phụ đạt giá trị cao nhất (9,67 mg/g) và hiệu suất xử lý đạt giá trị cao nhất (64,46%). Sau đó, khi thời gian tiếp xúc tăng lên thì dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý gần như không thay đổi. Khuynh hướng này là do sự thay đổi mật độ tâm hoạt động của chất hấp phụ. Tại thời điểm ban đầu, số tâm hấp phụ còn lớn nên hiệu suất xử lý NH_4^+ tăng lên rất nhanh. Sau đó, thời gian tiếp xúc tăng lên, hiệu suất xử lý gần như không thay đổi, điều này là do số tâm hoạt động của chất hấp phụ đã bị bão hòa. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của nhiều tác giả khác [18], [19].

Nghiên cứu động học hấp phụ:

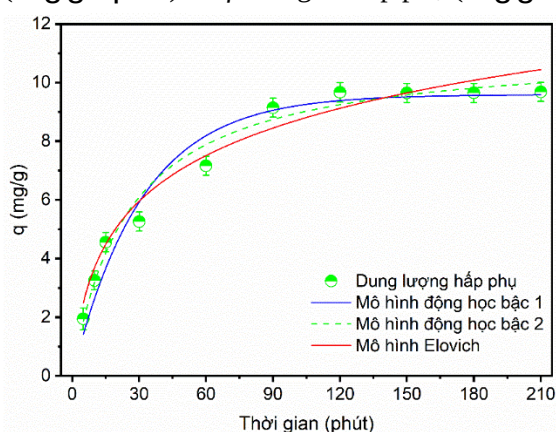
Trong nghiên cứu về động học hấp phụ thì các mô hình động học bậc 1 [20], động học bậc 2 [21] và phương trình động học hấp phụ Elovich [22] thường được sử dụng. Các kết quả nghiên cứu động học hấp phụ được biểu diễn trên hình 4 và bảng 1.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

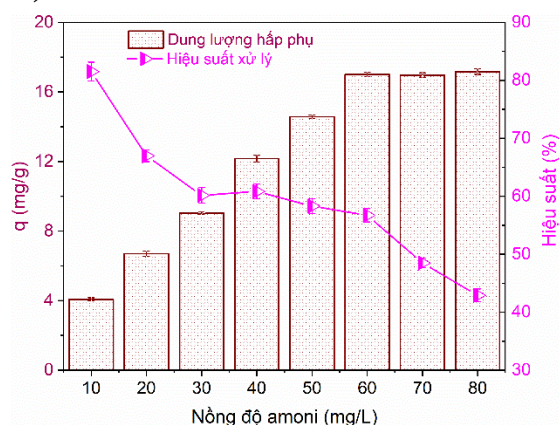
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{\ln t}{\beta} \quad (5)$$

Trong đó: q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ khi đạt cân bằng hấp phụ; q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t ; k_1 , k_2 là hằng số tốc độ; α là hằng số hấp phụ tại thời điểm ban đầu ($\text{mg.g}^{-1}.\text{ph}^{-1}$) và β hằng số hấp phụ ($\text{mg.g}^{-1}.\text{ph}^{-1}$).



Hình 4. Mô hình động học hấp phụ amoni bằng zeolite



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ amoni đến hiệu quả xử lý bằng zeolite (Hàm lượng zeolite 2 g/L; pH = 6; thời gian 120 phút)

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ số tương quan R^2 bằng 0,9574; 0,9794; 0,982 tương ứng với các mô hình động học bậc 1; động học bậc 2 và mô hình Elovich. Điều đó cho thấy, động học hấp phụ NH_4^+ bằng zeolite có thể được mô tả phù hợp với cả ba mô hình trên. Kết quả tính dung lượng hấp phụ cực đại theo mô hình động học bậc 1 là 9,59 mg/g; theo mô hình động học bậc 2 là 10,17 mg/g. Các kết quả này phù hợp tốt với giá trị thực nghiệm của dung lượng hấp phụ cực đại 9,67 mg/g. Tuy nhiên, căn cứ vào hệ số tương quan có thể thấy quá trình hấp phụ được mô tả bởi mô hình động học bậc 2 ($R^2 = 0,9794$) tốt hơn một chút so với mô hình động học bậc 1 ($R^2 = 0,9574$).

Bảng 1. Các thông số của các mô hình động học hấp phụ amoni

Mô hình động học bậc 1			Mô hình động học bậc 2			Mô hình Elovich			$q_{e,exp}$ (mg/g)
$q_{m,cal}$ (mg/g)	k_1	R^2	$q_{m,cal}$ (mg/g)	k_2	R^2	α	β	R^2	
9,59	0,0321	0,9574	10,17	0,0035	0,9794	0,875	0,416	0,982	9,67

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ đầu vào NH_4^+ đến quá trình hấp phụ

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ đầu vào NH_4^+ đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý được biểu diễn trên hình 5.

Có thể thấy rằng, nồng độ đầu vào của NH_4^+ tăng thì dung lượng hấp phụ tăng lên. Cụ thể, khi nồng độ đầu vào là 10 mg/L, dung lượng hấp phụ là 4,08 mg/g; dung lượng hấp phụ đạt 17,01 mg/g khi nồng độ đầu vào là 60 mg/L và giá trị gần như không thay đổi khi tiếp tục tăng nồng độ đầu vào của NH_4^+ . Tại đó, hiệu suất hấp phụ đạt được là 56,71%. Trái lại, khi nồng độ đầu vào của NH_4^+ tăng thì hiệu suất xử lý lại giảm. Cụ thể, khi nồng độ đầu vào là 10 mg/L, hiệu suất xử lý là 81,51% và giá trị này giảm xuống còn 42,92% khi nồng độ đầu vào của NH_4^+ là 80 mg/L. Điều này là do dung lượng hấp phụ phụ thuộc vào gradient nồng độ. Khi nồng độ tăng tức là gradient nồng độ tăng, dung lượng hấp phụ tăng lên và đạt đến giá trị cực đại và sẽ không thay đổi khi gradient nồng độ tiếp tục tăng. Trong trường hợp này, hiệu suất xử lý tỉ lệ nghịch với nồng độ đầu vào của NH_4^+ nên khi nồng độ đầu vào tăng thì hiệu suất xử lý sẽ giảm. Xu hướng này không chỉ đúng cho trường hợp hấp phụ amoni mà còn đúng cho sự hấp phụ của nhiều chất khác [23], [24].

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ:

Đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu dựa trên mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được mô tả bởi phương trình sau:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

Với C_e là nồng độ của NH_4^+ khi đạt cân bằng hấp phụ, q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng. Các hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là q_m và K_L có liên quan đến dung lượng hấp phụ và năng lượng của quá trình hấp phụ.

Mô hình hấp phụ Freundlich được biểu diễn bởi phương trình:

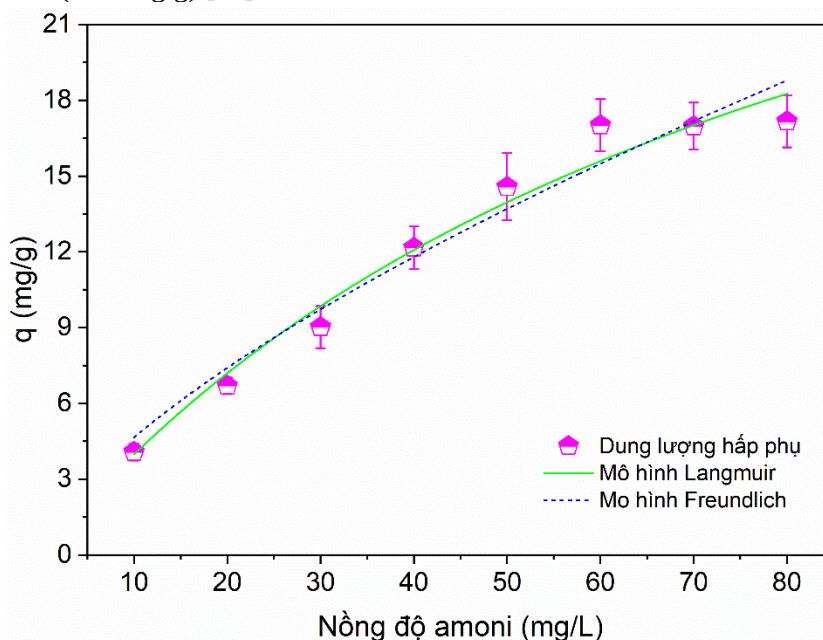
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

Các hằng số trong mô hình hấp phụ Freundlich là K_F và n có liên quan đến dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ.

Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ được biểu diễn trên hình 6 và bảng 2.

Kết quả nghiên cứu cho thấy, đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đều phù hợp để biểu diễn cho đẳng nhiệt hấp phụ NH_4^+ bằng zeolite thể hiện ở hệ số tương quan tương ứng là $R^2 = 0,9711$ và $R^2 = 0,9955$ tương ứng. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ tính theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich là 8,78 mg/g, giá trị này khác nhiều so với dung lượng hấp phụ thực nghiệm (17,01

mg/g) và so với mô hình đẳng nhiệt Langmuir (17,47 mg/g). Do đó, mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn để mô tả cho quá trình hấp phụ trong nghiên cứu này [25]. Về dung lượng hấp phụ NH_4^+ , vật liệu zeolite thương mại của nghiên cứu này lớn hơn nhiều so với vật liệu vỏ trai (2,33 mg/g) [26] và lớn hơn một chút so với vật liệu than sinh học từ lõi ngô biến tính bằng H_3PO_4 và NaOH (16,6 mg/g) [27].



Hình 6. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ amoni bằng zeolite

Bảng 2. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ amoni

Mô hình Langmuir			Mô hình Freundlich			$q_{e,exp}$ (mg/g)
q_m (mg/g)	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2	
17,47	0,0118	0,9711	0,9902	0,671	0,9955	17,01

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ NH_4^+ bằng zeolite thương mại đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự hấp phụ chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH dung dịch, thời gian tiếp xúc. Với hàm lượng zeolite 2 g/L, kết quả nghiên cứu cho thấy hiệu suất xử lý đạt giá trị cao nhất khi pH tối ưu là 6, thời gian tiếp xúc tối ưu là 120 phút. Nồng độ đầu của NH_4^+ là 60 mg/L cũng được xem là nồng độ tối ưu của quá trình hấp phụ, vì khi đó ta có dung lượng hấp phụ cao nhất. Với những điều kiện tối ưu trên, dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 17,01 mg/g và hiệu suất xử lý tương ứng đạt được là 56,71%. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy, quá trình hấp phụ tuân theo tốt hơn mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, thể hiện ở hệ số tương quan $R^2 = 0,9711$ và dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình này là 17,47 mg/g rất gần so với giá trị thực nghiệm là 17,01 mg/g. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ cho thấy, động học hấp phụ phù hợp tốt với cả ba mô hình động học bậc 1, bậc 2 và mô hình Elovich. Trong đó, động học hấp phụ phù hợp tốt hơn với mô hình động học bậc 2 với hệ số tương quan $R^2 = 0,9794$ và mô hình Elovich với hệ số tương quan $R^2 = 0,982$ so với mô hình động học bậc 1 với hệ số tương quan $R^2 = 0,9574$.

Lời cảm ơn

Công trình nghiên cứu này được tài trợ bởi nguồn kinh phí của Bộ Giáo dục và Đào tạo qua đề tài mã số: B.2020-SP2-01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. Iqbal, "Vicia faba bioassay for environmental toxicity monitoring: a review," *Chemosphere.*, vol. 144, pp. 785-802, 2016.
- [2] M. Abbas, M. Adil, S. Ehtisham-Ul-Haque *et al.*, "Vibrio fischeri bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: a review," *Science of the Total Environment*, vol. 626, pp. 1295-1309, 2018.
- [3] M. Iqbal, M. Abbas, J. Nisar *et al.*, "Bioassays based on higher plants as excellent dosimeters for ecotoxicity monitoring: a review," *Chemistry International*, vol. 5, no. 1, pp. 1-80, 2019.
- [4] Q. N. Pham, *Origin and distribution of ammonium and arsenic in aquifers in the Red River Delta*, Hanoi University of Mining and Geology, 2008.
- [5] T. H. C. Nguyen, T. H. Doan, N. C. Pham, Q. B. Nguyen, T. L. Duong, and N. N. Dao, "Investigation on ammonium adsorption of nanometer-sized LaFeO₃ complex oxide," *Vietnam Journal of Chemistry*, vol. 55, no. 3, pp. 294-297, 2017.
- [6] M. D. G. D. Luna, C. M. Futralan, C. A. Jurado, J. I. Colades, and M. W. Wan, "Removal of ammonium-nitrogen from aqueous solution using chitosan-coated bentonite: Mechanism and effect of operating parameters," *Journal of applied polymer Science*, vol. 135, pp. 1-11, 2018.
- [7] O. N. A. A. Kanca and Z. D. V. Yigit, "Optimization of Ammonia Removal from Aqueous Solution by Microwave-Assisted Air Stripping," *Water, Air, & Soil Pollution*, pp. 228-448, 2017.
- [8] S. H. Lin and C. L. Wu, "Ammonia Removal from Aqueous Solution by Ion Exchange," *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 35, pp. 553-558, 1996.
- [9] S. N. Azizi, S. Ghasemi, and S. Kaviani, "Synthesis and characterization of NaX nanozeolite using stem sweep as silica source and application of ag-modified nanozeolite in electro catalytic reduction of H₂O₂," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 62, pp. 1-7, 2014, doi: 10.1016/j.bios.2014.05.070.
- [10] E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez, and X. Querol, "Purification of metal electroplating waste waters using zeolites," *Water Res.*, vol. 37, pp. 4855-4862, 2003, doi: 10.1016/j.watres.2003.08.009.
- [11] A. Casadella, P. Kuntke, O. Schaetzle, and K. Loos, "Clinoptilolite-based mixed matrix membranes for the selective recovery of potassium and ammonium," *Water Res.*, vol. 90, pp. 62-70, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2015.12.017.
- [12] K. Aggelos, A. Dimitra, E. T. Irene, I. T. Triantafyllos, S. A. Christos, G. T. Athanasia, and V. V. Dimitrios, "Zeolite as a Potential Medium for Ammonium Recovery and Second Cheese Whey Treatment," *Water*, vol. 11, p. 136, 2019, doi:10.3390/w11010136.
- [13] M. Seyeden and D. W. Craig, "Pure zeolite LTJ synthesis from kaolinite under hydrothermal conditions and its ammonium removal efficiency," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 318, 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111006.
- [14] L. H. Y. Nguyen and Q. P. Truong, "Ammonia absorbability of natural zeolite in water different salinities," *Journal of Scientific Research*, Can Tho University, vol. 1, pp. 1-7, 2006.
- [15] T. M. H. Pham, H. C. Tran, and T. P. Q. Le, "Synthesis of zeolites from Tay Nguyen red mud and test of their adsorption ability," *Journal of Vietnamese Environment*, vol. 9, no. 1, pp. 32-37, 2018.
- [16] R. C. Pereira, P. R. Anizelli, E. Di Mauro *et al.*, "The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite," *Geochemical Transactions*, vol. 20, no. 1, p. 3, 2019, doi: 10.1186/s12932-019-0063-1
- [17] B. Wang, J. Lehmann, K. Hanley *et al.*, "Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH," *Chemosphere*, vol. 138, pp. 120-126, 2015, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.062
- [18] Y. Zhao, Y. Niu, X. Hu *et al.*, "Removal of ammonium ions from aqueous solutions using zeolite synthesized from red mud," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, pp. 1-12, 2015, doi: 10.1080/19443994.2014.1000382.
- [19] D. L. Van, Y. Koga, Q. Wei *et al.*, "Effect of Pretreatment on Ammonium Adsorption Properties of Sepiolite: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamic Studies," *Journal of Water and Environment Technology*, vol. 14, no. 4, pp. 260-272, 2016, doi: 10.2965/jwet.15-066.
- [20] T. M. Kazeem, S. A. Lateef, S. A. Ganiyu, M. Qamaruddin, A. Taminu, K. O. Sulaiman, S. M. S. Jilani, and K. Ahooshani, "Aluminum-Modified Activated Carbon as Efficient Adsorbent for Cleaning Cationic Dye in Wastewater," *Journal of Cleaner Production*, vol. 205, pp. 303-312, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.09.114.

-
- [21] Y. Ho, "Review of Second-Order Models for Adsorption Systems," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, pp. 681-689, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.12.043.
- [22] Z. Hussein, R. Kumar, and D. Meghavatu, "Kinetics and Thermodynamics of Adsorption Process Using a Spent-FCC Catalyst," *International Journal of Engineering & Technology*, vol. 7, pp. 84-287, 2018, doi: 10.14419/ijet.v7i4.5.20090.
- [23] A. Ebrahimian, E. Saberikhah, M. Badrouh, and M. Emami, "Alkali treated Foumanat tea waste as an efficient adsorbent for methylene blue adsorption from aqueous solution," *Water Resour Ind*, 2014, doi: 10.1016/j.wri.2014.07.003.
- [24] A. Fenti and S. Salvestrini, "Analytical solution of the Langmuir-based linear driving force model and its application to the adsorption kinetics of boscalid onto granular activated carbon," *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, vol. 125, no. 1, pp. 1-13, 2018, doi: 10.1007/s11144-018-1435-8.
- [25] L. H. Nguyen, H. T. Van, T. H. H. Chu, T. H. V. Nguyen, T. D. Nguyen, L. P. Hoang, and V. H. Hoang, "Paper waste sludge-derived hydrochar modified by iron (III) chloride for enhancement of ammonium adsorption: An adsorption mechanism study," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 21, 2021, Art. no. 101223, doi: 10.1016/j.eti.2020.101223.
- [26] V. Q. Nguyen, H. T. Van, H. L. Sy, T. M. L. Nguyen, and D. K. Nguyen, "Application of Mussel-derived biosorbent to remove NH_4^+ from aqueous solution: Equilibrium and Kinetics," *SN Applied Sciences*, vol. 3, p. 496, 2021, doi: 10.1007/s42452-021-04462.
- [27] T. M. Vu and V. T. Trinh, "Research on ammonium removal from aqueous solution using modified corncob-biochar by H_3PO_4 and NaOH ," *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, vol. 32, no. 1, pp. 247-281, 2018.