

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NH_4^+ TRONG NƯỚC BẰNG THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ RƠM RẠ

NGUYỄN VĂN PHƯƠNG, PHẠM THỊ TRÀ MY, ĐỖ MINH ĐỨC THIÊN, NGUYỄN KHÁNH HOÀNG

*Viện Khoa Học Công Nghệ Và Quản Lý Môi Trường, Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh
nvphccb@gmail.com*

Tóm tắt. Amoni (NH_4^+) là một chất gây ô nhiễm nước gây hại cho môi trường. Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng hấp phụ NH_4^+ trong nước bằng than sinh học. Trong bài báo này, hiệu suất thu hồi, một số tính chất hóa học bề mặt than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ được điều chế ở nhiệt độ khác nhau (300, 450 và 600 °C) đã được xác định bao gồm TOC, pH, pH_{pzc} , số nhóm chức H^+/OH^- và CEC. Xu hướng cân bằng và động học hấp phụ NH_4^+ của than sinh học đã được nghiên cứu. Bố trí thực nghiệm khảo sát cân bằng hấp phụ bằng cách cho than sinh học tiếp xúc với dung dịch NH_4^+ ở nhiều nồng độ khác nhau, dao động 0 – 25 mgNH_4^+/L trong khoảng 12 giờ. Khảo sát động học khi than sinh học được tiếp xúc với dung dịch chứa 8,3 mgNH_4^+/L ở những thời gian khác nhau. Dữ liệu cân bằng hấp phụ NH_4^+ phù hợp với mô hình Langmuir, Freundlich cũng như mô hình động học giả bậc 2 để giải thích quá trình động học hấp phụ NH_4^+ lên các dạng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ.

Từ khóa: hấp phụ, than sinh học, cân bằng & động học, NH_4^+ , rơm rạ.

EVALUATION OF NH_4^+ ADSORPTION CAPACITY FROM WATER BY RICE STRAW DERIVED BIOCHAR

Abstract. Ammonium (NH_4^+) is a pollutant that can be harmful to the water environment. The purpose of this study is to access NH_4^+ removal capacity from water by biochar. In this paper, recovery efficiency, some surface chemical properties of biochar which were prepared at different temperatures (300, 450 and 600 °C) from rice straw were determined including TOC, pH, pH_{pzc} , functional groups of H^+/OH^- and CEC. The trend of NH_4^+ adsorption equilibrium and kinetics of biochar have been studied. Experimental design of adsorption equilibrium were carried out by exposing biochar to NH_4^+ solution at different concentrations, range from 0 to 25 $\text{mg NH}_4^+/\text{L}$ for about 12 hours. Kinetic survey were carried out when biochar was exposed to a solution containing 8.3 $\text{mg NH}_4^+/\text{L}$ for a varying length of time. Experimental data of NH_4^+ adsorption process is suitable for Langmuir, Freundlich models and the second-order pseudo kinetic model to explain the NH_4^+ adsorption kinetics to the biochar forms which derived from rice straw.

Key word: adsorption, biochar, equilibrium & kinetics, NH_4^+ , rice straw.

1. GIỚI THIỆU

Ảnh hưởng của amoni (NH_4^+) đã được quan sát thấy trong nước ngầm, nuôi trồng thủy sản và nước mặt, gây ra hiện tượng phú dưỡng [1]. Amoni gây độc cho tất cả các động vật có xương sống gây co giật, hôn mê và tử vong, ảnh hưởng đến hoạt động nuôi trồng thủy sản [2]. Trong báo cáo của Eddy thì độc tính amoni (LC_{50} 96 h) đối với các loài sinh vật biển dao động 0,09-3,35 mgNH_3/L và với các loài nước ngọt (ví dụ: 0,068-2,0 mgNH_3/L) [3]. Có nhiều phương pháp đã được sử dụng để loại bỏ NH_4^+ từ nước, trong đó phương pháp hấp phụ và trao đổi ion là có hiệu quả cao so với các phương pháp khác nhưng lại có chi phí cao [1]. Tìm kiếm các vật liệu tái tạo mới có thể sử dụng như vật liệu hấp phụ và trao đổi ion là một chủ đề nghiên cứu quan trọng. Trong đó than sinh học có nguồn gốc từ chất thải nông nghiệp là vật liệu hấp phụ được sử dụng do hiệu quả, chi phí thấp, thân thiện với môi trường và có sẵn với số lượng lớn [4]. Rơm rạ là sản phẩm phụ trong nông nghiệp lúa nước, Việt Nam có khoảng 30 triệu tấn rơm rạ mỗi năm [5], có thể sử dụng để điều chế than sinh học ứng dụng trong loại bỏ amoni bằng phương pháp hấp phụ. Hấp phụ các chất ô nhiễm vô cơ bằng than sinh học là kết quả của (i) trao đổi ion theo phương phân cực, (ii) lực hút tĩnh điện, hoặc (iii) kết tủa bề mặt [6]. Trong trường hợp amoni chủ yếu là trao đổi và tương tác tĩnh điện, hơn nữa, theo Khalil et al, đã cho rằng hóa học bề mặt đóng vai trò quan trọng hơn so với diện tích bề mặt của than sinh học [1]. Trong khi, các tính chất hóa học bề mặt bị chi phối rất nhiều bởi các điều kiện nhiệt phân,

đặc biệt là nhiệt độ và thời gian nung [7]. Khả năng hấp thụ amoni liên tục tăng hay giảm khi thay đổi nhiệt độ nhiệt phân khi so sánh giữa các nghiên cứu không phải lúc nào cũng biểu hiện như nhau [8]. Các nghiên cứu đã sử dụng than sinh học hấp phụ amoni có từ các nguồn như các phần của cây ngô, xồi đồ (*Quercus rubra*), cây phong, cây lúa mì [8], tuy nhiên với rơm rạ, cụ thể ở Việt Nam còn rất thiếu thông tin. Do đó, nghiên cứu đã tiến hành nhằm mục đích đánh giá hiệu quả của ứng dụng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ ở các nhiệt độ điều chế khác nhau lên khả năng loại bỏ NH₄⁺ trong nước.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1 Phương pháp thu mẫu

Mẫu rơm được lấy trong tháng 12/2018, vừa thu hoạch ở một hộ trồng lúa ở huyện Củ Chi, Tp HCM (10°58'17,8"N; 106°34'29,8"E), được làm khô sơ bộ, cắt nhỏ <5 mm và sấy khô trong tủ sấy ở 60°C trong 24 giờ [9].

2.2 Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm là loại tinh khiết phân tích của Merck và Trung Quốc bao gồm: KCl, HCl, NH₄Cl, NaOH, HNO₃, NaOH, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, H₂SO₄, NaHCO₃. Nồng độ dung dịch lưu trữ là NH₄⁺ 1000 mg/L. Nước sử dụng là nước cất qua lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF của Thermo Scientific – USA. Dụng cụ thí nghiệm phải được làm sạch trước khi sử dụng bằng cách đổ đầy axit nitric 1M trong ít nhất 24 giờ và sau đó xả sạch bằng nước khử khoáng [10].

2.3 Bố trí thực nghiệm

Điều chế than mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo et al., khi đó rơm rạ sau xử lý được nung trong lò nung Naberthem P330 ở 3 nhiệt độ là 300, 450, 600 °C. Tốc độ gia nhiệt được lập trình 10 °C/ phút cho đến khi đạt được nhiệt độ mong muốn, lưu giữ trong 2 giờ và được làm nguội tự nhiên trong lò nung. Mẫu than sau khi điều chế được nghiền nhỏ qua rây 1mm và lưu trữ trong túi polyetylen kín, bảo quản ở 4 °C [11]. Các mẫu than sinh học sau đó được sử dụng để xác định pH, pH_{pzc}, TOC, số nhóm H⁺/OH⁻, CEC và sử dụng cho thí nghiệm khảo sát cân bằng và động học.

Khảo sát cân bằng hấp phụ NH₄⁺ lên than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Khalil et al và Xue et al [12,1]. Thí nghiệm được thực hiện trong ống polypropylene 60 mL bằng cách trộn 0,3 g than sinh học với 30 mL dung dịch có chứa NH₄⁺ từ 0-25 mg/L. Hai giọt chloroform đã được thêm vào các ống để ngăn chặn hoạt động của vi sinh vật. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn trên máy lắc tròn GFL 3015 tốc độ 150 vòng/phút trong 12 giờ (Đây là khoảng thời gian đã được hiển thị đủ để sự hấp phụ của NH₄⁺ đạt đến trạng thái cân bằng, được xác định bằng các thí nghiệm sơ bộ) và pH không điều chỉnh trong suốt quá trình thí nghiệm dao động trong 5,0 – 5,5, gần với điều kiện tự nhiên. Khi một mẫu được phát hiện có pH cuối cùng khác với pH ban đầu hơn 0,25 đơn vị pH, mẫu bị loại bỏ và mẫu được thay thế [8]. Sau khi cân bằng, các pha rắn và lỏng được tách ra bằng cách ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 15 phút bằng máy ly tâm DLAB DM0636 và dung dịch được lọc qua bộ lọc 0,22µm. NH₄⁺ được xác định theo TCVN 6179-1:1996. Các mô hình đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm [13].

Khảo sát động học hấp phụ được thực hiện bằng cách trộn 0,3 g than sinh học với 30 mL dung dịch có chứa 8,3 mgNH₄⁺/L. Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn trên máy lắc ở tốc độ 150 vòng/phút. Tất cả các mẫu được lắc định kỳ 5; 10; 15; 20; 30; 40; 60; 90; 120 phút, sau đó được lọc để phân tích NH₄⁺. Các mô hình động học giả bậc 1 và bậc 2 đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm và tính toán hằng số động học [13].

2.4 Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.4.1 Tính toán kết quả

Tính toán hiệu suất thu hồi than

$$\% \text{ hiệu suất thu hồi} = \frac{m_b}{m_0} * 100 \quad (1)$$

Trong đó: m₀ (g): khối lượng rơm rạ ban đầu trước khi nung

m_b (g): khối lượng than sinh học sau khi nung.

Tính toán pH_{pzc} của than

$$\Delta \text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i) \quad (2)$$

Trong đó: pH_i: giá trị đo pH ban đầu

pH_f: giá trị đo pH sau khi cho than vào dung dịch muối KCl 0,01 M.

Vẽ ΔpH theo độ pH ban đầu, pH_{pzc} là điểm mà đường cong ΔpH theo độ pH vượt qua đường ΔpH = 0 [14].

Tính toán cân bằng hấp phụ

Dung lượng hấp phụ, mg/g:

$$q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Trong đó: C₀ (mg/L): nồng độ ban đầu của ion NH₄⁺

C_i (mg/L): nồng độ ion NH₄⁺ bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng

V (L): thể tích dung dịch NH₄⁺

m (g): khối lượng của chất hấp phụ (than sinh học)

q_i (mg/g): dung lượng hấp phụ NH₄⁺ mẫu i tại thời điểm cân bằng.

K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg).

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir [15]:

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_i} + \frac{1}{q_0} \quad (4)$$

Vẽ 1/q theo 1/C, phương trình có dạng y=ax+b, qua đó có thể xác định q₀ và xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich [15]:

$$q = y/m = K_F C^{\frac{1}{n_F}} \quad (5)$$

Hay:

$$\log q_i = \frac{1}{n_F} \log C_i + \log K_F \quad (6)$$

Vẽ logq theo logC, phương trình có dạng y = ax + b

Trong đó: n_F: hằng số đẳng nhiệt Freundlich thể hiện cường độ hấp phụ NH₄⁺.

K_F: hằng số đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich thể hiện khả năng hấp phụ.

C_i là nồng độ ion NH₄⁺ của mẫu i tại thời điểm cân bằng (mg/L);

Tính toán động học hấp phụ

Để nghiên cứu cơ chế hấp phụ, mô hình động học giả bậc 1, giả bậc 2 thường được sử dụng đánh giá sự phù hợp các dữ liệu hấp phụ động học [15].

Phương trình giả bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 t \quad (7)$$

Hay

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (8)$$

Vẽ ln(q_e - q_t) theo t

Phương trình giả bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{t} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (9)$$

Vẽ 1/q_t theo 1/t

q_e dung lượng hấp phụ NH₄⁺ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t dung lượng hấp phụ NH₄⁺ tại thời điểm t

k₁ (1/phút) và k₂ (g/mg.phút) là hằng số vận tốc giả bậc 1, bậc 2

t (phút): thời gian hấp phụ.

2.4.2 Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Exel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các thí nghiệm và phân tích đều được lặp lại 3 lần. SPSS 20.0 được sử dụng để xác định tính đồng nhất của phương

sai, sau đó xác định sự sai khác các giá trị trung bình giữa các thí nghiệm với giá trị $p < 0,05$ bằng Tukey's test post hoc khi $Sig > 0,05$ hoặc Tamhane khi $Sig < 0,05$ [16].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi và hóa học bề mặt than sinh học

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi và hóa học bề mặt than sinh học có nguồn gốc rơm rạ đã được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước đó [17]. Cụ thể tóm lược như sau, (Bảng 1): Hiệu suất thu hồi than cho thấy khi nhiệt độ tăng từ 300, 450, 600 °C, hiệu suất thu hồi than (%H) giảm lần lượt 86,0; 42,7 và 40,4%, và mẫu than ở 300 °C là khác biệt có ý nghĩa thống kê so với 450 và 600 °C, trong khi 450 và 600 °C sự khác biệt không có ý nghĩa thống kê.

Bảng 1: Hiệu suất thu hồi và một số thành phần hóa lý bề mặt của than sinh học

t °C	% H	pH	pHpzc	mmolH ⁺ /g	mmolOH ⁻ /g	%TOC	CEC, mmol/kg
300	86,0 ^b	7,08 ^a	7,0 ^a	3,1 ^b	0,43 ^a	8,58 ^b	148 ^a
	SD	4,1	0,02	0,1	0,3	0,11	3
450	42,7 ^a	9,47 ^b	8,1 ^b	2,7 ^b	1,39 ^b	9,90 ^b	148 ^a
	SD	2,4	0,01	0,1	0,4	0,09	7
600	40,4 ^a	9,99 ^c	9,3 ^c	0,2 ^a	1,36 ^b	3,54 ^a	141 ^a
	SD	2,8	0,02	0,1	0,2	0,11	2

Các chữ ^{a,b,c} khác nhau trong một cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$).

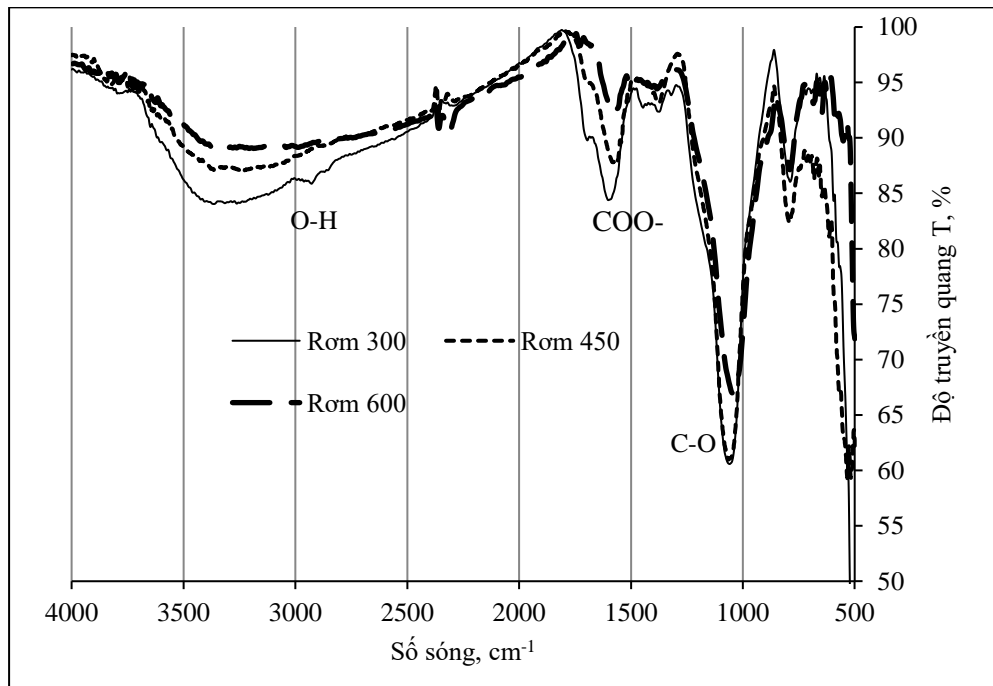
Hàm lượng % TOC (Bảng 1) cho thấy khi nhiệt độ nung tăng từ 300 lên 450 °C hàm lượng TOC tăng từ 8,58% lên 9,90%, sau đó giảm mạnh về 3,54% ở 600 °C, các giá trị hàm lượng TOC của mẫu than ở 600 °C khác biệt có ý nghĩa thống kê so với 300 và 450 °C, còn ở 300 và 450 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê. pH than tăng lần lượt là 7,08; 9,47; 9,99 tương ứng, các giá trị pH của mẫu than ở cả ba nhiệt độ là khác biệt có ý nghĩa thống kê (Bảng 1). Giá trị pH_{pzc} tăng lần lượt là 7,0; 8,1; 9,3, giá trị trung bình pH_{pzc} của 3 mẫu than ở các nhiệt độ nung khác nhau là khác biệt có ý nghĩa thống kê. Số nhóm chức axit (H⁺) giảm dao động từ 3,1-0,21 mmol H⁺/g, số nhóm chức H⁺ của mẫu than ở 600 °C là khác biệt có ý nghĩa thống kê so với mẫu nung ở 300 và 450 °C, mẫu nung ở 300 và 450 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê. Số nhóm chức bazo (OH⁻) lần lượt 0,43; 1,39; 1,36 mmolOH⁻/g, tăng có ý nghĩa ở nhiệt độ 300 so với 450 và 600 °C, trong khi 450 và 600 °C khác biệt không có ý nghĩa thống kê. CEC được xác định lần lượt là 148; 148; 141 mmol/kg, kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Shi et al., với than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ được điều chế ở 400 °C là 143±1 mmol/kg [18] cũng như của khi rơm nung ở 350 °C là 152 mmol/kg trong nghiên cứu của Yuan et al [19]. CEC giảm khi nhiệt độ điều chế tăng, kết quả tương tự đã được trình bày trong báo cáo của Fidel et al [8].

Phân tích mối tương quan (Bảng 2), cho thấy nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ và tỉ lệ thuận với các thông số mmolOH⁻, pH_{pzc}, pH nhưng tương quan tỉ lệ nghịch với mmolH⁺, với hiệu suất thu hồi (chất), yếu với TOC. CEC tương quan yếu với nhiệt độ điều chế than sinh học.

Bảng 2: Phân tích mối tương quan các thông số hóa lý của than sinh học

	t °C	pH	pHpzc	mmolH ⁺ /g	mmol OH ⁻ /g	% H	%TOC	CEC, mmol/kg
t °C	1	0,938**	0,998**	-0,902**	0,834**	-0,881**	-0,695*	-0,565
pH	0,938**	1	0,934**	-0,715*	0,961**	-0,984**	-0,441	-0,416
pHpzc	0,998**	0,934**	1	-0,903**	0,822**	-0,874**	-0,690*	-0,584
mmolH ⁺ /g	-0,902**	-0,715*	-0,903**	1	-0,558	0,629	0,793*	0,704*
mmolOH ⁻ /g	0,834**	0,961**	0,822**	-0,558	1	-0,975**	-0,286	-0,331
% H	-0,881**	-0,984**	-0,874**	0,629	-0,975**	1	0,320	0,316
%TOC	-0,695*	-0,441	-0,690*	0,793*	-0,286	0,320	1	0,540
CEC, mmol/kg	-0,565	-0,416	-0,584	0,704*	-0,331	0,316	0,540	1

** Tương quan có ý nghĩa ở 0,01; *Tương quan có ý nghĩa ở 0,05



Hình 1: Phổ FTIR của than 300, 450 và 600 °C

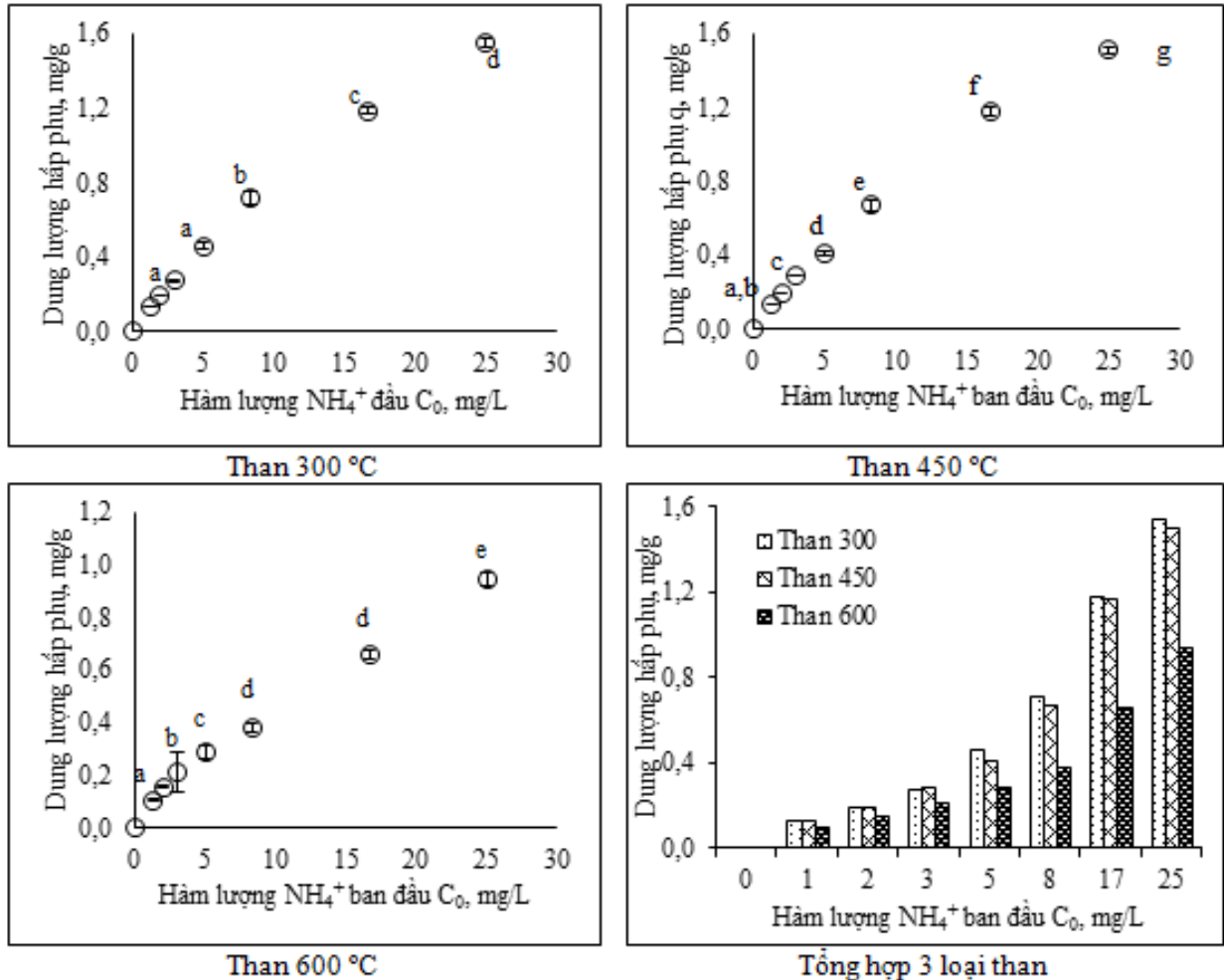
Kết quả phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại FT/IR-4700 type A, Hình 1, cho thấy dãy đặc trưng mũi 3249 -3363 cm^{-1} và mũi 1602 cm^{-1} của 3 dạng than cho thấy sự hiện diện của nhóm -OH và nhóm COO^- [9], kết quả cho thấy với việc tăng nhiệt độ nhiệt phân làm giảm nhóm cacboxylat, kết quả tương tự cũng đã được khẳng định trong báo cáo của *Fidel et al* [8]. Dãy mũi ở 1043 cm^{-1} có thể được quy cho sự hiện diện của liên kết C-O [20]. Định carbohydrate vòng thơm (788 cm^{-1}) được quan sát thấy ở ba nhiệt độ và nhiệt độ nhiệt phân 450°C là nhiều hơn, cũng tương đồng với báo cáo của *Lugovoy et al.*, cho thấy sự phân hủy lignin diễn ra ở diễn ra ở 280-500 °C [21]. Kết quả tương đồng với nghiên cứu của *Park et al.*, cũng trên than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ ở nhiệt độ điều chế 300; 400; 500; 600 °C [22].

3.2 Khảo sát cân bằng hấp phụ NH_4^+ trong nước của than sinh học

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ NH_4^+ lên than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ được điều chế ở các nhiệt độ khác nhau cho thấy dung lượng hấp phụ tăng theo nồng độ đầu C_0 của NH_4^+ trong dung dịch ở cả 3 dạng than, Hình 2. Việc tăng nồng độ NH_4^+ ban đầu dẫn đến cạnh tranh với cation trong dung dịch, làm tăng cơ hội hấp phụ và làm tăng dung lượng hấp phụ [1], cụ thể khi C_0 tăng từ 0 đến 25 $\text{mg NH}_4^+/\text{L}$, dung lượng hấp phụ cao nhất ở trạng thái cân bằng là 1,5; 1,2; 1,0 mg/g lần lượt cho cả 3 loại than 300, 450 và 600 °C, (Hình 2). Dung lượng hấp phụ NH_4^+ giảm được cho là do tăng sự cạnh tranh của các ion có trong thành phần khoáng chất vô cơ (K, Fe, Zn, Ca, Mg) của than sinh học tăng theo nhiệt độ điều chế [23]. Kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của *Fidel et al* cho rằng khi nhiệt độ nhiệt phân tăng sẽ giảm khả năng hấp phụ NH_4^+ bằng than sinh học [8].

Dữ liệu thực nghiệm của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt được đánh giá theo các mô hình Langmuir và Freundlich dựa trên các giá trị R^2 và giá trị dung lượng hấp phụ thực nghiệm và tính toán theo mô hình. Các dữ liệu thí nghiệm, (Hình 2, Bảng 3), cho thấy các mô hình Freundlich và Langmuir mô tả chính xác sự hấp phụ NH_4^+ , với các giá trị R^2 lớn hơn 0,93 cho tất cả các mô hình. Tính toán giá trị hấp phụ cực đại q_0 theo Langmuir cho các dạng than 300, 450 và 600 °C, cụ thể q_0 lần lượt là 1,27; 0,98; 1,0 mg/g (Bảng 3) cũng phù hợp với các giá trị q thực nghiệm. Kết quả cũng phù hợp với các dữ liệu nghiên cứu, Bảng 1, Hình 1, với TOC, CEC, số nhóm COO^- cao hơn ở than 300 và 450°C so với 600°C, được lý giải do quá trình hấp phụ amoni bằng than sinh học có thể là sự hấp phụ tĩnh điện đối với các nhóm chức bề mặt chứa oxy tích điện âm [24]. Theo nghiên cứu của *Wang Bing et al.*, khi sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ gỗ cây phong nung ở 500°C cho dung lượng hấp phụ tối đa theo Langmuir cho kết quả 0,99 mgNH_4^+/g ở pH 5,9 [24]. Tuy nhiên, theo kết quả nghiên cứu của *Ahmed Khalil et al.*, cho kết quả hấp phụ NH_4^+ trong nước với than được điều chế từ rơm rạ ở khoảng nhiệt độ 500-600°C là 4,1 mg/g , so với nghiên cứu là 1,07 mg/g , có thể là do sự khác biệt trong bố trí thí nghiệm pH khảo sát trong nghiên cứu là 5,5 so với của là

7.5. Sự hấp phụ giảm do ảnh hưởng của sự cạnh tranh ion amoni với ion hydro tự do (H⁺) trong dung dịch [1]. Hơn nữa, khi ở pH thấp hơn có thể liên quan đến sự proton hóa cao của các nhóm chức (C = O, COO) trên bề mặt than sinh học, đẩy lùi lực hút phân cực của ion NH₄⁺ trong dung dịch nước làm cản trở quá trình hấp phụ [1].



Hình 2: Dung lượng hấp phụ NH₄⁺ (mg/g) theo C₀ (mg/L) ở các nhiệt độ điều chế than, các chữ *a,b,c,d,e,f,g* khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

K_L không cho thấy xu hướng nhất quán với nhiệt độ nhiệt phân, nhận định này cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Fidel et al trên một số than sinh học [8]. Với mô hình Freundlich, hằng số n_F lớn hơn 1 chỉ ra mức độ dễ hấp phụ (n_F đo cường độ trao đổi hoặc độ không đồng nhất bề mặt) [1].

Khả năng hấp phụ NH₄⁺ lớn hơn so với than sinh học có nhiệt độ nhiệt phân thấp được cho là do khả năng trao đổi cation (CEC) dựa trên số lượng của các nhóm carboxylat trên bề mặt than lớn hơn, nơi cung cấp các vị trí hấp phụ [8], nhận định này phù hợp với kết quả trong nghiên cứu, Bảng 1, Hình 1. Kết quả của nghiên cứu đã xác nhận sự hấp phụ NH₄⁺ vào than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ xảy ra chủ yếu thông qua trao đổi cation trên các nhóm chức năng của than sinh học và do đó dung lượng hấp phụ cao nhất ứng với nhiệt độ nhiệt phân thấp hơn.

Bảng 3: Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ NH₄⁺

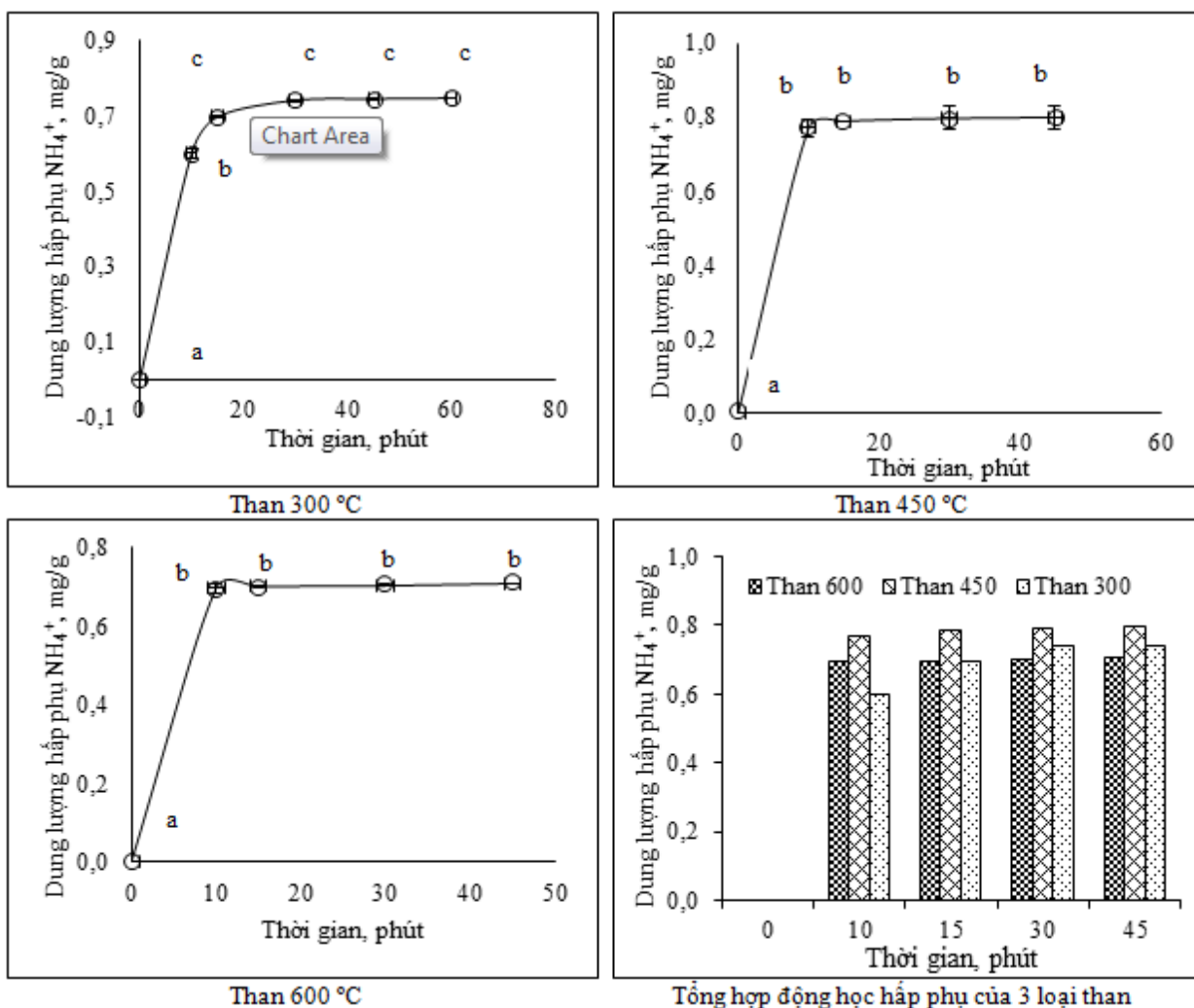
Mô hình	Nhiệt độ điều chế	Các thông số		R ²	q thực nghiệm mg/g
Langmuir	Than 300 °C	q ₀ (mg/g)=1,27	K _L =1,63	0,97	1,5
	Than 450 °C	q ₀ (mg/g)=0,98	K _L =1,93	0,95	1,2
	Than 600 °C	q ₀ (mg/g)=1,07	K _L =0,13	0,93	1,0
Mô hình Freundlich	Than 300 °C	n _F =2,06	K _F =0,61	0,93	
	Than 450 °C	n _F =2,50	K _F =0,51	0,94	
	Than 600 °C	n _F =1,52	K _F =0,12	0,95	

3.3 Khảo sát động học hấp phụ NH₄⁺ trong nước của than sinh học

Quá trình hấp phụ NH₄⁺ bằng than ở các nhiệt độ điều chế với thời gian tiếp xúc khác nhau thể hiện trong Hình 3, cho thấy động học hấp phụ xảy ra trong ba giai đoạn chính: nhanh, chậm và cân bằng. Giai đoạn đầu là giai đoạn nhanh nhất (10 phút) ở cả 3 dạng than 300, 450, 600 °C đạt hiệu suất loại bỏ so với dung lượng hấp phụ tối đa q_e là 93,0; 98,6; 99,2% lần lượt cho 3 dạng than, chậm dần ở 10-30 phút hiệu suất tăng thêm lần lượt là 18,6; 3,3; 1,0%, và sau 30 phút xem như bão hòa. Khoảng thời gian này cũng tương đồng với nghiên cứu của Khalil et al., là tốc độ nhanh trong 15 phút đầu [1]. Tốc độ của phản ứng nhanh ở giai đoạn đầu có thể được giải thích do một số nhóm anion có điện tích âm nằm trên bề mặt chất hấp phụ như COO⁻, Hình 1, các nhóm này tương tác nhanh chóng với các NH₄⁺ [1], quá trình chậm thể hiện sự hấp phụ bên trong của than.

Bảng 4: Thông số động học hấp phụ NH₄⁺ lên than sinh học

Mô hình	Nhiệt độ nung	q _e (mg/g)	Hằng số động học	q (thực nghiệm)	R ²
Giả bậc 1	Than 300°C	0,18	k ₁ (1/ phút)= 0,074	0,75	0,90
	Than 450 °C	0,27	k ₁ (1/ phút)= 0,195	0,80	0,94
	Than 600 °C	0,03	k ₁ (1/ phút)=0,160	0,70	0,88
Giả bậc 2	Than 300 °C	0,81	k ₂ (g / (mg.phút))= 0,40	0,75	0,92
	Than 450 °C	0,81	k ₂ (g / (mg.phút))= 2,56	0,80	0,95
	Than 600 °C	0,71	k ₂ (g / (mg.phút))= 6,78	0,70	0,91



Hình 3: Biểu diễn dung lượng hấp phụ NH₄⁺ (mg/g) theo t (phút) của các dạng than, các chữ ^{a,b,c} khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Kết quả nghiên cứu cho thấy các mô hình động học giả bậc 1 và giả bậc 2 là phù hợp để mô tả động học hấp phụ, với tất cả các giá trị R² lớn hơn 0,88. Tuy nhiên, chỉ có mô hình động học giả bậc hai có giá trị q_e tính toán từ mô hình và thực nghiệm là phù hợp, cụ thể, q_e tính toán cho 3 dạng than lần lượt là 0,81; 0,81; 0,71 mg/g, so với giá trị thực nghiệm lần lượt là 0,75; 0,80; 0,70 mg/g, Bảng 4. Do đó, sử dụng mô hình động học giả bậc 2 để giải thích động học quá trình hấp phụ NH₄⁺ lên các dạng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ là phù hợp. Điều này cũng có nghĩa là quá trình động học được kiểm soát bởi sự hấp phụ hóa học [22] có liên quan đến liên kết hóa trị thông qua việc chia sẻ hoặc trao đổi các điện tử giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ [25]. Giá trị k₂ tăng từ 0,40 lên 6,78 (g / (mg.phút)) khi tăng nhiệt độ từ 300 lên 600 °C cho thấy khả năng hấp phụ NH₄⁺ nhanh hơn và cũng phù hợp với kết quả thực nghiệm, Hình 3. Với nồng độ ban đầu là NH₄⁺ = 8,3 mg/L, các thông số của mô hình bậc hai giả được sử dụng để giải thích động học hấp phụ NH₄⁺ lên các dạng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ.

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Rơm rạ được thu tại huyện Củ Chi, Tp Hồ Chí Minh để điều chế than sinh học. Hiệu suất thu hồi, các tính chất hóa lý bề mặt của than sinh học (TOC, pH, pH_{pzc}, số nhóm H⁺, OH⁻, CEC) ở các nhiệt độ điều chế đã được xác định. Kết quả cho thấy nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ và tỉ lệ thuận với các thông số mmolOH⁻, pH_{pzc}, pH và tương quan yếu với TOC. CEC tương quan dương với nhiệt độ điều chế. Phổ FTIR đã xác định được số nhóm chức COO⁻ trên bề mặt than 300 và 450°C giảm mạnh so với than 600°C. Các thông số hấp phụ NH₄⁺ lên than sinh học ở các nhiệt độ điều chế 300, 450 và 600 °C cho dung lượng hấp phụ tối đa lần lượt 1,27; 0,98 và 1,07 mg/g. Cả hai mô hình cân bằng đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich phù hợp với quá trình hấp phụ NH₄⁺ với R² dao động 0,93 – 0,97. Thời gian đạt tới trạng thái cân bằng hấp phụ trong khoảng từ 15 đến 30 phút. Mô hình động học giả bậc 2 phù hợp để giải thích quá trình động học hấp phụ NH₄⁺ lên các dạng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ. Các phát hiện từ quá trình khảo sát động học và đẳng nhiệt chỉ ra rằng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ được điều chế ở nhiệt độ thấp có hiệu quả cao hơn trong việc loại bỏ amoni khỏi nước vì khả năng hấp phụ cao. Qua đó mở ra hướng nghiên cứu ứng dụng than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ trong xử lý NH₄⁺ ao nuôi thủy sản ở nước ta.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Khalil, N. Sergeevich, and V. Borisova, "Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption," *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, no. 5-6, pp. 1294-1309, 2018.
- [2] D. J. Randall and T. K. N. Tsui, "Ammonia toxicity in fish," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 45, no. 1-12, pp. 17-23, 2002.
- [3] F. B. Eddy, "Ammonia in estuaries and effects on fish," *Journal of Fish Biology*, vol. 67, p. 1495–1513, 2005.
- [4] C. Zhi-Liang, et al., "Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature," *Journal of Integrative Agriculture*, vol. 18, no. 1, p. 201–210, 2019.
- [5] V. T. Dương, N. M. Khánh, N. T. H. Nguyễn, N. N. Phi, and N. T. Đức, "Than sinh học và những tác động đối với sức khỏe của đất," *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, vol. 7, pp. 48-51, 2018.
- [6] T. Sizmur, T. Fresno, G. Akgül, H. Frost, and E. Moreno, "Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water," *Bioresource Technology*, vol. 246, 2017.
- [7] Z. Zhou, et al., "Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar," *Journal of Cleaner Production*, vol. 187, pp. 1-26, 2018.
- [8] R. B. Fidel, D. A. Laird, and K. A. Spokas, "Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent," *nature.com/scientificreports*, pp. 1-10, 2018.

- [9] Y. K. Kiran, et al., "Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassicachinensis* L. in acidic red soil," *Journal of Integrative Agriculture*, vol. 16, no. 3, p. 725–734, 2017.
- [10] CEN/TS 14429, "Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition," European Committee For Standardization, 2005.
- [11] G. Yoo, H. Kim, J. Chen, and Y. Kim, "Effects of Biochar Addition on Nitrogen Leaching and Soil Structure following Fertilizer Application to Rice Paddy Soil," *Soil Science Society of America Journal*, vol. 78, no. 3, pp. 852-861, 2014.
- [12] S. Xue, X. Zhang, H. H. Ngo, and W. Guo, "Food waste based biochars for ammonia nitrogen removal from aqueous solutions," *Bioresource Technology*, 2019.
- [13] X. Xu, X. Cao, L. Zhao, and H. Wang, "Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 20, p. 358–368, 2013.
- [14] T. T. Trần, "Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu," *Tạp chí Khoa học – Đại học Huế*, vol. 120, no. 6, pp. 233-247, 2016.
- [15] D. Kołodynska, et al., "Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal," *Chemical Engineering Journal*, vol. 197, p. 295–305, 2012.
- [16] J. Xie, X. Sun, D. Yang, and R. Cao, "Combined toxicity of cadmium and lead on early life stages of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*," *ISJ - Invertebrate Survival Journal*, vol. 14, pp. 210-220, 2017.
- [17] N. V. Phương, V. Đ. Long, L. T. T. Trang, N. T. P. Quý, and N. P. Uyên, "Đánh giá khả năng hấp phụ ammonia lên đất xám được bổ sung than sinh học có nguồn gốc từ rơm rạ," *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm 19 (2) (2019) 77-88*, vol. 19, no. 2, pp. 77-88, 2019.
- [18] R.-y. Shi, et al., "Mechanisms for Increasing the pH Buffering Capacity of an Acidic Ultisol by Crop Residue-Derived Biochars," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 65, p. 8111–8119, 2017.
- [19] J.-H. Yuan, R.-K. Xu, W. Qian, and R.-H. Wang, "Comparison of the ameliorating effects on an acidic ultisol between four crop straws and their biochars," *Journal of Soils and Sediments*, vol. 11, p. 741–750, 2011.
- [20] Y. Ding, et al., "Competitive removal of Cd (II) and Pb (II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism," *RSC Advances*, pp. 1-28, 2016.
- [21] Y. V. Lugovoy, K. V. Chalov, Y. Y. Kosivtsov, A. A. Stepacheva, and E. M. Sulman, "Effect of Metal Chlorides on the Pyrolysis of Wheat Straw," *Hindawi International Journal of Chemical Engineering*, pp. 1-10, 2019.
- [22] M. H. Park, S. Jeong, and J. Y. Kim, "Adsorption of NH₃-N onto rice straw-derived biochar," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, pp. 1-7, 2019.
- [23] S.-X. Zhao, N. Ta, and X.-D. Wang, "Effect of Temperature on the Structural and Physicochemical Properties of Biochar with Apple Tree Branches as Feedstock Material," *Energies*, vol. 10, 2017.
- [24] B. Wang, J. Lehmann, K. Hanley, R. Hestrin, and A. Enders, "Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH," *Chemosphere*, vol. 138, pp. 120-126, 2015.
- [25] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochemistry*, vol. 34, p. 451–465, 1999.

Ngày nhận bài: 31/08/2020

Ngày chấp nhận đăng: 27/01/2021