

SỰ HẤP PHỤ NITRAT CỦA THAN SINH HỌC SẢN XUẤT TỪ TRẤU (*O. sativa* L., OM5451)

Nguyễn Đạt Phương^{1,2*}, Đỗ Thị Mỹ Phương², Nguyễn Hữu Chiếm²,
Phạm Ngọc Thoa², Nguyễn Xuân Lộc²

¹ Khoa Kỹ thuật Hạ tầng Đô thị, Trường Đại học Xây dựng Miền Tây, 20B Phó Cơ Điều, Tp. Vĩnh Long, Tỉnh Vĩnh Long, Việt Nam

² Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Đường 3/2, Tp. Cần Thơ, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Đạt Phương <nguyendatphuong@mtu.edu.vn>
(Ngày nhận bài: 10-10-2020; Ngày chấp nhận đăng: 14-01-2021)

Tóm tắt. Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch, khối lượng than, thời gian và nồng độ ban đầu lên quá trình hấp phụ nitrate trong dung dịch của than sinh học sản xuất từ trấu (*O. sativa* L., OM5451). Than sinh học được sản xuất bằng phương pháp nhiệt phân trấu ở 700 °C. pH_{pzc} của than là 9,51. Điều kiện tối ưu cho quá trình hấp phụ bao gồm khối lượng than 0,5 g, pH 4, thời gian 120 phút và nồng độ đầu 50 mg $NO_3^- \cdot L^{-1}$. Tại điều kiện tối ưu, hiệu suất loại NO_3^- là 69,7%. Dữ liệu cân bằng phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir ($R^2 = 0,993$) hơn mô hình Freundlich ($R^2 = 0,965$). Dung lượng hấp phụ nitrate cực đại tính theo phương trình Langmuir là 12,843 mg·g⁻¹. Sự hấp phụ NO_3^- của than sinh học phù hợp với cả hai mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,964$) và bậc 2 ($R^2 = 0,963$).

Từ khóa: than sinh học, trấu, hấp phụ, nitrat

Adsorption of nitrate by biochar prepared from rice husks (*O. Sativa* L., OM5451)

Nguyen Dat Phuong^{1,2*}, Do Thi My Phuong², Nguyen Huu Chiem²,
Pham Ngoc Thoa², Nguyen Xuan Loc²

¹ Urban Infrastructure Faculty, Mien Tay Construction University - 20B Pho Co Dieu St., Vinh Long City, Vinh Long, Vietnam

² College of Environment and Natural Resources, Can Tho University, 3/2 Str, Cantho city, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Dat Phuong <nguyendatphuong@mtu.edu.vn>
(Received: 10 October 2020; Accepted: 14 January 2021)

Abstract. This study assesses the influence of solution pH, biochar dose, reaction time, and initial nitrate concentration on the nitrate adsorption in aqueous solutions by biochar prepared from rice husks (*O. sativa* L., OM5451). The biochar was prepared with the pyrolysis method at 700 °C. The pH_{pzc} of the biochar is 9.51. The optimal conditions for the adsorption process include biochar 0.5 g, pH = 4, time 120 minutes, and initial concentration of NO_3^- 50 mg $NO_3^- \cdot L^{-1}$. Under the optimal conditions, the nitrate removal efficiency is 69.7%. The adsorption equilibrium data are more consistent with the Langmuir isothermal model ($R^2 = 0.993$) than the Freundlich isothermal model ($R^2 = 0.965$), and the maximal nitrate adsorption capacity of the biochar, calculated from the Langmuir equation, is 12.843 mg·g⁻¹. The

adsorption of the biochar fits well with both the pseudo-first-order kinetic model ($R^2 = 0.964$) and the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 = 0.963$).

Keywords: biochar, rice husk, adsorption, nitrate

1 Giới thiệu

Ở đồng bằng sông Cửu Long, chăn nuôi có vai trò quan trọng cho sự phát triển kinh tế xã hội, góp phần xóa đói giảm nghèo. Mô hình Vườn – Ao – Chuồng – Biogas được xem là bền vững tại đồng bằng sông Cửu Long do nó liên kết tốt giữa trồng trọt – chăn nuôi và biogas, giúp tăng thu nhập cho nông hộ. Tuy nhiên, nước thải biogas vẫn còn chứa nhiều thành phần như đạm, lân với nồng độ cao ($N - NH_4^+$: 105,6–217,9 $mg \cdot L^{-1}$ và $P - PO_4^{3-}$: 37,2–51,1 $mg \cdot L^{-1}$) [1]. Hàm lượng nitrat trong nước cao có thể gây độc hại với người, vì khi vào cơ thể trong điều kiện thích hợp chúng sẽ chuyển thành nitrit, sau đó kết hợp với hồng cầu tạo thành chất không vận chuyển oxy, gây bệnh xanh xao thiếu máu.

Năm 2015, tổng diện tích đất trồng lúa ở đồng bằng sông Cửu Long là 4.304.100 ha, chiếm 54,97% diện tích của cả nước. Năng suất trung bình là 5,95 tấn·ha⁻¹ [2]. Theo khảo sát thực tế, cứ 20 kg lúa thì có 16 kg gạo, 1 kg cám và 3 kg trấu. Như vậy, lượng trấu chiếm 15% lượng lúa. Do đó, lượng trấu trung bình trên 1 ha là 0,893 tấn. Với lượng trấu khổng lồ này, nếu không có giải pháp xử lý tốt, thì sẽ là một vấn nạn cho vấn đề ô nhiễm môi trường.

Than sinh học hiện nay được biết đến như là một loại vật liệu góp phần làm giảm phát thải khí nhà kính và cải tạo độ phì nhiêu của đất. Than sinh học có độ xốp cao và khả năng giữ nước tốt nên có thể cung cấp môi trường sống ổn định cho vi sinh vật sinh trưởng và phát triển. Là một vật liệu xốp, than sinh học làm tăng khả năng giữ nước của đất và ảnh hưởng đến môi trường sống của vi sinh vật [3]. Khi độ xốp của than càng cao thì khả năng hấp phụ của than càng tốt, đồng thời làm tăng khả năng

giữ nước [4] và là nơi thuận lợi cho vi sinh vật phát triển để xử ô nhiễm [5].

Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng hấp phụ nitrat trong dung dịch nước của than sinh học sản xuất từ trấu; đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ NO_3^- như pH dung dịch, lượng than sinh học trấu, thời gian và nồng độ ban đầu.

2 Thực nghiệm

2.1 Nguyên vật liệu

Nguyên liệu sử dụng trong thí nghiệm này là than sinh học sản xuất từ trấu (*O. sativa* L., OM5451) nung ở 700 °C. NO_3^- được tạo ra từ quá trình sục oxy vào nước thải biogas tại phòng thí nghiệm biochar, Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ.

2.2 Thiết bị

Các thiết bị sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: lò nung than VMF 165 – Nhật Bản, cân OHAUS CORPORATION – Trung Quốc, máy đo pH METER HM - 31P, máy đo EC Mi 306 EC/TDS/NaCl/Temp Meter, máy khuấy từ IKA® C-MAG HS 7, máy lắc IKALABORTECHNIK – Nhật Bản, tủ sấy GZX - 9030MBE, bình hút chân không, tủ lạnh để trữ mẫu và một số thiết bị cần thiết khác.

2.3 Phương pháp

Sản xuất than sinh học

Trấu được xay thành hạt kích thước 1 mm, nhiệt phân ở 700 °C trong lò nung và sản phẩm được sấy khô ở 105 °C. Khí nitơ được bơm vào lò với lưu lượng 3 L/phút để loại bỏ không khí bên trong lò. Sau đó, nhiệt độ lò được nâng từ nhiệt độ

phòng lên 700 °C với tốc độ gia nhiệt 10 °C/phút [6]. Nhiệt độ này được ổn định trong 2 giờ và sau đó sản phẩm được để nguội đến nhiệt độ phòng.

Tính chất hóa lý của than sinh học trấu trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1. Tính chất hóa lý của than sinh học trấu [5]

Hiệu suất than sinh học trấu ^a (%)	pH ^a	Độ dẫn điện – EC ^a ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Khả năng trao đổi cation – CEC ^a (cmolc/kg)	Iodine ^a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	VM/FC ^b	C/N
35,9	9,53	92	23,98	209	0,35	106,89

a – Giá trị trung bình của ba lần đo; b – Chất bay hơi/tỷ lệ cacbon cố định.

Xác định điểm đẳng điện (pH_{pzc})

Giá trị pH tại điểm đẳng điện (pH_{pzc}) của than sinh học được xác định bằng phương pháp của Balistrieri và Murray [7]. Chuẩn bị dung dịch NaCl 0,1 M, đo giá trị pH đầu (pH_i) của dung dịch NaCl 0,1 M; điều chỉnh pH từ 2 đến 11 bằng cách cho thêm dung dịch NaOH 1 M hoặc HCl 1 M. Cho 0,5 g than vào chai thủy tinh có nút vặn với thể tích 75 mL, sau đó thêm vào 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M sau khi đã điều chỉnh pH. Lắc dung dịch 24 giờ liên tục với tốc độ 190 vòng/phút. Sau đó, lọc dung dịch bằng giấy lọc Whatman (0,45 μm) và đo pH cuối (pH_f). Điểm giao nhau của đường cong (ΔpH) và pH_i là pH_{pzc} của than.

Xác định ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành với 10 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ nitrat 50 mg NO₃⁻ L⁻¹; sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M hoặc HCl 0,1 M để điều chỉnh pH từ 2 đến 11. Cho 0,5 g than vào chai thủy tinh; tiếp tục cho 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH vào chai. Sau đó, lắc hỗn hợp 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng, lọc mẫu qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat bằng Phương pháp Salicylate trên máy HITACHI U-2900 – Japan.

Ảnh hưởng của khối lượng than lên khả năng hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành với 5 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ nitrat 50 mg NO₃⁻ L⁻¹, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH về 4. Cho 0,05, 0,5, 1, 1,5 và 2 g than vào chai thủy tinh, tiếp tục cho thêm 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH. Sau đó, lắc hỗn hợp 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng, lọc mẫu qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến khả năng hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành với 11 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ nitrat 50 mg NO₃⁻ L⁻¹, sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH về 4. Cân 0,5 g than cho vào chai thủy tinh, tiếp tục cho 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH vào chai. Sau đó lắc hỗn hợp với tốc độ 190 vòng/phút trong 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 240 và 360 phút. Cuối cùng lọc mẫu qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

Ảnh hưởng của nồng độ nitrat đầu vào đến khả năng hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành với 9 nghiệm thức, lặp lại 3 lần. Chuẩn bị dung dịch nitrat có nồng độ 10, 30, 50, 80, 100, 120, 150, 200 và 300

mg·L⁻¹, điều chỉnh pH về 4. Cho 0,5 g than cho vào chai thủy tinh, tiếp tục cho 50 mL dung dịch ở các nồng độ trên vào chai. Sau đó, lắc hỗn hợp 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng lọc mẫu qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

Lượng NO₃⁻ hấp phụ trên khối lượng than sinh học ở trạng thái cân bằng và hiệu quả loại bỏ NO₃⁻ được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V$$

$$H = \frac{100 \times (C_0 - C_e)}{C_0}$$

trong đó q_e là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg·g⁻¹); m là khối lượng than (g); C_0 là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg·L⁻¹); C_e là nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg·L⁻¹); V là thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (mL); H là hiệu suất hấp phụ (%).

Các kết quả tốt nhất thu được từ các thí nghiệm đã được sử dụng cho các nghiên cứu động học, đẳng nhiệt. Hai mô hình động học đã được sử dụng là động học biểu kiến bậc một và bậc hai. Cân bằng hấp được nghiên cứu với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Động học hấp phụ

Các thông số về động học hấp phụ là những thông số quan trọng vì nó giúp hiểu hơn về hướng phản ứng và cơ chế của quá trình hấp phụ [8]. Mô hình biểu kiến bậc một giả định rằng tốc độ phụ hợp giảm tuyến tính với sự gia tăng khả năng hấp phụ. Mô hình động học biểu kiến bậc hai giả định rằng bước giới hạn tốc độ là sự tương tác giữa hai thuốc thử và nó thường được sử dụng mô tả sự hấp phụ hóa học [9].

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 và bậc 2 có dạng

$$q_t = q_e \times (1 - e^{-k_1 \times t})$$

và

$$q_t = \frac{q_e^2 \times k_2 \times t}{1 + q_e \times k_2 \times t}$$

trong đó q_e và q_t lần lượt là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg·g⁻¹); k_1 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 1 (min⁻¹); k_2 là hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến bậc 2 (g·mg⁻¹·min⁻¹).

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có dạng

$$q_e = \frac{q_{\max} \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$$

trong đó K_L là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir; q_e là dung lượng hấp phụ (m·g⁻¹); q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại của chất hấp phụ (mg·g⁻¹); C_e là nồng độ cân bằng của dung dịch hấp phụ (mg·L⁻¹).

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có dạng

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

trong đó K_F là hằng số hấp phụ Freundlich; $1/n$ là đại lượng có thể được tính từ hệ số góc và đoạn cắt trục tung của phương trình $\ln(q_e)$ theo $\ln(C_e)$.

Để xác định mô hình đẳng nhiệt và động học phù hợp, hàm sai số đã được sử dụng là hệ số xác định (R^2). Trong mỗi trường hợp, các thông số được xác định bằng cách giảm thiểu các hàm lỗi tương ứng bằng cách sử dụng hàm Solver của Excel. Hệ số xác định được tính biểu thức.

$$R^2 = \frac{q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{cal}}^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,\text{exp}} - \bar{q}_{e,\text{cal}})^2 + (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}$$

trong đó n là số lượng thí nghiệm; $q_{e,\text{exp}}$ là dung lượng hấp phụ theo thí nghiệm (mg·g⁻¹); $q_{e,\text{cal}}$ là dung lượng hấp phụ theo tính toán (mg·g⁻¹); $\bar{q}_{e,\text{cal}}$ là dung lượng hấp phụ theo tính toán trung bình (mg·g⁻¹).

2.4 Xử lý số liệu

Phần mềm thống kê SPSS 16.0 được sử dụng để xử lý số liệu. So sánh các chỉ tiêu giữa các nghiệm thức theo kiểm định Tukey HSD ở độ tin cậy 95%.

3 Kết quả và thảo luận

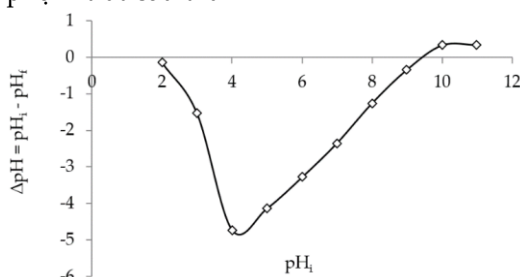
3.1 pH_{pzc} của than sinh học trấu

Điểm điện tích không (pH_{pzc}) là giá trị pH mà tại đó bề mặt của chất hấp phụ là trung hòa điện [10]. Theo Tan và cs. [11] và Mai và Tuyên [12], khi $pH < pH_{pzc}$, bề mặt than mang điện tích dương và quá trình hấp phụ xảy ra theo cơ chế trao đổi ion chiếm ưu thế hơn so với cơ chế hút tĩnh điện. Tuy nhiên, khi $pH > pH_{pzc}$, bề mặt than mang điện tích âm và quá trình hấp phụ xảy ra theo cơ chế hút tĩnh điện chiếm ưu thế hơn so với cơ chế trao đổi ion. Hình 1 cho thấy ở nồng độ NaCl 0,1 M, giá trị pH_{pzc} của than sinh học là 9,51.

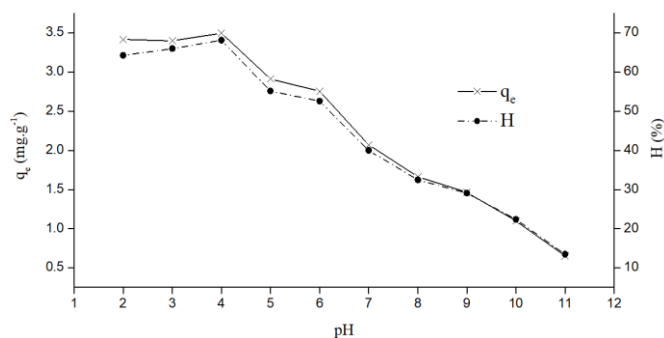
3.2 Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ

pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ nitrat của than

sinh học. Dung lượng hấp phụ cũng như hiệu suất tăng nhẹ từ pH 2 đến 4, nhưng sự sai khác là không đáng kể ($p > 0,05$) và đạt cực đại ($3,494 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 68,07%) ở pH 4 (Hình 2). Khả năng hấp phụ giảm mạnh ở pH từ 5 đến 11, thấp nhất ở $pH = 11$ với dung lượng $0,65 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ và hiệu suất 13,47%. Kết quả này tương đồng với kết quả của Tan và cs. [11], Chintala và cs. [13], Zhao và cs. [14] và Yang và cs. [15]. Còn theo Fidel và cs. [16], than sinh học sản xuất từ gỗ sồi đỏ có khả năng hấp phụ cao nhất là $1,49 \text{ mg NO}_3^- \text{ N g}^{-1}$ ở pH 3,7. Điều này có thể do pH_{pzc} của than sinh học trấu là 9,51, lớn hơn pH của dung dịch bị hấp phụ, nên bề mặt của than mang tích điện dương. Do đó, khi pH của dung dịch bị hấp phụ càng nhỏ thì khả năng hấp phụ của than càng lớn bởi vì chất bị hấp phụ mang điện tích âm (NO_3^-). Còn theo Zhao và cs. [14] thì khi pH tăng khả năng hấp phụ NO_3^- giảm. Điều này có thể do khi pH giảm và nồng độ H^+ trong dung dịch cao, một lượng H^+ gắn vào than sinh học, tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ tĩnh điện. Khi pH lớn hơn 7, có một sự cạnh tranh giữa OH^- và NO_3^- , dẫn đến khả năng hấp phụ NO_3^- giảm. Điều này cũng tương đồng với kết quả của Chintala và cs. [13]. Từ kết quả trên, pH 4 được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 1. pH_{pzc} của than sinh học trấu



Hình 2. Ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ (ĐK hấp phụ: $C_{\text{NO}_3^-} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $m_{\text{than}} = 0,5 \text{ g}$; $t = 120 \text{ phút}$)

3.3 Ảnh hưởng của khối lượng than đến khả năng hấp phụ

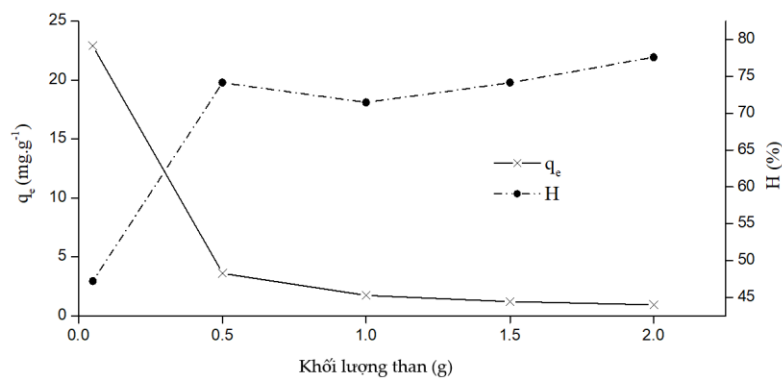
Bên cạnh điều kiện pH, khối lượng vật liệu hấp phụ cũng là một trong những yếu tố quyết định đến hiệu quả hấp phụ.

Dung lượng hấp phụ giảm từ 22,90 xuống 3,60 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ khi khối lượng than tăng từ 0,05 đến 0,5 g với sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Sau đó, dung lượng hấp phụ giảm chậm và sự sai khác không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$) (Hình 3). Hiệu suất loại bỏ NO_3^- của than sinh học trấu tăng từ 47,20 lên 77,59% khi tăng khối lượng than từ 0,05 đến 2 g. Điều này là do khi tăng lượng than thì số lượng tâm hấp phụ tăng, do đó hiệu suất hấp phụ tăng. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ NO_3^- quy về một đơn vị khối lượng than thì giảm. Đây là kết

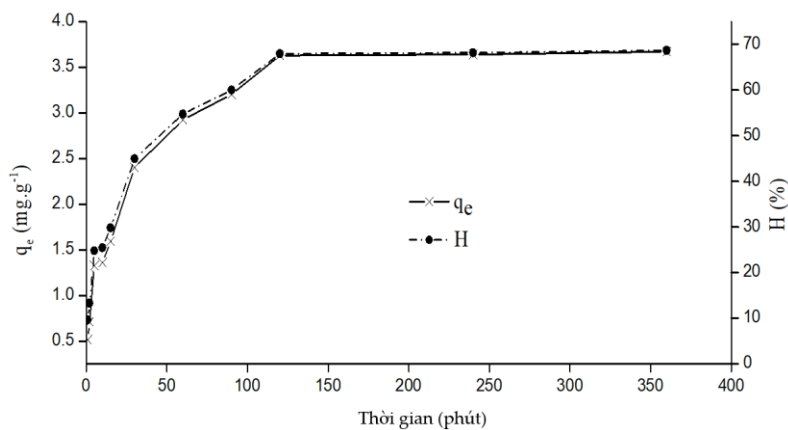
quả của sự cạnh tranh giữa các ion để liên kết với các tâm hấp phụ có sẵn của chất hấp phụ [17]. Sự loại bỏ nitrat cao nhất từ 35,99 đến 37,64 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ở khối lượng từ 0,5 đến 2 g với hiệu suất từ 74,17 lên 77,59% và sự sai khác không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). Vì vậy, khi tăng lượng than thì khả năng loại bỏ NO_3^- cũng tăng; điều này tương đồng với kết quả của Zhao và cs. [14]. Từ kết quả trên, lượng than 0,5 g được lựa chọn cho sự hấp phụ NO_3^- trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.4 Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ

Xác định được thời gian hấp phụ phù hợp có thể giúp nâng cao hiệu suất hấp phụ và rút ngắn thời gian tiến hành thí nghiệm.



Hình 3. Ảnh hưởng của lượng than lên khả năng hấp phụ (ĐK hấp phụ: $C_{\text{NO}_3^-} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 4; $t = 120$ phút)



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên khả năng hấp phụ (ĐK hấp phụ: $C_{\text{NO}_3^-} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 4; $m_{\text{than}} = 0,5 \text{ g}$)

Dung lượng hấp phụ tăng từ 0,51 lên 3,63 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ khi thời gian hấp phụ tăng từ 1 đến 120 phút và sự sai khác có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$) (Hình 4). Sau đó, dung lượng hấp phụ hầu như không thay đổi cho tới 360 phút và không có sự sai khác thống kê ($p > 0,05$). Có thể số lượng tâm hấp phụ trống trên chất hấp phụ có sẵn ở giai đoạn ban đầu lớn và do đó làm tăng chênh lệch nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch và bề mặt chất hấp

phụ. Sự gia tăng chênh lệch nồng độ này dẫn đến gia tăng tốc độ hấp phụ ở giai đoạn đầu. Khi chênh lệch nồng độ giảm thì tốc độ hấp phụ giảm [18]. Hiệu suất loại bỏ NO_3^- cũng có xu hướng biến đổi tương tự như dung lượng hấp phụ và đạt 67,95% sau 120 phút. Điều này chứng tỏ thời gian phản ứng có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ NO_3^- . Vì vậy, thời gian hấp phụ 120 phút được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 2. Các thông số động học hấp phụ nitrat của than sinh học trấu

Động học biểu kiến bậc 1				Động học biểu kiến bậc 2		
$q_{e, \text{exp}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_1 (\text{phút}^{-1})$	R^2	$q_{e, \text{cal}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$k_2 (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{phút}^{-1})$	R^2
3,669	3,542	0,038	0,964	3,867	0,009	0,963

Số liệu ở Bảng 2 cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra theo động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,964$) và động học biểu kiến bậc 2 ($R^2 = 0,963$).

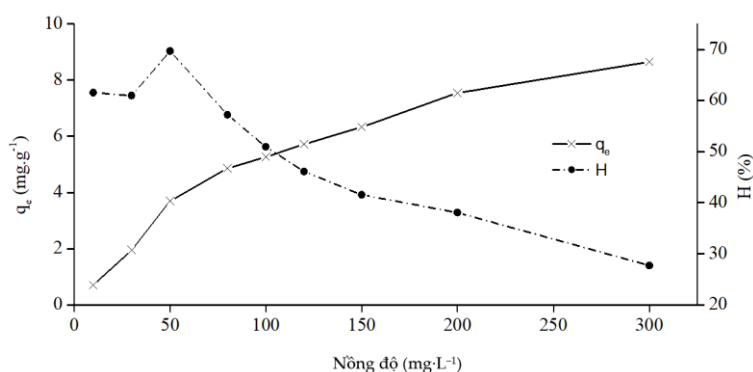
3.5 Ảnh hưởng của nồng độ nitrat đầu vào đến khả năng hấp phụ

Hiệu suất loại bỏ NO_3^- của than sinh học trấu ở tất cả các nghiệm thức đều khác biệt có ý nghĩa thống kê ($p < 0,05$). Cho tới nồng độ 50 $\text{mg}\ \text{NO}_3^- \text{L}^{-1}$, dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh. Sau đó, dung lượng hấp phụ tăng chậm, nhưng hiệu suất hấp phụ lại giảm mạnh. Hiệu suất loại bỏ NO_3^- ở nồng độ 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ là 69,7%. Điều này chứng tỏ nồng độ dung dịch có tác động đến khả năng hấp phụ NO_3^- . Kết quả này cũng tương đồng với kết quả của Yang và cs. [15]. Vì vậy, nồng độ dung dịch 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ với dung lượng hấp phụ 3,701 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ là phù hợp nhất cho hấp phụ NO_3^- của than sinh học trấu.

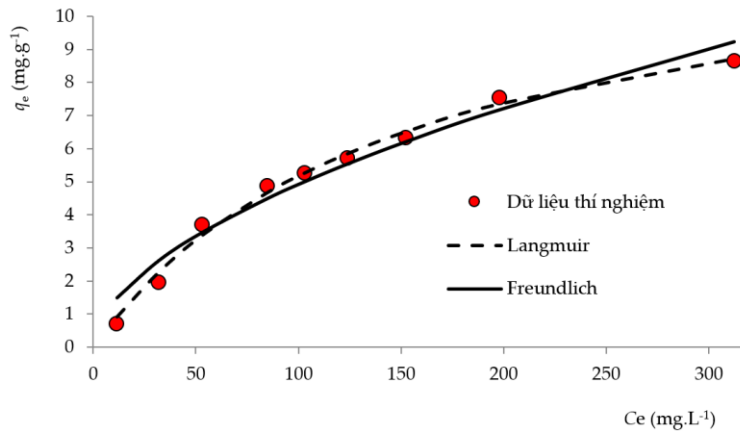
3.6 Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Sự tương quan giữa dung lượng hấp phụ cân bằng và nồng độ dung dịch cân bằng tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich với hệ số xác định lần lượt là $R^2 = 0,993$ và $R^2 = 0,965$. Như vậy, có thể khẳng định quá trình hấp phụ NO_3^- bằng than sinh học trấu là hấp phụ đơn lớp và hấp phụ trong điều kiện bề mặt vật liệu không đồng nhất. Dung lượng hấp phụ lớn nhất theo mô hình Langmuir là 12,843 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ và tương đồng với kết quả của Divband [19].

Các thông số hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được trình bày trong Bảng 3.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ nitrat đầu vào lên khả năng hấp phụ (ĐK hấp phụ: pH 4; $m_{\text{than}} = 0,5 \text{ g}$, $t = 120$ phút)



Hình 6. Đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich (ĐK hấp phụ: $C_{NO_3^-} = 50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; pH 4; $m_{\text{than}} = 0,5 \text{ g}$; $t = 120 \text{ phút}$)

Bảng 3. Các thông số trong mô hình hấp phụ nitrat của than sinh học trấu

Langmuir	$K_L \text{ (L}\cdot\text{mg}^{-1})$	$q_{\text{max}} \text{ (mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
	0,0067	12,843	0,993
Freundlich	K_F	n	R^2
	0,385	1,808	0,965

4 Kết luận

Than sinh học sản xuất từ trấu có khả năng hấp phụ NO_3^- từ nước thải biogas với dung lượng hấp phụ cực đại là $12,843 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ở điều kiện tối ưu. Sự hấp phụ NO_3^- của than sinh học trấu phù hợp với cả hai mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2. Dữ liệu cân bằng phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir hơn với mô hình Freundlich.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được thực hiện dưới sự tài trợ của Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ, mã số VN14-P6, bằng nguồn vốn vay ODA từ chính phủ Nhật Bản.

Tài liệu tham khảo

1. Nữ PV, Nga BT, Izumi T. Sử dụng nước thải túi ủ biogas có vật liệu nạp là phân heo và bèo tai tượng

(*pistia stratiotes*) canh tác cây ớt (*capsicum frutescens* L.). Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 2015;35-40.

2. Tổng cục thống kê Việt Nam. Diện tích và sản lượng lúa cả năm, Số liệu thống kê nông, lâm nghiệp và thủy sản. Hà nội: Nxb Thống kê; 2016.

3. Budai A, Wang L, Gronli M, Strand LT, Antal MJ, Abiven S, et al. Surface Properties and Chemical Composition of Corn cob and Miscanthus Biochars: Effects of Production Temperature and Method. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2014;62(17):3791-9.

4. Basso AS, Miguez FE, Laird DA, Horton R, Westgate M. Assessing potential of biochar for increasing water-holding capacity of sandy soils. GCB Bioenergy. 2012;5(2):132-143.

5. Cường TV. Nghiên cứu ứng dụng than sinh học từ phụ phẩm cây lúa để cải tạo môi trường đất xám bạc màu [Luận án], Hà Nội: Trường đại học khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà nội; 2015.

6. Nguyen LX, Do PTM, Nguyen CH, Kose R, Okayama T, Pham TN, et al. Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in the Mekong Delta, Vietnam. Bioresources. 2018;13(4):7325-7344.

7. Balistreri L, Murray J. The surface chemistry of goethite (α FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science*. 1981;281(6):788-806.
8. Zubair M, Mu'azu ND, Jarrah N, Blaisi N, Aziz HA, Al-Harathi MA. Adsorption behavior and mechanism of methylene blue, crystal violet, eriochrome black t, and methyl orange dyes onto biochar-derived date palm fronds waste produced at different pyrolysis conditions. *Water Air and Soil Pollution*. 2020;231(5).
9. Al-Zoubi H, Zubair M, Manzar MS, Manda AA, Blaisi NI, Qureshi A, et al. Comparative adsorption of anionic dyes (eriochrome black t and Congo red) onto joboba residues: isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2020;45(9):7275-7287.
10. Bedia J, Peñas-Garzón M, Gómez-Avilés A, Rodríguez J, Berver C. A review on synthesis and characterization of biomass-derived carbons for adsorption of emerging contaminants from water. *Journal of Carbon Research*. 2018;4(4):63.
11. Tan X, Liu Y, Zeng G, Wang X, Hu X, Gu Y, et al. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. 2015; 125:70-85.
12. Mai VT, Tuyên TV. Nghiên cứu khả năng xử lý amoni trong môi trường nước của than sinh học từ lõi ngô biến tính bằng H_3PO_4 và NaOH. *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN*. 2016;32(1S):274-81.
13. Chintala R, Mollinedo J, Schumacher TE, Papiernik SK, Malo DD, Clay DE, et al. Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013;179:250-7.
14. Zhao H, Xue Y, Long L, Hu X. Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals. *Water Science and Technology*. 2017;77(2):548-554.
15. Yang L, Yang M, Xu P, Zhao X, Bai H & Li H. Characteristics of Nitrate Removal from Aqueous Solution by Modified Steel Slag. *Water*. 2017;9(10):757.
16. Fidel RB, Laird DA, Spokas KA. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Scientific Reports*. 2018;8(1).
17. Deveci H, Kar Y. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by bio-chars obtained during biomass pyrolysis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013;19(1):190-6.
18. Uddin MT, Islam M, Islam MA, Abedin M. Uptake of phenol from aqueous solution by burned water hyacinth. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2008;10(2):43-9.
19. Divband Hafshejani L, Hooshmand A, Naseri AA, Mohammadi AS, Abbasi F, Bhatnagar A. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. *Ecological Engineering*. 2016;95:101-111.