

# NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ NITRÁT TRONG NƯỚC THẢI SAU BIOGAS BẰNG SỬ DỤNG THAN SINH HỌC ĐƯỢC SẢN XUẤT TỪ CÂY LỤC BÌNH (*Eichhornia crassipes*) THEO ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT LANGMUIR VÀ FREUNDLICH

Nguyễn Đạt Phương<sup>1,2</sup>, Đỗ Thị Mỹ Phương<sup>2</sup>,

Nguyễn Hữu Chiếm<sup>2</sup>, Phạm Ngọc Thoa<sup>2</sup>, Nguyễn Xuân Lộc<sup>2</sup>

## TÓM TẮT

Nghiên cứu đánh giá khả năng hấp phụ ion nitrat trong nước thải sau biogas bằng than sinh học được sản xuất từ lục bình theo đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Các điều kiện tối ưu của thí nghiệm bao gồm: pH, khối lượng than sinh học, nồng độ ion  $\text{NO}_3^-$  ban đầu và thời gian tiếp xúc đã được xác định. Hai mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai được sử dụng. Dữ liệu thực nghiệm được áp dụng cho các đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich. Khả năng loại bỏ ion  $\text{NO}_3^-$  50 mg L<sup>-1</sup> bằng than sinh học đạt được khoảng 12 mg g<sup>-1</sup> trong điều kiện pH 4,0, khối lượng than là 0,5 g, đạt được sau 120 phút thời gian tiếp xúc. Việc loại bỏ ion  $\text{NO}_3^-$  phù hợp với cả hai mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai. Đường đẳng nhiệt Langmuir cho thấy sự phù hợp tốt hơn so với mô hình Freundlich. Tóm lại, than sinh học lục bình có thể được ứng dụng trong nguồn nước hay nước thải có chứa ion  $\text{NO}_3^-$ .

Từ khóa: Hấp phụ, Freundlich, Langmuir,  $\text{NO}_3^-$ , than sinh học lục bình.

## 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 VACB được xem là bền vững tại ĐBSCL do nó liên kết tốt giữa trồng trọt - chăn nuôi và biogas, giúp tăng thu nhập nông hộ. Tuy nhiên, nước thải sau biogas vẫn còn chứa hàm lượng đạm cao N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 48,4-73,5 mg L<sup>-1</sup>. Bên cạnh đó sự phát triển mạnh của ngành nông nghiệp nên một lượng lớn nitrat đã được giải phóng vào nước. Điều này đã dẫn đến một số vấn đề về môi trường, đặc biệt là hiện tượng phú dưỡng nguồn nước. Nước bị ô nhiễm nitrat có thể gây ra mối đe dọa cho sức khỏe cộng đồng, chẳng hạn như gây ung thư, các mô thần kinh và tổn thương nhận thức [1]. Nitrat là một chất có đặc tính ổn định và khó hòa tan trong nước cao, do đó làm thế nào để loại bỏ nito nitrat trong nước một cách hiệu quả và kinh tế trở thành một vấn đề. Để giải quyết nó, nhiều nhà

nghiên cứu đã thực hiện các thí nghiệm để thử nghiệm các phương pháp sinh học và hóa lý khác nhau để loại bỏ nitrat khỏi dung dịch nước.

Than sinh học (TSH) là một sản phẩm giàu cacbon thu được do nhiệt phân sinh khối như gỗ, phân chuồng hoặc là cây được đốt trong điều kiện ít hoặc không có oxy. TSH có cấu trúc sợi xốp, diện tích bề mặt lớn và độ hấp phụ các chất cao, nhờ đó TSH được sử dụng để xử lý ô nhiễm trong môi trường đất và nước [2]. Các nghiên cứu trước đây đã kiểm tra sự hấp thụ nitrat của các loại than sinh học được làm từ các chất thải nông nghiệp như: Gỗ, tre, rơm rạ, lõi ngô, bã mía đều cho thấy than sinh học này đều có khả năng loại bỏ nitrat trong nước [3], ngoài ra cũng có một số nghiên cứu đã sử dụng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich cho hấp phụ nitrat đều cho kết quả tốt [4]. Tuy nhiên, hiện chưa có nghiên cứu nào sử dụng lục bình để sản xuất than sinh học cho việc hấp phụ nitrat trong nước thải biogas. Từ lý do trên việc nghiên cứu hấp phụ nitrat trong nước thải sau biogas bằng than sinh học được sản xuất từ lục bình theo đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được thực hiện.

<sup>1</sup> Khoa Kỹ thuật Hạ tầng đô thị, Trường Đại học Xây dựng miền Tây

<sup>2</sup> Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

Email: nguyendatphuong@mtu.edu.vn

2. PHƯƠNG TIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương tiện nghiên cứu

2.1.1. Nguyên vật liệu

Các nguyên vật liệu sử dụng trong thí nghiệm này là than sinh học làm từ lục bình (*Eichhornia crassipes*) được sản xuất điều kiện nhiệt độ 700°C.

Dung dịch NO<sub>3</sub><sup>-</sup> được tạo ra từ quá trình sục khí oxy của nước thải biogas (nước thải chăn nuôi heo được lấy ở quận Bình Thủy, TP. Cần Thơ) được tiến hành tại phòng thí nghiệm Biochar, Khoa Môi trường và TNTN, Trường ĐH Cần Thơ.

2.1.2. Dụng cụ thí nghiệm

Thiết bị: Máy nung than VMF 165 - Japan; cân OHAUS CORPORATION China; máy đo pH METER HM 31P; máy đo EC Mi 306 EC/TDS/NaCl/Temp Meter; máy khuấy từ IKA<sup>®</sup> C-MAG HS 7; máy lắc IKALABORTECHNIK - Japan; tủ sấy GXZ - 9030MBE; bình hút chân không; tủ lạnh để trữ mẫu và một số thiết bị cần thiết khác.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Tính chất của nước thải biogas

Đặc tính của nước thải sau biogas được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Tính chất của nước thải biogas

Các thông số ô nhiễm	Đơn vị tính	Giá trị
pH		7,1-7,41
EC	mS/cm	2,95-3,46
TKN	mg L <sup>-3</sup>	103,1-178,7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg L <sup>-1</sup>	48,4-73,5
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg L <sup>-1</sup>	0,01-0,03

2.2.2. Sản xuất than sinh học

Lục bình (*Eichhornia crassipes*) thu gom được rửa sạch (loại bỏ rễ và lá), lục bình sử dụng trong thí nghiệm được thu trong các kênh rạch phường 8, thành phố Vĩnh Long. Lục bình được xay thành bột sau đó được nén thành viên hình trụ (đường kính 7 mm, cao 10 mm). Than sinh học lục bình được sản xuất bằng phương pháp nhiệt phân (700°C). Lò nung (model VMF 165, Yamada Denki, Adachi, Tokyo, Nhật Bản) đã được sử dụng để nhiệt phân các hạt này. Khí nitơ được bơm vào lò với tốc độ 3 L/phút để loại bỏ không khí từ bên trong lò. Sau đó, nhiệt độ lò được tăng từ nhiệt độ phòng lên 700°C với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút [5]. Nhiệt độ được giữ ở nhiệt độ mong muốn trong 2 giờ và sau đó được làm mát đến nhiệt độ phòng. Đặc tính hóa lý của than sinh học lục bình xem bảng 2 và 3.

Bảng 2. Tính chất hóa lý của than sinh học lục bình

Năng suất <sup>a</sup> (%)	pH <sup>a</sup>	EC <sup>a</sup> (µS/cm)	CEC <sup>a</sup> (cmolc/kg)	Iodine <sup>a</sup> (mg/g)	VM/FC <sup>b</sup>	C/N
39,5	10,88	6.587,0	14,63	196,8	1,35	29,85

a - Giá trị trung bình của ba lần.  
b - Chất bay hơi/tỷ lệ các-bon cố định.

Nguồn: [5]

Bảng 3. Các khoáng chất của than sinh học lục bình

Các thông số	Đơn vị tính	Giá trị
Si	g/kg <sub>đb</sub>	15,4
P	g/kg <sub>đb</sub>	6
Ca	g/kg <sub>đb</sub>	75,9
K	g/kg <sub>đb</sub>	267,5
Na	g/kg <sub>đb</sub>	3
Mg	g/kg <sub>đb</sub>	13,1
Al	g/kg <sub>đb</sub>	6,1
Fe	g/kg <sub>đb</sub>	8,6
Cu	g/kg <sub>đb</sub>	36,0
Zn	g/kg <sub>đb</sub>	30,5

Nguồn: [5]

2.2.3. Xác định pH tại điểm điện tích bằng không (pH<sub>pzc</sub>)

Giá trị pH tại điểm điện tích bằng không (pH<sub>pzc</sub>) của than sinh học được xác định bằng phương pháp của Balistrieri và Murray [6]. Chuẩn bị dung dịch NaCl 0,1M, đo giá trị pH ban đầu (pH) của NaCl 0,1M được điều chỉnh từ pH 2 đến pH 11 bằng cách cho thêm vào dung dịch NaOH 1M hoặc HCl 1M. Cân 0,5 g than lục bình cho vào ống ly tâm 50 ml, cho thêm vào 50 ml dung dịch NaCl 0,1M sau khi đã điều chỉnh pH. Chuyển các ống ly tâm vào máy lắc, lắc trong 24 giờ liên tục với tốc độ 190 vòng/phút. Sau đó, lọc dung dịch bằng giấy lọc Whatman có kích thước lỗ 0,45 µm và đo pH sau cùng (pH). Sự khác

biệt giữa pH ban đầu ( $pH_1$ ) và pH sau cùng ( $pH_2$ ) là  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pH_1 - pH_2$ ), và điểm giao nhau của đường cong ( $\Delta pH$ ) và pH, là  $pH_{pzc}$  của than sinh học lục bình.

#### 2.2.4. Ảnh hưởng của pH

Thí nghiệm được thực hiện với 10 nghiệm thức, lặp lại 3 lần theo kiểu bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ ion nitrat 50 mg  $NO_3^- L^{-1}$ , dùng NaOH 0,1M hoặc HCl 0,1M để thay đổi pH 2 đến 11. Cân 0,5 g than sinh học lục bình cho vào các ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

#### 2.2.5. Ảnh hưởng của khối lượng than sinh học lục bình

Thí nghiệm được thực hiện với 5 nghiệm thức, lặp lại 3 lần theo kiểu bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ ion nitrat 50 mg  $NO_3^- L^{-1}$ , dùng NaOH 0,1M và HCl 0,1M để điều chỉnh pH = 4. Tiến hành cân than: 0,05 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g than sinh học lục bình cho vào ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH = 4 vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc 120 phút với tốc độ 190 vòng/phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

#### 2.2.6. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thí nghiệm được thực hiện với 11 nghiệm thức, lặp lại 3 lần theo kiểu bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên. Chuẩn bị dung dịch có nồng độ ion nitrat 50 mg  $NO_3^- L^{-1}$ , dùng NaOH 0,1M và HCl 0,1M để điều chỉnh pH = 4. Cân 0,5 g than sinh học lục bình cho vào ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL dung dịch đã điều chỉnh pH = 4 vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc với tốc độ lắc 190 vòng/phút với thời gian lắc lần lượt là 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120, 240 và 360 phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

#### 2.2.7. Ảnh hưởng của nồng độ nitrat đầu vào

Thí nghiệm được thực hiện với 9 nghiệm thức, lặp lại 3 lần theo kiểu bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên. Chuẩn bị dung dịch ion nitrat có nồng độ 10 mg  $L^{-1}$ ; 30 mg  $L^{-1}$ ; 50 mg  $L^{-1}$ ; 80 mg  $L^{-1}$ ; 100 mg  $L^{-1}$ ; 120 mg  $L^{-1}$ ; 150 mg  $L^{-1}$ ; 200 mg  $L^{-1}$ ; 300 mg  $L^{-1}$ , dùng NaOH 0,1M hoặc HCl 0,1M để điều chỉnh pH = 4. Tiến hành cân

than 0,5 g than sinh học lục bình cho vào ống ly tâm, tiếp tục đong 50 mL các dung dịch ở các nồng độ trên đã điều chỉnh pH = 4 vào ống đã chứa than. Sau đó đem lắc 120 phút với tốc độ lắc 190 vòng/phút. Cuối cùng mẫu được lọc qua giấy lọc Whatman và đem phân tích hàm lượng nitrat.

Các kết quả tối ưu thu được từ các thí nghiệm sơ bộ 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 phụ sử dụng hai mô hình đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

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

Phương trình Langmuir viết dưới dạng tuyến tính:

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

Trong đó:  $K_L$ : Hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir;  $q_e$ : Dung lượng hấp phụ (mg  $g^{-1}$ );  $q_{max}$ : Dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ (mg  $g^{-1}$ );  $C_e$ : Nồng độ dung dịch hấp phụ.

Phân tích lỗi: Để tìm ra các mô hình đẳng nhiệt và động học phù hợp nhất, hai hàm sai số khác nhau đã được sử dụng là chi bình phương ( $\chi^2$ ) và 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 Solver add-in Excel. Dưới đây là các biểu thức tính toán của các hàm lỗi được sử dụng.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}}$$

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

Trong đó: n: Số lượng điểm;  $q_{e,exp}$ : Khả năng hấp phụ theo thí nghiệm (mg  $g^{-1}$ );  $q_{e,cal}$ : Khả năng hấp phụ theo tính toán (mg  $g^{-1}$ );  $\bar{q}_{e,cal}$ : Khả năng hấp phụ theo tính toán trung bình (mg  $g^{-1}$ ).

### 2.3. Phương pháp phân tích

**Bảng 4. Phương pháp phân tích các chỉ tiêu**

Chỉ tiêu	Phương pháp	Thiết bị
pH	Đo trực tiếp	Máy pH METER HM-31P
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Phương pháp Salicylate, APHA	Máy HITACHI U-2900 - Japan

**2.4. Phương pháp xử lý số liệu**

Lượng NO<sub>3</sub><sup>-</sup> hấp phụ trên khối lượng than sinh học ở trạng thái cân bằng và hiệu quả loại bỏ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> được tính theo công thức:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V$$

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

Trong đó: q<sub>e</sub>: Dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg g<sup>-1</sup>); m: Khối lượng than (g); C<sub>o</sub>: Nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg L<sup>-1</sup>); C<sub>e</sub>: Nồng độ chất bị hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg L<sup>-1</sup>); V: Thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ (ml); H: Hiệu suất hấp phụ (%).

**2.5. Xử lý số liệu**

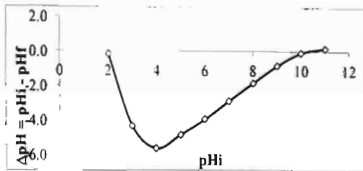
Sử dụng phần mềm Microsoft Excel để xử lý số liệu và vẽ đồ thị.

Dùng phần mềm thống kê SPSS 16.0 để xử lý số liệu, sử dụng kiểm định Tukey HSD ở độ tin cậy 95% để so sánh các chỉ tiêu giữa các nghiệm thức.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. pH<sub>zpc</sub> của than sinh học lục bình**

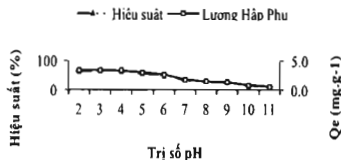
Điểm của điện tích bằng không (pH<sub>zpc</sub>) có thể được định nghĩa là pH mà tại đó bề mặt của chất hấp phụ là trung tính, tức là, chứa cùng một lượng các hàm bề mặt tích điện dương so với các điện tích âm. Theo Tan, Liu (2015) [7] khi pH < pH<sub>zpc</sub> bề mặt than mang điện tích dương, quá trình hấp phụ xảy ra theo cơ chế trao đổi ion chiếm ưu thế hơn so với cơ chế hút tĩnh điện, cụ thể ion H<sup>+</sup> trong nhóm chức axit (R-COOH), hoặc ion Na<sup>+</sup> trong muối axit (R-COONa) trên than đã trao đổi ion với ion NH<sub>4</sub><sup>+</sup> theo phản ứng sau: RCOOH + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → RCOONH<sub>4</sub><sup>+</sup> + H<sup>+</sup> hoặc RCOONa + NH<sub>4</sub><sup>+</sup> → RCOONH<sub>4</sub><sup>+</sup> + Na<sup>+</sup>. Tuy nhiên, khi pH > pH<sub>zpc</sub> bề mặt than mang điện tích âm, 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 0,1M, giá trị pH<sub>zpc</sub> của than sinh học là 10,1.



Hình 1. pH<sub>zpc</sub> của than sinh học lục bình

**3.2. Ảnh hưởng của pH**

Giá trị pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion nitrat của than sinh học. Kết quả được trình bày ở hình 2.



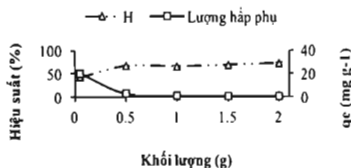
Hình 2. Ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ

Hình 2 cho thấy khả năng hấp phụ ion nitrat của than sinh học lục bình với pH trong khoảng từ 2,0 - 11,0. Kết quả hình 1, pH<sub>zpc</sub> của than lục bình là 10,1. Theo Tan, Liu (2015) [7] pH của dung dịch bị hấp phụ nhỏ hơn pH<sub>zpc</sub> của chất hấp phụ thì điện tích bề mặt của chất hấp phụ mang điện tích dương và ngược lại. Kết quả ở hình 2 cho thấy tất cả các nghiệm thức đều có ý nghĩa khác biệt (p < 0,05), ngoại trừ các nghiệm thức pH = 2, pH = 3 và pH = 4 không có sự khác biệt (p > 0,05). Khả năng hấp phụ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ở nồng độ 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup> L<sup>-1</sup> của than sinh học lục bình cao nhất ở pH từ 2 - 4 lần lượt là 3,399 - 3,337 mg g<sup>-1</sup> (hiệu suất loại bỏ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> từ 63,891 - 65,783%), khả năng hấp phụ giảm mạnh ở pH từ 5 - 11, hấp phụ thấp nhất ở pH = 11 đạt 0,542 mg g<sup>-1</sup> (đạt hiệu suất loại bỏ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> thấp nhất 11,242%) kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Tan, Liu (2015) [7], Chintala, Mollinedo (2013) [8], Zhao, Xue (2017) [9] và Yang, Yang (2017) [10]. Điều này có thể giải thích bởi pH<sub>zpc</sub> của than sinh học lục bình là 10,1 lớn hơn pH của dung dịch bị hấp phụ nên điện tích bề mặt của than mang điện tích dương. Do đó 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<sub>3</sub><sup>-</sup>). Còn theo Zhao, Xue (2017) [9] khi pH tăng khả năng hấp phụ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> giảm. Điều này có thể giải thích khi pH giảm từ 3 - 7 và nồng độ H<sup>+</sup> trong dung

địch cao, một lượng lớn  $H^+$  được gắn vào than sinh học 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 giảm khả năng hấp phụ  $NO_3^-$  điều này cũng phù hợp với Chintala, Molinedo (2013) [8]. Từ kết quả trên pH = 4 được lựa chọn cho sự hấp phụ  $NO_3^-$  của than sinh học lục bình trong các thí nghiệm tiếp theo.

### 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng than sinh học lục bình

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. Kết quả được trình bày ở hình 3.



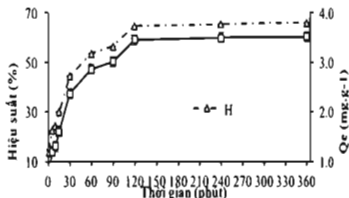
Hình 3. Ảnh hưởng của lượng than lên khả năng hấp phụ

Hình 3 trình bày sự hấp phụ ion nitrat ở nồng độ 50 mg  $NO_3^- L^{-1}$  của than sinh học lục bình ở pH = 4 và các khối lượng than khác nhau. Kết quả tất cả các thí nghiệm đều có ý nghĩa khác biệt ( $p < 0,05$ ), ngoại trừ các thí nghiệm 0,5 g, 1 g, 1,5 g và 2 g không có sự khác biệt ( $p > 0,05$ ). Hiệu suất loại bỏ  $NO_3^-$  của than sinh học lục bình tăng khi tăng khối lượng than từ 0,05 – 2 g điều này có thể giải thích vì khi tăng lượng than thì số lượng vị trí hấp phụ tăng hay diện tích bề mặt của chất hấp phụ tăng, do đó hiệu suất hấp phụ tăng. Tuy nhiên, số lượng hấp phụ  $NO_3^-$  trên một khối lượng than sinh học lục bình giảm khi tăng lượng chất hấp phụ do sự cạnh tranh giữa các ion để liên kết với các vị trí hấp phụ có sẵn của chất hấp phụ. Sự hấp phụ nitrat đạt giá trị cao nhất ở các khối lượng 0,5 g, 1 g, 1,5 g và 2 g đạt hiệu suất lần lượt là 67,0%, 65,98%, 68,88% và 72,12%. Vậy khi tăng lượng than sinh học lục bình thì khả năng loại bỏ  $NO_3^-$  cũng tăng, điều này phù hợp với nghiên cứu của Zhao, Xue (2017) [9]. Điều này chứng tỏ khối lượng than sinh học lục bình có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ  $NO_3^-$ . Từ kết quả trên lượng than hấp phụ tối ưu của than sinh học lục bình bằng 0,5 g được lựa chọn cho sự hấp phụ  $NO_3^-$  trong các thí

th nghiệm tiếp theo bởi vì khả năng hấp phụ ở khối lượng 0,5 g, 1 g, 1,5 g và 2 g theo thông kê không khác biệt ( $p > 0,05$ ). Kết quả này phù hợp với nghiên cứu của Yang, Yang (2017) [10].

### 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian là một nhân tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của than sinh học, xác định được thời gian hấp phụ tốt nhất có thể giúp nâng cao hiệu suất hấp phụ và rút ngắn thời gian bố trí thí nghiệm. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ nitrat của than sinh học lục bình được thể hiện ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên khả năng hấp phụ

Hình 4 trình bày sự hấp phụ ion nitrat của than sinh học lục bình ở nồng độ 50 mg  $NO_3^- L^{-1}$ , pH = 4, khối lượng than bằng 0,5 g và ở các thời gian phản ứng khác nhau. Kết quả lượng hấp phụ  $NO_3^-$  của than sinh học lục bình tăng từ 1 phút đến 360 phút, lượng hấp phụ cao nhất đạt 3,512 mg  $g^{-1}$  ở thời gian lắc là 360 phút. Giữa các nhóm thời gian (120, 240, 360 phút) và (5, 10 phút) khác biệt không có ý nghĩa thống kê ( $p > 0,05$ ) trong cùng nhóm. Nhưng khác biệt có ý nghĩa thống kê ở khác nhóm và với các mức thời gian 15, 30, 60, 90 phút ở độ tin cậy 95%. Trong khoảng từ 10 - 120 phút lượng nitrat hấp phụ tăng nhanh từ 1,305 - 3,45 mg  $g^{-1}$  và hiệu suất hấp phụ tăng nhanh từ 24,42% đến 64,62%. Điều này giải thích bởi vì do số lượng vị trí trống trên chất hấp phụ có sẵn ở giai đoạn ban đầu lớn, do đó làm tăng nồng độ giữa chất bị hấp phụ trong dung dịch và bề mặt chất hấp phụ. Sự gia tăng nồng độ dẫn đến làm tăng khả năng hấp phụ ở giai đoạn đầu, khi nồng độ giảm thì khả năng hấp phụ giảm. Từ 120 - 360 phút lượng nitrat hấp phụ đạt ổn định là do trong khoảng thời gian dài các vị trí hấp phụ trên than đã được lấp đầy nên hiệu suất hấp phụ tăng lên không đáng kể. Với thời gian 120 phút lượng than hấp phụ là 3,45 mg/g

và hiệu suất hấp phụ là 64,62% khác biệt không có ý nghĩa thống kê với mức thời gian 240 phút và 360 phút. Điều này chứng tỏ thời gian phản ứng có ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ  $\text{NO}_3^-$ . Vì vậy, thời gian

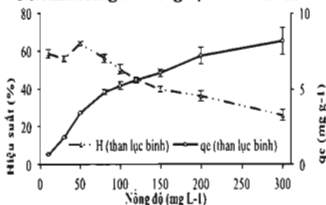
hấp phụ nitrát tốt nhất của than sinh học lục bình là 120 phút được lựa chọn cho sự hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  ở thí nghiệm tiếp theo.

**Bảng 5. Các thông số động học hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình**

Động học biểu kiến bậc một				Động học biểu kiến bậc hai		
$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/phút)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg/phút)	$R^2$
3,512	3,366	0,041	0,960	3,673	0,010	0,962

Bảng 5 cho thấy kết quả động học biểu kiến bậc một ( $R^2 = 0,960$ ) và bậc hai ( $R^2 = 0,962$ ) chứng tỏ quá trình hấp phụ ion  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình phù hợp với cả hai mô hình động học biểu kiến bậc một và bậc hai.

**3.5. Ảnh hưởng của nồng độ nitrát đầu vào**



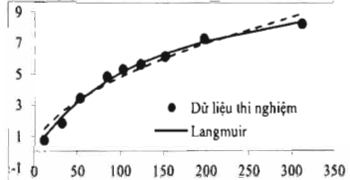
**Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ nitrát đầu vào lên khả năng hấp phụ**

Hình 5 trình bày sự hấp phụ ion nitrát của than sinh học lục bình từ dung dịch của nước thải biogas có pH = 4, khối lượng than bằng 0,5 g, thời gian phản ứng 120 phút và ở nồng độ đầu vào thay đổi từ 10 - 300  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ . Kết quả hiệu suất loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình ở tất cả các nghiệm thức đều có ý nghĩa khác biệt ( $p < 0,05$ ). Ở nồng độ đầu vào thay đổi từ 10 - 50  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$  thì số lượng và hiệu suất hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  tăng, tuy nhiên khi nồng độ đầu vào tăng từ 80 - 300  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$  thì số lượng hấp phụ tăng nhưng hiệu suất hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  lại giảm mạnh. Hiệu suất loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  cao nhất của than sinh học lục bình ở nồng độ 50  $\text{mg L}^{-1}$  lần lượt là 64,14%. Điều này chứng tỏ nồng độ dung dịch có tác động đến khả năng hấp phụ  $\text{NO}_3^-$ . Kết quả phù hợp với nghiên cứu bởi Yang và nnk, 2017 [10]. Từ kết quả trên có thể kết luận nồng độ dung dịch ở 50  $\text{mg L}^{-1}$  là tối ưu nhất cho hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình.

**3.6. Đường đẳng nhiệt hấp phụ**

Kết quả phân tích theo mô hình đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich có hệ số tương quan

lần lượt là  $R^2 = 0,991$  và  $R^2 = 0,956$ . Điều này chứng tỏ sự hấp phụ ion nitrát trong nước thải biogas của than sinh học lục bình được mô tả theo đường đẳng nhiệt Langmuir cho thấy sự phù hợp tốt hơn so với mô hình Freundlich, hay nói cách khác quá trình hấp phụ ion  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình 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 của than sinh học lục bình là 12,08  $\text{mg g}^{-1}$  phù hợp với nghiên cứu của Divband (2016) [4].



**Hình 6. Đường đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich**  
**Bảng 6. Các thông số trong mô hình hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình**

Langmuir	$K_L$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$q_{max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
	0,007	12,08	0,991
Freundlich	$K_F$	$n$	$R^2$
	0,380	1,827	0,956

**4. KẾT LUẬN**

Than sinh học được sản xuất từ lục bình hấp phụ được ion  $\text{NO}_3^-$  của nước thải biogas, dung lượng hấp phụ cực đại của than sinh học lục bình là 12,08  $\text{mg g}^{-1}$ . Giá trị pH tối ưu cho quá trình hấp phụ nitrát của than sinh học lục bình tối ưu cho quá trình hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  là 0,5 g; thời gian tối ưu cho quá trình phản ứng hấp phụ là 120 phút và nồng độ nitrát đầu vào là 50  $\text{mg NO}_3^- \text{L}^{-1}$ . Khi nồng độ dung dịch ban đầu tăng thì lượng nitrát hấp phụ tăng nhưng hiệu suất hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  lại giảm mạnh ở nồng độ từ 80 - 300  $\text{mg}$

$\text{NO}_3^-$  L, sự hấp phụ  $\text{NO}_3^-$  của than sinh học lục bình phù hợp với động học biểu kiến bậc một và bậc hai. Hiệu suất loại bỏ  $\text{NO}_3^-$  cao nhất của than sinh học lục bình ở nồng độ 50 mg  $\text{NO}_3^- \text{L}^{-1}$  là 64,14%. Sự hấp phụ ion nitrat trong nước thải biogas của than sinh học lục bình được mô tả theo đường đẳng nhiệt Langmuir ( $R^2 = 0,991$ ) cho thấy sự phù hợp tốt hơn so với mô hình Freundlich ( $R^2 = 0,956$ ).

**LỜI CẢM ƠN**

Đề tài này được tài trợ bởi Dự án Nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6 bằng nguồn vốn vay ODA từ Chính phủ Nhật Bản.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. Lefferts, W., et al. (2015). *Effect of Acute Nitrate Supplementation on Neurovascular Coupling and Cognitive Performance in Hypoxia*. Applied Physiology, Nutrition, and Metabolism, 2015. 41.
2. Cường, T. V. (2015). *Nghiên cứu ứng dụng than sinh học từ phụ phẩm cây lúa để cải tạo môi trường đất xám bạc màu*. 2015, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG Hà Nội. p. 152.
3. Lou, K., et al. (2016). *Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions*. Chemical Speciation & Bioavailability, 2016. 28: p. 42-50.

4. Divband, L. (2016). *Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar*. Ecological Engineering, 2016. 59: p. 101-111.
5. Nguyen, L. X., et al. (2018). *Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in the Mekong Delta, Vietnam*. 2018. Vol. 13. 2018: Bioresources. 7325-7344.
6. Balistreri, L. and J. Murray (1981). *The Surface Chemistry of Goethite (α-FeOOH) in Major Ion Seawater*. American Journal of Science, 1981. 281: p. 788-806.
7. Tan, X., et al. (2015). *Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions*. Chemosphere, 2015. 125: p. 70-85.
8. Chintala, R., et al. (2013). *Nitrate sorption and desorption in biochars from fast pyrolysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2013. 179: p. 250-257.
9. Zhao, H., et al. (2017). *Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals*. Water Science and Technology, 2017. 77: p. wst2017568.
10. Yang, L., et al. (2017). *Characteristics of Nitrate Removal from Aqueous Solution by Modified Steel Slag*. Vol. 9. 2017.

**ADSORPTION STUDY OF NITRATE FROM INITIAL WASTEWATER OF BIOGAS BY WATER HYACINTH (*Eichhornia crassipes*) BIOCHARS FOLLOW THE LANGMUIR AND FREUNDLICH ISOTHERMS**

Nguyen Dat Phuong, Do Thi My Phuong,  
 Nguyen Huu Chiem, Pham Ngoc Thoa, Nguyen Xuan Loc  
**Summary**

The present study evaluated the adsorption capacity of nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ions from initial wastewater of biogas onto biochars produced from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) follow the Langmuir and Freundlich isotherms. The optimal conditions of the variables: pH, adsorbent dosage, initial  $\text{NO}_3^-$  concentration, and contact time were evaluated. The kinetics of  $\text{NO}_3^-$  sorption from the solution onto biochars have been explored through the pseudo-first-order model and the pseudo-second-order model. Experimental data were also applied to the Langmuir and Freundlich sorption isotherms, using the linear equations form. The optimal removal of  $\text{NO}_3^-$  50 mg  $\text{L}^{-1}$  with biochars (around 12 mg  $\text{g}^{-1}$ ) was obtained at pH 4.0, 0.5 g adsorbent dosage, and the equilibrium reached after 120 min of contact time. The removal of  $\text{NO}_3^-$  fitted both the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for the materials. Equilibrium Langmuir isotherm, which indicated a heterogeneous process, gave a better conformity than the Freundlich model. The water hyacinth biochars, in conclusion, can be used as effective, low-cost and environmentally friendly adsorbents for nitrate ions.

**Keywords:** Adsorption, Freundlich, Langmuir,  $\text{NO}_3^-$ , water hyacinth biochar.

Người phản biện: PGS.TS. Phạm Quang Hà  
 Ngày nhận bài: 19/6/2020  
 Ngày thông qua phản biện: 20/7/2020  
 Ngày duyệt đăng: 27/7/2020