



Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ

Số chuyên đề: Môi trường và Biến đổi khí hậu

website: ctujsvn.ctu.edu.vn



DOI:10.22144/ctu.jsi.2021.025

ẢNH HƯỞNG CỦA pH, KHỐI LƯỢNG, THỜI GIAN VÀ NỒNG ĐỘ NITRATE LÊN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NITRATE CỦA THAN TRE TRONG NƯỚC THẢI BIOGAS

Phạm Ngọc Thoa*, Tăng Lê Hoài Ngân, Đặng Thị Minh Thùy, Nguyễn Đạt Phương, Đỗ Thị Mỹ Phượng, Nguyễn Xuân Lộc và Nguyễn Hữu Chiếm

Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

*Người chịu trách nhiệm về bài viết: Phạm Ngọc Thoa (email: ngocthoacdbt2013@gmail.com)

Thông tin chung:

Ngày nhận bài: 12/04/2021

Ngày nhận bài sửa: 27/07/2021

Ngày duyệt đăng: 15/11/2021

Title:

Effects of pH, biochar dosage, retention time and nitrate concentration on nitrate adsorption of bamboo biochar in biogas effluent

Từ khóa:

Biogas, hấp phụ, nitrate, than sinh học, tre

Keywords:

Bamboo, biochar, nitrate, adsorption, biogas

ABSTRACT

The main purpose of this research is an evaluation of the nitrate removal efficiency from biogas solution by using bamboo biochar. The characteristics of the bamboo biochar were determined by Brunauer-Emmett-Teller (BET) test, and Scanning electron microscopy (SEM). The experiment was conducted in the lab and designed completely randomized with five replications. The results demonstrated that the optimum conditions for the effective adsorption of nitrate ion onto bamboo biochar were found to be pH 4, biochar dosage of 1 g L⁻¹, and retention time of 15 min. The experimental data were fitted to different adsorption isotherms models (Langmuir, Freundlich models). The maximum adsorption capacity of bamboo biochar for nitrate removal was found to be 8.1 mg g⁻¹.

TÓM TẮT

Mục tiêu của nghiên cứu là đánh giá khả năng hấp phụ nitrate trong nước thải biogas bằng than sinh học tre. Đặc điểm của than tre được xác định bằng cách đo diện tích bề mặt riêng (BET) và chụp ảnh SEM. Thí nghiệm được tiến hành trong phòng thí nghiệm và được bố trí hoàn toàn ngẫu nhiên với 5 lần lặp lại. Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ nitrate đạt tối ưu khi pH dung dịch bằng 4, với khối lượng than là 1 g, thời gian hấp phụ đạt cân bằng sau 15 phút. Dữ liệu thí nghiệm phù hợp với các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt khác nhau (mô hình Langmuir, mô hình Freundlich). Dung lượng nitrate hấp phụ cực đại của than tre đạt 8,1 mg/g.

1. GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, chăn nuôi quy mô lớn có vai trò trọng yếu trong phát triển kinh tế nông nghiệp. Tuy nhiên, do số lượng gia súc tăng cao, lượng nước thải lớn đã qua xử lý (hầm biogas) nhưng chưa đạt qui chuẩn đã thải vào sông, hồ gây nên tình trạng ô nhiễm nguồn nước, trong đó đặc biệt nghiêm trọng là ô nhiễm nitrate. Ion nitrate có

độ hòa tan cao, do đó rất khó để loại bỏ nitrate ra khỏi nước. Sự tích tụ của ion nitrate trong nước tự nhiên có thể gây ra những biến chứng nghiêm trọng cho sức khỏe con người như bệnh trẻ em xanh xuất hiện ở trẻ sơ sinh (Chatterjee et al., 2009). Vì lý do này, EPA và WHO đã qui định nồng độ nitrate tối đa phải dưới 45 mg/L (Schick et al., 2010). Ngoài ra, sự tích tụ của ion nitrate ở những vùng nước bị ô nhiễm chưa được xử lý là tác nhân gây ra hiện tượng

phú dưỡng dẫn đến sự phát triển quá mức của thực vật phù du (tảo nở hoa) làm giảm nồng độ oxy trong nước, đồng thời sự tích tụ lượng lớn chất hữu cơ đang phân hủy sẽ gây nên mùi khó chịu (Halim et al., 2013). Hiện nay, nhiều phương pháp đã được áp dụng nhằm loại bỏ lượng nitrate dư thừa ra khỏi nguồn nước, trong số đó phương pháp hấp phụ ngày càng được chú ý vì đơn giản, dễ áp dụng và phổ biến rộng rãi, giá thành rẻ (Mizuta et al., 2004). Nguồn vật liệu hấp phụ cũng rất đa dạng và phong phú, trong đó than sinh học đang là một vật liệu hấp phụ có tiềm năng lớn nhờ có diện tích bề mặt lớn, cấu trúc xốp, giàu các nhóm chức và chứa các thành phần khoáng giúp cho nó có thể loại bỏ các chất ô nhiễm ra khỏi dung dịch nước (Amri et al., 2009). Mặt khác, có thể sử dụng than sinh học sau khi hấp phụ nitrate như một nguồn dinh dưỡng dồi dào bổ sung cho đất, các chất dinh dưỡng có trong than sẽ thúc đẩy sự phát triển của cây trồng, than sinh học với cấu trúc như tổ ong trở thành nơi trú ẩn tốt cho hệ vi sinh vật đất (Shin et al., 2018).

Cây tre rất phổ biến trên thế giới đặc biệt ở các nước Châu Á và được biết đến là loài thực vật phát triển rất nhanh và có khả năng tái sinh cao (Song et al., 2011). Tuy nhiên, sự phát triển nhanh chóng của rừng tre là nguyên nhân làm suy giảm sự đa dạng của rừng, rễ tre bám chặt có thể làm biến đổi cấu trúc đất (Buckingham et al., 2014; Song et al., 2011). Vì vậy, chọn cây tre làm nguyên liệu để sản xuất than sinh học là một giải pháp thích hợp vừa tận dụng nguồn tài nguyên dồi dào này vừa giữ được sự đa dạng của rừng. Kết quả nghiên cứu trước cho thấy than sinh học có nguồn gốc từ tre gai ở Đồng bằng sông Cửu Long, nung ở 700°C có hàm lượng cacbon cao (55,06 %), chứa nhiều nguyên tố khoáng thích hợp sử dụng làm vật liệu hấp phụ (Nguyen et al., 2018). Do đó, nghiên cứu này được thực hiện nhằm để tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ nitrate của than tre trong nước thải biogas.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Tre được dùng để tạo than thuộc loài tre gai (*Bambusa blumeana*) có tuổi từ 3 đến 4 năm được thu tại huyện Châu Thành, tỉnh An Giang. Than tre được tạo theo qui mô phòng thí nghiệm với qui trình tạo than như sau: Cây tre sau khi thu về được xử lý sạch, cắt thành đoạn nhỏ. Sau đó, các đoạn tre được cưa ra thành mạt, mạt cưa được đưa vào máy nghiền có kích thước lỗ 0,5 mm để nghiền thành bột mịn. Bột tre sau khi nghiền được cho vào khuôn ép, ép thành viên có đường kính 5 mm và chiều dài 10

mm. Mẫu ép viên được đem sấy ở 105°C cho đến khi khối lượng không đổi rồi được lưu giữ trong bình hút ẩm. Mẫu sinh khối tre được cân cẩn thận và cho vào lò nung VMF165 (Yamada Denky, Nhật Bản), nung ở 700°C và giữ trong 2 giờ. Lò nung VMF165 phản ứng gia nhiệt trong môi trường khí trơ (khí nitơ) với tốc độ 10°C/phút. Sau khi quá trình đốt nung than kết thúc, mẫu than được đem ra để nguội trong bình hút ẩm, cân và tính năng suất than theo công thức (1) sau:

$$\text{Tính năng suất than: NS (\%)} = (m2/m1) \cdot 100 \quad (1)$$

m1: Trọng lượng mẫu trước khi nung (g)

m2: Trọng lượng mẫu sau khi nung (g)

Nước thải biogas: Nước thải biogas được lấy tại hộ ông Nguyễn Văn Bình, ấp Nhơn Thành, xã Nhơn Nghĩa, huyện Phong Điền, thành phố Cần Thơ. Nước thải biogas sau khi thu về đã được bố trí thí nghiệm chuyển hoá NH₄⁺ thành NO₃⁻ để làm tăng nồng độ NO₃⁻ có trong nước thải biogas nhằm đánh giá khả năng hấp phụ NO₃⁻ của than tre. Thông số đo đặc nước thải biogas sau chuyển hoá có pH = 8, EC = 2385 µS/cm, DO = 5,14 mg/L, NO₃⁻ = 400 mg/L, NH₄⁺ = 0,2 mg/L, NO₂⁻ = 0,4 mg/L và PO₄³⁻ = 2,47 mg/L.

Hóa chất: Sử dụng NaOH và HCl (xuất xứ Merk, Đức) dùng để điều chỉnh pH dung dịch.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Xác định pH_{pzc} của than tre

Dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M được sử dụng để điều chỉnh pH ban đầu (pH_i) của dung dịch NaCl 0,1 M sao cho giá trị pH nằm trong khoảng từ 2 đến 12; cân 0,05 g than tre cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL, sau đó cho vào 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M sau khi đã điều chỉnh pH (lặp lại 3 lần). Hỗn hợp được lắc trên máy lắc ngang trong 24 giờ với tốc độ lắc 220 vòng/phút, sau đó được lọc bằng giấy lọc có đường kính lỗ 45 µm để tách và loại bỏ than, tiếp theo đo giá trị pH sau (pH_f). Tính giá trị ΔpH (ΔpH = pH_f - pH_i), điểm giao nhau của đường cong (ΔpH) và pH_i chính là pH_{pzc} của than tre ở 700°C (Hafshejanian et al., 2016).

2.2.2. Xác định hình thái, cấu trúc và diện tích bề mặt than

Hình thái và cấu trúc của than tre được xác định bởi kính hiển vi điện tử Hitachi TM-1000 của Trường Đại học Cần Thơ và S-4800 của Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Diện tích bề mặt của than được đo bằng máy Quantachrome Instruments version 11.0 của Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.2.3. *Khảo sát khả năng hấp phụ nitrate của than tre*

Các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ nitrate của than tre như pH dung dịch, khối lượng than, thời gian hấp phụ và nồng độ nitrate ban đầu được xác định theo các phương pháp sau, với 5 lần lặp lại.

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch lên khả năng hấp phụ nitrate của than tre: Dung dịch biogas có nồng độ nitrate là 50 mg/L được cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL. Tiếp theo, dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M được dùng để chuẩn pH cho từng ống tương ứng với trị số pH từ 2 đến 11 (Hafshejania et al., 2016). Cho vào mỗi ống 0,5 g than tre rồi đem hỗn hợp lắc trên máy lắc ngang với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong 2 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 µm để tách và loại bỏ than. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích nitrate bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng nitrate hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính như sau:

$$\text{Lượng nitrate hấp phụ trên 1 gam than: } q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$\text{Hiệu suất hấp phụ: } H = \frac{(C_0 - C_e)100\%}{C_0} \quad (2)$$

Trong đó: m (g) khối lượng than; C₀ (mg/L) nồng độ NO₃⁻ trước khi hấp phụ; C_e (mg/L) nồng độ NO₃⁻ sau khi hấp phụ; q_e (mg/g) dung lượng NO₃⁻ hấp phụ trên 1 gam than; V (L) thể tích dung dịch hấp phụ; H (%) hiệu suất hấp phụ.

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng than tre đến khả năng hấp phụ nitrate: Dung dịch biogas có nồng độ nitrate 50 mg/L được chuẩn bị, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 4 (kết quả từ thí nghiệm pH). Than tre với khối lượng lần lượt là 0,05 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 1,5 g được cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL rồi tiếp tục cho vào 50 mL dung dịch biogas trên. Hỗn hợp sau đó được lắc trên máy lắc ngang với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong 2 giờ. Tiếp theo, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 µm để tách than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích nitrate bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng

nitrate hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (1), (2).

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lên khả năng hấp phụ nitrate của than tre: Dung dịch biogas có nồng độ nitrate 50 mg/L được chuẩn bị, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 4. Than tre có khối lượng là 1 g (kết quả từ thí nghiệm khối lượng) được cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL, rồi tiếp tục cho vào 50 mL dung dịch biogas. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc ngang với tốc độ lắc 220 vòng/phút trên các mức thời gian khác nhau lần lượt là 2 phút, 5 phút, 10 phút, 15 phút, 30 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 240 phút và 360 phút (Hafshejania et al., 2016). Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 µm để tách than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích nitrate bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng nitrate hấp phụ trên 1 g than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (1), (2).

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch lên khả năng hấp phụ nitrate của than tre: Dung dịch biogas được chuẩn bị, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch bằng 4. Than tre có khối lượng 1 g được cho vào ống ly tâm chứa 50 mL dung dịch biogas có các mức nồng độ lần lượt là 1 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L, 400 mg/L. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc ngang với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong thời gian 15 phút (Hafshejania et al., 2016). Sau đó, hỗn hợp được lọc bằng giấy lọc có kích thước lỗ 45 µm để tách than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng từ 50-400 lần và đem phân tích nitrate bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng nitrate hấp phụ trên 1 g than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (1), (2).

Mô hình Langmuir và Freundlich được sử dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm cho đường đẳng nhiệt hấp phụ (Tran et al., 2016). Các phương trình Langmuir và Freundlich có thể được viết như sau:

Mô hình Langmuir:

$$q_e = \frac{bC_e q_{max}}{(1 + bC_e)}$$

Mô hình Freundlich

$$q_e = k_F C_e^{1/n}$$

Trong đó: q_e (mg/g) dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ C_e; q_{max} (mg/g) dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp; C_e (mg/L) nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng; b là hằng số cân bằng hấp phụ.

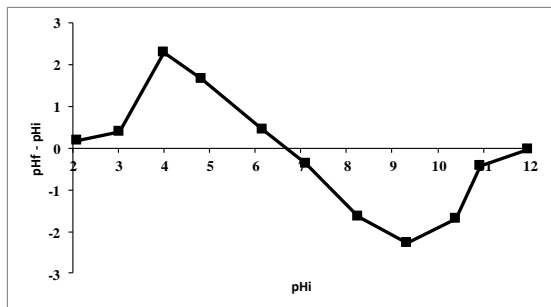
2.2.4. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu

Số liệu được xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2010, sau đó được phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định Duncan để so sánh sự khác biệt giữa trung bình các nghiệm thức ở độ tin cậy 95 % thông qua IBM SPSS 20.0.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất vật lý của than tre

3.1.1. pH_{pzc} của than tre



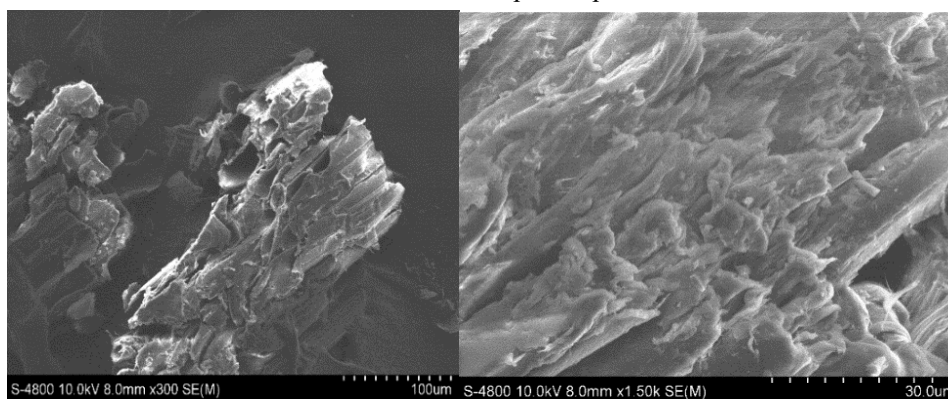
Hình 1. pH_{pzc} của than tre

pH_{pzc} là giá trị pH tại điểm có điện tích bằng không trên bề mặt than sinh học. Giá trị pH_{pzc} của than tre là 6,67 (Hình 1).

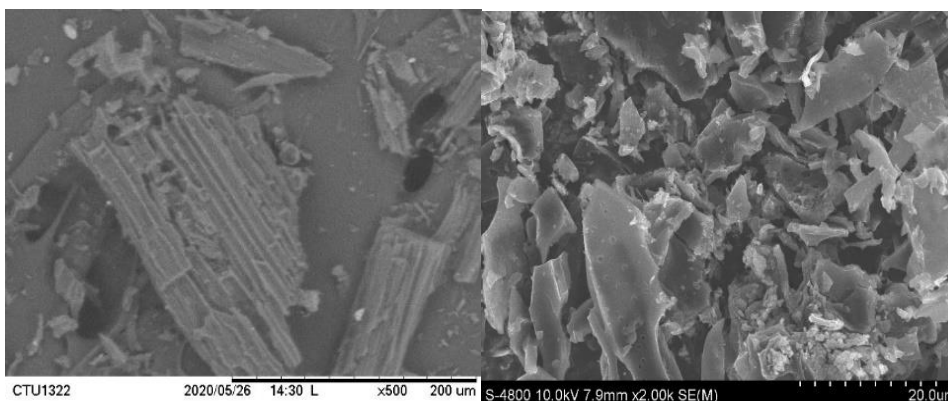
Khi pH của dung dịch thấp hơn pH_{pzc} , bề mặt than tích điện tích dương vì chứa các ion H^+ , trong trường hợp này than sinh học sẽ hấp phụ tốt các ion âm như NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} ..., ngược lại khi pH của dung dịch lớn hơn pH_{pzc} sẽ cho hấp phụ tốt đối với các ion dương như NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} (Hafshejan et al., 2016).

3.1.2. Hình SEM

SEM là một kỹ thuật hiển vi được sử dụng để xác định hình thái vật lý của các chất rắn. Hình 2 cho thấy những thay đổi đáng kể về hình thái bề mặt của mẫu tre trước và sau quá trình nhiệt phân. Mẫu gỗ tre có cấu trúc tích hợp, không bị xáo trộn và không có lỗ rỗng. Trong khi đó, than tre sau khi nung ở $700^\circ C$ có cấu trúc giống như một mạng lưới được tạo thành từ nhiều đường ống nhỏ do vẫn còn duy trì một phần của cấu trúc sợi sinh khối, khi phóng to ảnh có thể nhìn rõ được cấu trúc lỗ xốp phức tạp trên bề mặt than.



(a)



(b)

Hình 2. Hình SEM (a) gỗ tre, (b) than tre ở $700^\circ C$

3.1.3. Kích thước, thể tích lỗ xốp và diện tích bề mặt (BET)

Các đặc điểm bề mặt chính của than tre được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1 cho thấy kích thước lỗ xốp trung bình của mẫu gỗ tre là 2,76 nm (nằm trong khoảng 2-50 nm), đây là các lỗ meso và than tre sau khi nung ở 700°C có kích thước lỗ xốp trung bình là 1,63 nm (< 2 nm) được phân loại là lỗ micro (theo tiêu chuẩn phân loại

của IUPAC). Kích thước lỗ xốp có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng tiếp cận của bề mặt than sinh học và chất được hấp phụ. Mặt khác, số lượng lỗ micro có sự tương quan thuận với diện tích bề mặt của than. Vì vậy, khi bề mặt than chứa càng nhiều lỗ micro thì diện tích bề mặt càng lớn và khả năng tiếp cận các phân tử càng dễ dàng và quá trình hấp phụ diễn ra nhanh hơn. Kết luận này cũng được chứng minh qua nghiên cứu của Narthey et al. (2014) và Qian et al. (2013).

Bảng 1. Diện tích bề mặt và độ xốp của gỗ tre trước khi nung và than tre 700°C

Mẫu	Đường kính trung bình lỗ xốp (nm)	Tổng thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)	Diện tích bề mặt (BET) (m ² /g)
Gỗ tre	2,76	0,013	9,63
Than tre 700°C	1,63	0,16	357,5

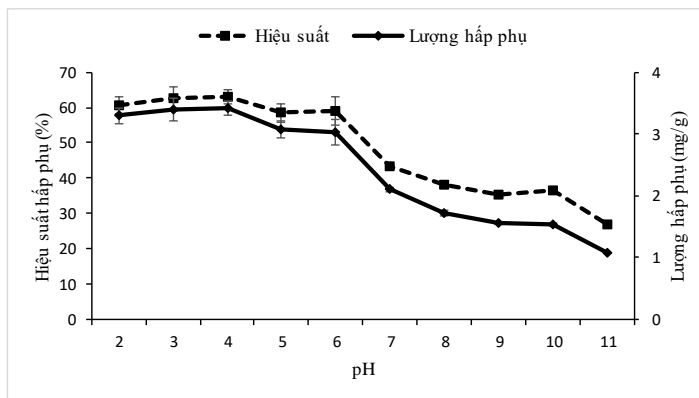
Than tre có diện tích bề mặt (BET) là 357,5 m²/g cao gấp 37 lần so với mẫu gỗ tre, đồng thời than tre cũng có độ xốp cao hơn gấp 12 lần (Bảng 1). Điều này có thể giải thích là do sau khi nung ở nhiệt độ cao đã làm cho cellulose và hemicellulose trong tế bào thực vật bị phân hủy chỉ để lại thành tế bào và tạo ra các lỗ micro đã được trình bày ở Hình 2. Diện tích bề mặt là một thông số rất quan trọng đối với than sinh học, cho biết khả năng hấp phụ của than.

Than tre có BET cao cùng với số lượng lớn lỗ micro trên bề mặt có thể trở thành chất hấp phụ tiềm năng.

3.2. Kết quả nghiên cứu hấp phụ nitrate của than tre

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Đường cong hấp phụ NO₃⁻ trên than sinh học tre ở các giá trị pH khác nhau được trình bày trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre

Khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 11 thì lượng nitrate hấp phụ được giảm từ 3,3 mg/g xuống 1,08 mg/g tương ứng với hiệu suất hấp phụ giảm từ 60,7 % xuống 26,9 % (p < 0,05). Trong dung dịch NO₃⁻ có thể chuyển hoá qua lại giữa các dạng NO₂⁻ hay NH₄⁺ hoặc NH₃ (ở pH kiềm). Tuy nhiên, vì thời gian ngắn (2 giờ) nên sự chuyển hoá nếu có diễn ra cũng không đáng kể; do đó, chỉ có NO₃⁻ được kiểm tra. Lượng nitrate hấp phụ cực đại đạt 3,41 mg/g tương ứng hiệu suất hấp phụ cao nhất đạt 63% tại pH 4. Tại pH 3 và pH 2 lượng nitrate hấp phụ giảm nhẹ còn 3,39 mg/g và 3,3 mg/g (khác biệt không có ý nghĩa thống kê so với pH 4). Điều này có thể giải

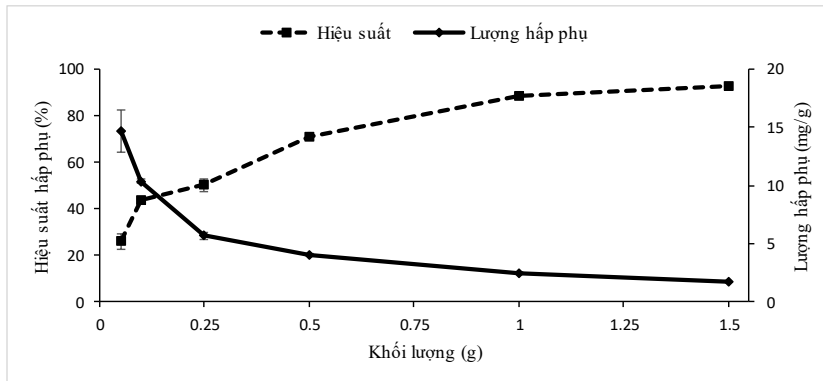
thích pH_{pzc} của than tre là 6,67 cho nên khi pH dung dịch thấp hơn pH_{pzc} của than tre thì có khả năng hấp phụ tốt các ion âm như ion NO₃⁻. Mặt khác, ở pH cao thì khả năng hấp phụ nitrate của than tre giảm bởi sự cạnh tranh giữa các ion NO₃⁻ và ion OH⁻ (Hafshejania et al., 2016). Khi pH thấp bề mặt than sinh học mang điện tích dương (do tích trữ nhiều ion H⁺) làm tăng lực hút tĩnh điện giữa các ion H⁺ trên bề mặt than và các ion NO₃⁻ (Hafshejania et al., 2016). Kết quả tương tự cũng được trình bày trong nghiên cứu của Viglašová et al. (2018). Nghiên cứu cho thấy pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ nitrate trong nước

và chi phối quá trình hấp phụ do nó có thể làm thay đổi điện tích bề mặt vật liệu (Peiyu et al., 2016).

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng than

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre được trình bày ở Hình 4. Hiệu suất hấp phụ nitrate tăng khi tăng khối lượng than từ 0,05 g đến 1,5 g ($p < 0,05$). Nghiệm thức 1,5 g, có hiệu suất hấp phụ cao nhất (92,42 %), hiệu suất hấp phụ thấp nhất ở nghiệm thức 0,05 g (25,8 %). Điều này có thể giải thích là do khi tăng khối lượng than đã làm tăng số lượng lớn vị trí hấp phụ trên bề mặt than sinh học, làm tăng

sự liên kết với ion NO_3^- dẫn đến hiệu suất hấp phụ nitrate tăng, điều này có thể kết luận rằng khối lượng vật liệu hấp phụ tỷ lệ thuận với hiệu suất hấp phụ. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Azaria et al. (2014), Nwabanne (2012). Tuy nhiên, lượng nitrate hấp phụ được trên 1 g than lại có xu hướng giảm khi tăng khối lượng than sinh học từ 0,05 g đến 1,5 g. Lượng nitrate hấp phụ cực đại với 14,7 mg/g ở nghiệm thức 0,05 g và đạt thấp nhất với 1,75 mg/g ở nghiệm thức 1,5 g ($p < 0,05$). Trong khi đó, ở nghiệm thức 1 g, lượng nitrate hấp phụ được là 2,5 mg/g (khác biệt không ý nghĩa thống kê với nghiệm thức 1 g).

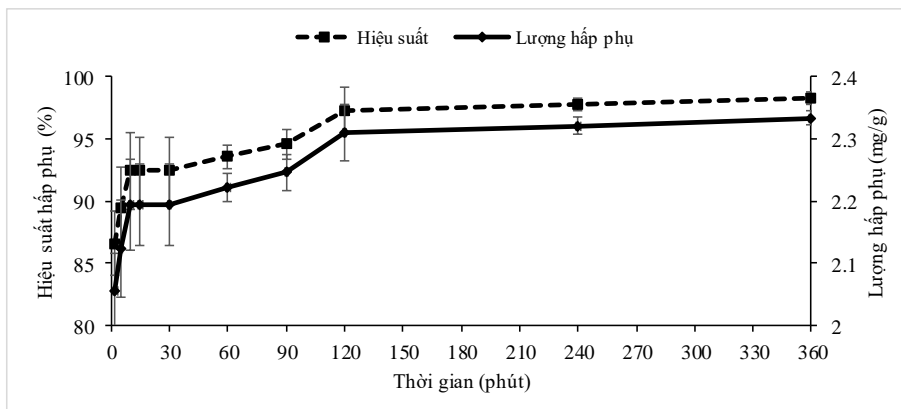


Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre

Từ kết quả trên, mức khối lượng 1 g sẽ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo để tiết kiệm nguyên liệu. Khi lượng than tăng lên quá nhiều sẽ thúc đẩy sự cạnh tranh hấp phụ nitrate trên bề mặt than. Đây là nguyên nhân dẫn đến lượng nitrate hấp phụ trên một đơn vị diện tích lại giảm (Peiyu et al., 2016). Kết quả nghiên cứu cho thấy khối lượng than cũng là nhân tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của than sinh học (Hafshejania et al., 2016).

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian

Thời gian cũng 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 tránh lãng phí. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre được trình bày ở Hình 5.



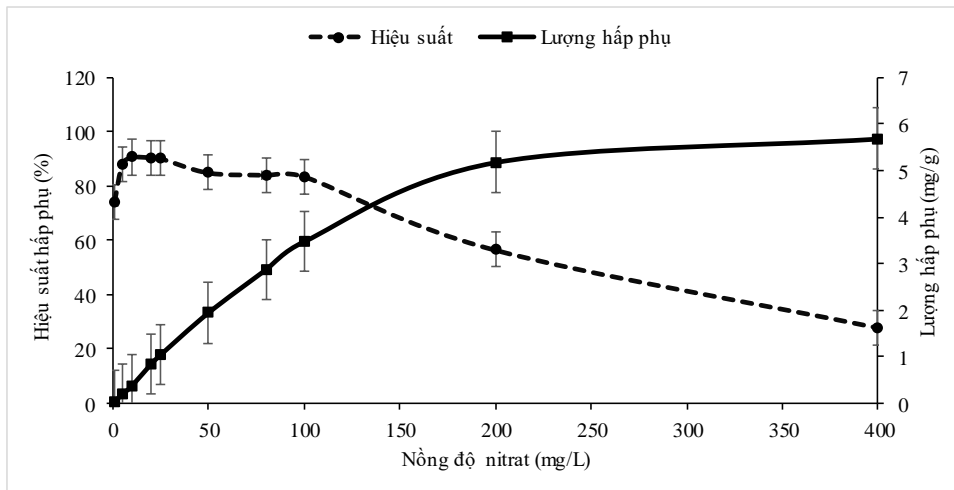
Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre

Hiệu suất hấp phụ nitrate tăng khi thời gian hấp phụ tăng (Hình 5). Lượng ion NO_3^- hấp phụ trên bề mặt than sinh học tre tăng nhanh từ 2,04 mg/g lên 2,22 mg/g trong 15 phút đầu tiên tiếp xúc, tương ứng với hiệu suất hấp phụ từ 85,78 % đến 93,58 % ($p < 0,05$). Giai đoạn từ 15 phút - 360 phút, lượng nitrate hấp phụ và hiệu suất hấp phụ có sự dao động nhẹ nhưng khác biệt không có ý nghĩa thống kê. Như vậy, quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng sau 15 phút. Điều này có thể được giải thích là do trong giai đoạn đầu trên bề mặt than sinh học có một lượng lớn các điểm hoạt động nên tốc độ hấp phụ các ion nitrate tăng nhanh và sau khi đạt trạng thái cân bằng thì ở giai đoạn sau thời gian hấp phụ càng dài thì tốc độ hấp phụ giảm do số điểm hoạt động trên bề mặt than đã giảm đáng kể (Hafshejanian et al., 2016). Bề mặt than sinh học tre có số lượng lớn lỗ micro (Hình 1). Đây cũng là nguyên nhân giúp than sinh học tre có khả năng tiếp cận một cách dễ dàng với các ion NO_3^- , từ đó thúc đẩy quá trình hấp phụ diễn ra nhanh hơn, và đạt trạng thái cân bằng chỉ sau 15 phút. So

sánh với kết quả nghiên cứu với một số tác giả trước có thể nhận thấy than sinh học tre ở 700°C có khả năng hấp phụ nitrate rất nhanh. Trong khi đó, một số loại than sinh học khác như than bã mía (600°C), than rơm (500°C), than trâu (400°C) có thời gian hấp phụ đạt trạng thái cân bằng lần lượt là 60 phút, 120 phút và 12 giờ (Ahmadvand et al., 2018; Hafshejanian et al., 2016). Điều này có thể giải thích là do thời gian hấp phụ nitrate đạt cân bằng nhanh hay chậm phụ thuộc vào nguyên liệu tạo than sinh học và đặc biệt là nhiệt độ nung than (Kameyama et al., 2016, Mohan et al., 2014, Tan et al., 2015). Than tre nung ở 700°C có thời gian hấp phụ nitrate nhanh hơn các loại than nung ở nhiệt độ thấp từ 400°C-600°C, điều này hoàn toàn phù hợp với kết luận của (Clough et al., 2013).

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre được trình bày ở Hình 6.



Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ nitrate của than tre

Lượng nitrate hấp phụ tỉ lệ thuận với nồng độ dung dịch, khi nồng độ nitrate tăng từ 1 mg/L đến 400 mg/L, lượng nitrate hấp phụ tăng từ 0,04 mg/g đến 5,69 mg/g. Nồng độ trong khoảng 1 mg/L-20 mg/L có hiệu suất hấp phụ tăng mạnh (tăng từ 74,3 % đến 90,5 %) và lượng ion nitrate hấp phụ trên bề mặt than sinh học tre tăng mạnh (tăng từ 0,04 mg/g đến 1,04 mg/g). Trong khoảng nồng độ 50 mg/L-400 mg/L, hiệu suất hấp phụ giảm dần và chỉ còn 27% ở nồng độ 400 mg/L. Khi tăng nồng độ nitrate thì lượng hấp phụ tăng vì nồng độ nitrate cao nên khả năng tiếp xúc giữa ion NO_3^- và bề mặt than sinh học tre tăng làm cho lượng hấp phụ tăng. Nhưng về

sau nồng độ nitrate càng tăng thì hiệu suất hấp phụ giảm do bề mặt than sinh học tre đã đạt trạng thái bão hòa, bên cạnh đó nồng độ nitrate quá lớn sẽ gây ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion NO_3^- , vì vậy hiệu suất hấp phụ sẽ giảm nếu nồng độ nitrate quá lớn. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy trong nghiên cứu của Hafshejanian et al. (2016), Mizuta et al. (2004), Turmuzi et al. (2018) và Wan et al. (2012).

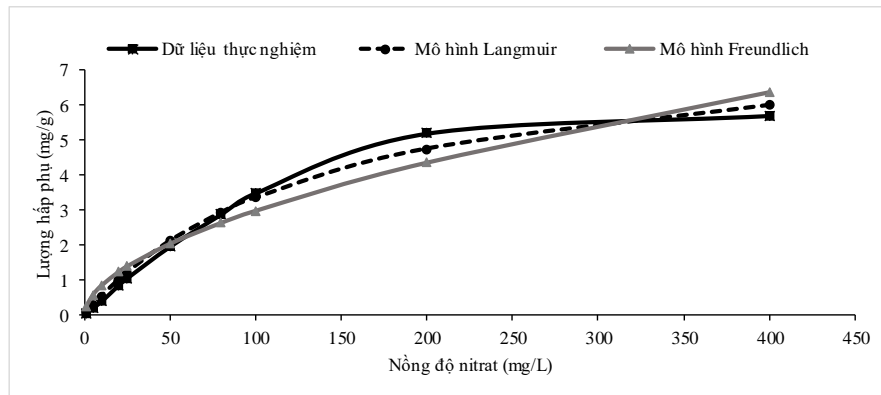
Dữ liệu thực nghiệm và các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt gồm Langmuir và Freundlich trình bày ở Hình 7. Các thông số của chúng với hệ số tương quan R^2 được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt

Langmuir			Freundlich		
b	q_{max} (mg/g)	R^2	Kf	n	R^2
0,007	8,1	0,99	0,24	1,82	0,94

Kết quả từ Bảng 2 cho thấy hệ số tương quan đạt được từ mô hình Langmuir là $R^2= 0,99$ lớn hơn hệ số tương quan từ mô hình Freundlich ($R^2=0,94$). Điều này cho thấy rằng mô hình Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu hấp phụ nitrate của than tre. Dung lượng hấp phụ cực đại theo Langmuir là 8,1 mg/g.

Mô hình Langmuir mô tả về mặt lý thuyết rằng bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, và giả định rằng tất cả các vị trí hấp phụ đều có ái lực hấp phụ bằng nhau và sự hấp phụ tại một vị trí sẽ không ảnh hưởng đến sự hấp phụ ở những vị trí khác (Kołodźńska et al., 2012). Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu trước đây (Gai et al., 2014, Vigišová et al., 2018).



Hình 7. Đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir, Freundlich và thực nghiệm

Các nghiên cứu trước chủ yếu trình bày khả năng hấp phụ nitrate trong dung dịch nước chỉ tồn tại ion NO_3^- với kết quả: một số loại than không có khả năng hấp phụ nitrate, một số loại than khác có dung lượng hấp phụ cực đại từ 1,5-28,1 mg/g (Fidel et al., 2018, Gai et al., 2014, Hafshejania et al., 2016, Tan et al., 2015, Vigišová et al., 2018, Zhao et al., 2018). Tuy nhiên, hiện vẫn rất ít thông tin về khả năng hấp phụ nitrate trong nước thải. Kết quả nghiên cứu này cho thấy than tre có khả năng hấp phụ tốt nitrate trong biogas dung dịch tồn tại nhiều thành phần (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , chất hữu cơ), cho thấy rằng than tre có thể trở thành một chất hấp phụ nitrate tiềm năng, có tính ứng dụng cao trong xử lý môi trường.

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

Có sự khác biệt rõ rệt về mặt hình thái giữa mẫu gỗ tre trước khi nung và than tre sau khi nung ở 700°C. Than tre ở 700°C có diện tích bề mặt lớn đạt 357,5 m²/g, mẫu gỗ tre có diện tích bề mặt rất nhỏ 9,63 m²/g. Than tre có độ xốp cao gấp 12 lần độ xốp của gỗ tre.

Than tre có $pH_{pzc} = 6,67$, quá trình hấp phụ nitrate của than tre diễn ra tốt ở $pH = 4$ với khối

lượng than bằng 1 g, sau 15 phút quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ chứng tỏ quá trình hấp phụ nitrate trên bề mặt than tre tuân theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt khá cao 8,1 mg/g.

4.2. Kiến nghị

Tiến hành các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá khả năng đáp ứng của cây trồng đối với than tre sau khi hấp phụ nitrate giúp tăng năng suất cây trồng và hạn chế được lượng phân bón hóa học thải vào môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Dự án Cải tạo nâng cấp Trường Đại học Cần Thơ VN14-P6, được hỗ trợ từ nguồn vốn vay ODA của Nhật Bản (E7).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Ahmadvand, M., Jaber, S., Seyyed, E. H. G., & Maryam, V. (2018). The Relationship between the Characteristics of Biochar Produced at Different Temperatures and Its Impact on the Uptake of NO_3^- -N. *Environmental Health Engineering and Management*, 5(2), 67–75. <https://doi.org/10.15171/EHEM.2018.10>.

- Amri, N., Zakaria, R., Zailani, M., & Bakar, A. (2009). Adsorption of Phenol Using Activated Carbon Adsorbent from Waste Tyres. *Pertanika Journal of Science and Technology*, 17, 371–79.
- Azaria, A., Mahvi, A. H., Naseri, S., Mohammad S., & Kalantary, R. R. (2014). Nitrate Removal From Aqueous Solution By Using Modified Clinoptilolite Zeolite. *Arch Hyg Sci Journal Homepage*, 33(11), 184–92.
- Buckingham, C. K., Wu, L., & Lou, Y. (2014). Can't See the (Bamboo) Forest for the Trees: Examining Bamboo's Fit Within International Forestry Institutions. *Ambio*, 43(6), 770–78.
- Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., & Woo, S.H. (2009). Nitrate Removal from Aqueous Solutions by Cross-Linked Chitosan Beads Conditioned with Sodium Bisulfate. *Journal of Hazardous Materials*, 166(1), 508–13.
- Clough, T. J., Leo, M. C., Claudia, K., & Christoph, M. (2013). A Review of Biochar and Soil Nitrogen Dynamics. *Agronomy*, 3(2), 275–93.
- Fidel, R., Laird, D., & Spokas, K. (2018). Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent parameters. *Scientific Reports*, 8(1), 1–10.
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., & Liu, H. (2014). Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PLoS ONE*, 9(12), 1–19.
- Hafshejania, L. D., Hooshmanda, A., Naseria, A. A., Mohammadi, A. S., Abbasi, F., & Bhatnagar, A. (2016). Removal of Nitrate from Aqueous Solution by Modified Sugarcane Bagasse Biochar. *Ecological Engineering*, 95, 101–11.
- Halim, A., A., Latif, M.T., & Ithnin, A. (2013). Ammonia Removal from Aqueous Solution Using Organic Acid Modified Activated Carbon. *World Applied Sciences Journal*, 24(1), 1–6.
- Kameyama, K., Miyamoto, T., Iwata, Y., Shiono, T., & Kameyama, T. (2016). Influences of Feedstock and Pyrolysis Temperature on the Nitrate Adsorption of Biochar. *Soil Science and Plant Nutrition*, 62(2), 180–84.
- Kołodnyńska, D., Wnętrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapiński, W., & Hubicki, Z. (2012). Kinetic and Adsorptive Characterization of Biochar in Metal Ions Removal. *Chemical Engineering Journal*, 197(July), 295–305.
- Mizuta, K., Matsumoto, T., Hatate, Y., Nishihara, K., & Nakanishi, T. (2004). Removal of Nitrate-Nitrogen from Drinking Water Using Bamboo Powder Charcoal. *Bioresource Technology*, 95(3), 255–57.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y.S., & Pittman, C.U. (2014). Organic and Inorganic Contaminants Removal from Water with Biochar, a Renewable, Low Cost and Sustainable Adsorbent - A Critical Review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.
- Nartey, O.D., & Baowei Z. S. (2014). “Biochar Preparation, Characterization, and Adsorptive Capacity and Its Effect on Bioavailability of Contaminants: An Overview.” *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014(1), 1–13. <https://doi.org/10.1155/2014/715398>
- Nguyen X. L., Do, T. M. P., Nguyen, H. C., Kose, R., Okayama, T., Pham, N. T., Nguyen, D. P., & Miyanishi, T. (2018). Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in the Mekong Delta, Vietnam. *Bioresources*, 13(4), 41–72.
- Nwabanne, J. T., & Igbokwe, P. K. (2012). Comparative Study of Lead (II) Removal from Aqueous Solution Using Different Adsorbents. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*, 2(4), 1830–38.
- Peiyu, L., Yu, H., Jinling, H., Yuting, Z., & Cao, H. (2016). The Review on Adsorption and Removing Ammonia Nitrogen with Biochar on Its Mechanism. *MATEC Web of Conferences*, 67, 1–11.
- Qian, K., Kumar, A., Patil, K., Bellmer, D., Wang, D., Yuan, W., & Huhnke, R.L. (2013). Effects of Biomass Feedstocks and Gasification Conditions on the Physicochemical Properties of Char. *Energies*, 6(8), 3972–86.
- Schick, J., Caillet, P., Paillaud, J. L., Patarin, J., & Mangold-Callarec, C. (2010). Batch-Wise Nitrate Removal from Water on a Surfactant-Modified Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 132(3), 395–400. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.03.018>.
- Shin, J. D., Choi, E., Jang, E., Hong, S. G., Lee, S. R., & Ravindran, B. (2018). Adsorption Characteristics of Ammonium Nitrogen and Plant Responses to Biochar Pellet. *Sustainability (Switzerland)*, 10(5), 1–11.
- Song, X., Zhou, G., Jiang, H., Yu, S., Fu, J., Li, W., Wang, W., Ma, Z., & Peng, C. (2011). Carbon Sequestration by Chinese Bamboo Forests and Their Ecological Benefits: Assessment of Potential, Problems, and Future Challenges. *Environmental Reviews*, 19(1), 418–28.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., & Yang, Z. (2015). Application of Biochar for the Removal of Pollutants from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 125, 70–85. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058>.
- Tran, H. N., Sheng, J. Y., & Huan, P. C. (2016). Effect of Pyrolysis Temperatures and Times on the Adsorption of Cadmium onto Orange Peel Derived Biochar. *Waste Management and Research*, 34(2), 129–38.
- Turmuzi, M., Tarigan, Z.N., Nadapdap, L., & Batubara, F. (2018). Effect of PH and Complementary Ion Concentration on Nitrate

- Removal Using PuroliteA400 Resin Impregnated Cu in Batch System. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 309(1), 012106. doi:10.1088/1757-899X/309/1/012106
- Viglašová, E., Galamboš, M., Danková, Z., Krivosudský, L., Lengauer, C.L., Nowotny, R.H., Soja, G., Rompel, A., Matík, M., & Briancin, J. (2018). Production, Characterization and Adsorption Studies of Bamboo-Based Biochar/Montmorillonite Composite for Nitrate Removal. *Waste Management*, 79(September), 385–94.
- Wan, D., Liu, H., Liu, R., Qu, J., Li, S., Zhang, J. (2012). Adsorption of Nitrate and Nitrite from Aqueous Solution onto Calcined (Mg-Al) Hydrotalcite of Different Mg/Al Ratio. *Chemical Engineering Journal*, 195–196, 241–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.04.088>.
- Zhao, H., Xue, Y., Long, L., & Hu, X. (2018). Adsorption of Nitrate onto Biochar Derived from Agricultural Residuals. *Water Science and Technology*, 77(2), 548–54.