

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NITRAT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC CỦA THAN SINH HỌC TỪ TRÀM

**Phạm Ngọc Thoa, Tăng Lê Hoài Ngân, Đỗ Thị Mỹ Phượng,
Nguyễn Xuân Lộc, Lê Thị Thanh Trúc, Huỳnh Thị Hồng Xuyên,
Nguyễn Ngọc Hân, Nguyễn Hữu Chiêm**

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

Ngày nhận bài 10/12/2020, ngày nhận đăng 19/02/2021

Tóm tắt: Ô nhiễm nguồn nước bởi nitrat đang trở thành vấn đề quan trọng trong thời gian gần đây. Nitrat tuy không gây độc nhưng lại có thể chuyển hoá thành nitrit và gây ra tác hại nghiêm trọng cho sức khoẻ con người. Một trong những phương pháp loại bỏ nitrat hiệu quả là sử dụng vật liệu hấp phụ. Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá khả năng hấp phụ nitrat trong nước thải biogas bằng than sinh học tràm được nung ở 700°C. Các đặc tính vật lý và hóa học của than sinh học tràm được xác định bằng nhiều phương pháp, bao gồm kỹ thuật hiển vi điện tử (SEM) và đo diện tích bề mặt Brunauer-Emmett-Teller (BET). Nồng độ nitrat được đo bằng máy quang phổ UV có bước sóng 660 nm. Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ nitrat đạt tối ưu khi pH = 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 nitrat hấp phụ cực đại của than tràm theo Langmuir là 15,5 mg/g.

Từ khóa: Hấp phụ; than sinh học; biogas; tràm; nitrat.

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, việc gia tăng số lượng vật nuôi để tăng hiệu quả kinh tế đã tạo ra một lượng lớn chất thải động vật. Lượng chất thải này, dù đã qua xử lý (hầm biogas) nhưng chưa đạt quy chuẩn, được thải vào sông hồ, gây nên tình trạng ô nhiễm nguồn nước, trong đó đặc biệt nghiêm trọng là ô nhiễm nitrat. Ion nitrat có độ hòa tan cao, do đó rất khó để loại bỏ nitrat ra khỏi nước. Nồng độ nitrat cao tích tụ trong các ao, hồ sẽ tạo nên hiện tượng phú dưỡng, phá hủy hệ sinh thái của các vùng nước ngọt, làm suy giảm chất lượng nguồn nước [1-2]. Khi nước có nồng độ nitrat trên 45 mg/L dưới dạng NO_3^- hoặc trên 10 mg/L dưới dạng N-NO_3^- thì không thể được sử dụng làm nước uống [3] vì, các phản ứng trao đổi chất bên trong cơ thể người sẽ chuyển hóa nitrat thành các hợp chất độc hại như nitrit và nitrosoamines. Khi nồng độ nitrat cao hơn mức giới hạn cho phép sẽ gây ra chứng methemoglobin huyết hoặc hội chứng trẻ em xanh, làm tăng tỷ lệ tử vong ở trẻ sơ sinh, dị tật bẩm sinh, ung thư, tăng huyết áp... Trẻ sơ sinh dễ mắc bệnh hơn do tiêu thụ nhiều nitrat qua nước uống so với người lớn [4-5]. Vì vậy, cần phải có biện pháp để quản lý nguồn chất thải này. Hiện nay, nhiều phương pháp đã được áp dụng nhằm loại bỏ nitrat ra khỏi nguồn nước, trong đó phương pháp hấp phụ ngày càng được chú ý rộng rãi vì đơn giản, hiệu suất cao, giá thành rẻ và dễ ứng dụng vào thực tiễn. Các vật liệu chính được sử dụng làm vật liệu hấp phụ để loại bỏ nitrat thường là zeolit và than sinh học. Các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng than sinh học có

khả năng hấp phụ NO_3^- từ dung dịch. Than bã ngô 600°C có thể hấp phụ NO_3^- với một lượng 1,4-1,5 mg N/g [6]; than sinh học biến tính từ bã mía 600°C có thể hấp phụ NO_3^- tối đa đến 28,21 mg N/g [7]. Ngày càng có nhiều công trình nghiên cứu công nhận tiềm năng hấp phụ nitrogen của than sinh học và ứng dụng than sinh học trong kiểm soát ô nhiễm nguồn nước.

Trong nghiên cứu này, một loạt thí nghiệm đã được thực hiện nhằm đánh giá khả năng hấp phụ nitrat từ nước thải biogas (nước thải đầu ra của hệ thống khí sinh học) bằng than sinh học tràm nung ở 700°C . Tràm được chọn làm nguyên liệu để sản xuất than sinh học vì cây tràm là nguồn tài nguyên dồi dào, có sẵn, dễ tìm và giá thành rẻ ở Đồng bằng sông Cửu Long. Các kết quả nghiên cứu được trình bày ở đây nhằm cung cấp cơ sở cho việc ứng dụng than sinh học trong các dự án kỹ thuật xử lý ô nhiễm nước trong thực tiễn.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Tràm dùng để tạo than thuộc giống tràm ta (*Melaleuca cajuputi* PoWell), có tuổi từ 3-4 năm được thu mua từ rừng tràm thuộc huyện U Minh Thượng, tỉnh Kiên Giang.

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 NH_4^+ thành NO_3^- để làm tăng nồng độ NO_3^- có trong nước thải biogas nhằm đánh giá khả năng hấp phụ NO_3^- của than tràm. Thông số đo đạc nước thải biogas được chuyển hoá được trình bày ở Bảng 1.

Bảng 1: Thông số đo đạc nước thải biogas được chuyển hoá

pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	DO (mg/L)	NO_3^- (mg/L)	NH_4^+ (mg/L)	NO_2^- (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
8	2385	5,14	400	0,2	0,4	2,47

Hóa chất NaOH và HCl (xuất xứ Merk, Đức) được dùng để thay đổi pH dung dịch.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Quy trình sản xuất than tràm trong phòng thí nghiệm

Nguyên liệu được xử lý sạch, loại bỏ lớp vỏ ngoài, cắt thành đoạn nhỏ, sau đó được cưa ra thành mạt, mạt cưa được đưa vào máy nghiền (có kích thước lỗ 0,5 mm) nghiền thành bột mịn. Bột tràm 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 được cân và cho vào lò nung VMF- 165 (Yamada Denky - Nhật Bản), nung ở 700°C và giữ trong 2 giờ. Lò nung VMF- 165 gia nhiệt trong môi trường khí trơ (khí nito) với tốc độ $10^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sau khi quá trình nung kết thúc, mẫu than được đem ra để nguội trong bình hút ẩm, cân và tính năng suất than theo công thức (1).

$$\text{Năng suất than: NS (\%)} = (m_2/m_1) * 100 \quad (1)$$

m_1 : Trọng lượng mẫu trước khi nung (g);

m_2 : Trọng lượng mẫu sau khi nung (g).

2.2.2. Một số tính chất của than trà

Một số tính chất lý - hóa của than trà đã được mô tả ở nghiên cứu trước [8], được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2: Tính chất của than trà 700°C

Năng suất than (%)	26,75
Hàm lượng tro (wt.% _{db})	3
Hàm lượng cacbon cố định (wt.% _{db})	72,88
Hàm lượng chất bay hơi wt.% _{db}	17
Độ ẩm (wt.% _{db})	4,98
VM/FC	0,26
C/N	312,79
HHV (MJ/kg)	26,98
pH	8,67
EC (μS/cm)	146,3
CEC (cmolc/kg)	15,12
Chỉ số hấp phụ iod (mg/g)	178

Nguồn: [8]

Ngoài ra, than trà còn chứa các nguyên tố (%) sau: C (85%), H (30%), N (<0,5%), O (<1,5%) và một lượng lớn các nguyên tố khoáng (g/kg_{db}) trên bề mặt than như Si (9,2), P (2,3), Ca (16,4), K (7,8), Na (2,9), Mg (4,1), Al (3,3), Fe (6,5), Cu (57), Zn (41,4). Kết quả từ phổ FTIR cho thấy than trà chứa lượng lớn các nhóm chức O-H, C-H, C=O, C-H, C=C, C-O-C. [8]. Từ kết quả nghiên cứu trước nhận thấy than sinh học trà có nguồn gốc từ cây trà ở Đồng bằng sông Cửu Long, nung ở 700°C thích hợp sử dụng làm vật liệu hấp phụ vì có diện tích bề mặt lớn (chỉ số iod = 178 mg/g), CEC cao (15,12 cmolc/kg) và số lượng lớn nhóm chức, đặc biệt là nhóm O-H, nhóm chức chính liên kết với ion NO₃⁻ trong dung dịch nước.

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

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

2.2.4. Xác định pH_{pzc} của than trà

Sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để điều chỉnh pH ban đầu (pH_i) của dung dịch NaCl 0,1 M sao cho giá trị pH tương ứng với trị số pH từ 2 đến 12. Cân 0,05 g than trà 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. 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 ($\Delta pH = pH_f - pH_i$), điểm giao nhau của đường cong (ΔpH) và pH_i chính là pH_{pzc} của than trầm ở 700°C [7].

2.2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ nitrat của than trầm

Thí nghiệm được bố trí trong phòng thí nghiệm thuộc Khoa Môi trường và Tài nguyên thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, với 5 lần lặp lại. Dung dịch biogas thu về được lọc để loại bỏ các chất rắn. Các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ nitrat của than trầm như pH dung dịch, khối lượng than, thời gian hấp phụ và nồng độ nitrat ban đầu được xác định theo các phương pháp sau:

Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch lên khả năng hấp phụ nitrat

Pha loãng dung dịch biogas để đạt nồng độ nitrat theo yêu cầu là 50 mg/L, cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL. Tiếp theo, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH cho từng ống tương ứng với trị số pH từ 2 đến 11 [7]. Sau đó, cho vào mỗi ống 0,5 g than trầm rồi đem hỗn hợp lắc trên máy lắc ngang Ikalabortechnik 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 than ra khỏi dung dịch. Hỗn hợp sau lọc được pha loãng 50 lần và đem phân tích nitrat bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900 [7].

Lượng nitrat hấp phụ trên 1 gam than trầm và hiệu suất hấp phụ của than được tính theo công thức như sau:

$$\text{Lượng nitrat hấp phụ trên 1 gam than trầm: } q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$\text{Hiệu suất hấp phụ của than trầm: } H = \frac{(C_0 - C_e)100\%}{C_0} \quad (3)$$

Trong đó: m (g) là khối lượng than; C_0 (mg/L) là nồng độ NO_3^- trước khi hấp phụ; C_e (mg/L) là nồng độ NO_3^- sau khi hấp phụ; q_e (mg/g) là dung lượng NO_3^- hấp phụ trên 1 gam than; V (L) là thể tích dung dịch hấp phụ; H (%) là hiệu suất hấp phụ [7], [9], [10].

Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng than trầm đến khả năng hấp phụ nitrat

Pha loãng dung dịch biogas để đạt nồng độ nitrat theo yêu cầu là 50 mg/L, 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). Cân than trầm với khối lượng lần lượt 0,05 g; 0,1 g; 0,25 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g sau đó 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 nitrat bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng nitrat hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2) và (3) [7].

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian lên khả năng hấp phụ nitrat

Pha loãng dung dịch biogas để đạt nồng độ nitrat theo yêu cầu là 50 mg/L, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 4. Cân 1 gam than trầm (kết quả từ thí nghiệm khối lượng) cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL, tiếp theo cho vào các ống ly tâm 50 mL dung dịch nitrat. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc ngang Ikalabortechnik 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. 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 nitrat bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng nitrat hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2) và (3) [7].

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch lên khả năng hấp phụ nitrat

Pha loãng dung dịch biogas, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch bằng 4. Cân 1 gam than tràm 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. 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 nitrat bằng máy so màu quang phổ UV Hitachi-U2900. Lượng nitrat hấp phụ trên 1 gam than và hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2) và (3) [7].

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

Mô hình Langmuir:

$$q_{e(L)} = \frac{bC_e q_{max}}{(1+bC_e)} \quad (4)$$

Trong đó: $q_{e(L)}$ (mg/g) là dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ C_e ; q_{max} (mg/g) là dung lượng hấp phụ cực đại đơn lớp; C_e (mg/L) là nồng độ chất bị hấp phụ lúc cân bằng; b là hằng số cân bằng hấp phụ [6], [7].

Mô hình Freundlich:

$$q_{e(F)} = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Trong đó: $q_{e(F)}$ (mg/g) là dung lượng hấp phụ ứng với nồng độ C_e ; k_F là hằng số Freundlich đặc trưng cho khả năng hấp phụ của vật liệu đối với chất bị hấp phụ; n là tham số cường độ Freundlich, cho biết cường độ của động lực hấp phụ hoặc sự không đồng nhất bề mặt [6], [7].

2.3. Phương pháp tính toán và xử lý số liệu

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

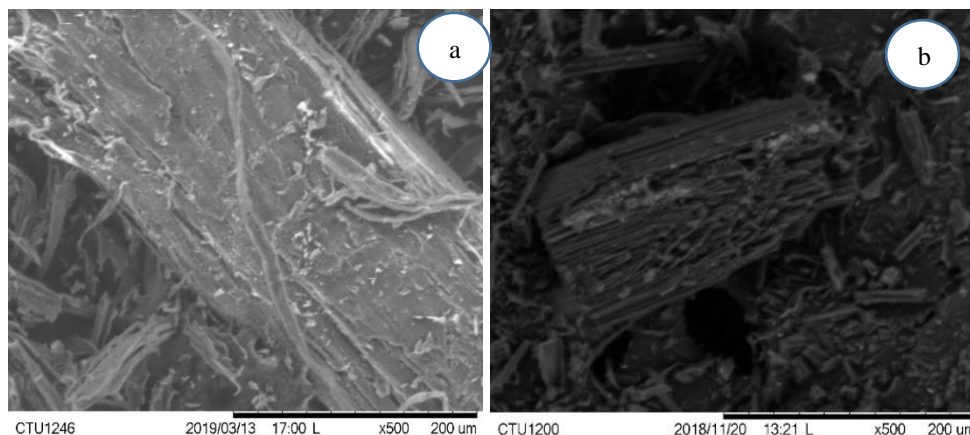
3. Kết quả thảo luận

3.1. Tính chất vật lý, hóa học của than tràm

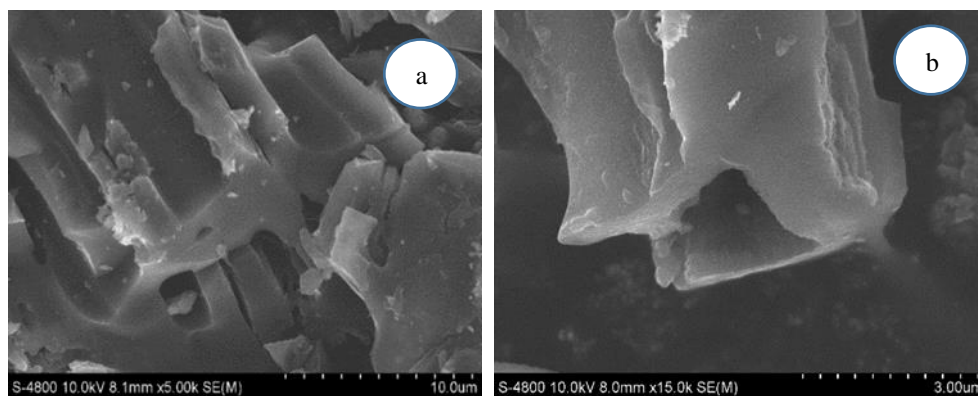
3.1.1. Vi hình thái than tràm

Hình SEM là một kỹ thuật hiển vi được sử dụng để xác định hình thái cấu trúc vật lý của các chất rắn. Qua ảnh SEM (Hình 1) có thể nhận thấy có những thay đổi đáng kể về mặt hình thái trên bề mặt của mẫu tràm trước và sau quá trình nhiệt phân. Mẫu tràm nguyên liệu có bề mặt nhẵn, cấu trúc tích hợp, không bị xáo trộn vì các lỗ rỗng đã bị che khuất bởi chất hữu cơ; trong khi đó than tràm ở 700°C có bề mặt gồ ghề, cấu trúc gần

giống như tổ ong vì trên bề mặt đã mở ra nhiều lỗ rỗng và vết nứt vốn là vết tích của các cấu trúc hình ống ban đầu có nguồn gốc từ tế bào thực vật. Những lỗ rỗng này có thể được tạo ra từ sự phân hủy nhiệt của xenlulo và hemixenlulo và để lại thành tế bào còn chứa một tỷ lệ lớn lignin. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy ở nghiên cứu của các tác giả trước [11-13].



Hình 1: Ảnh SEM (a) Gỗ tràm trước khi nung (200 μm);(b) Than tràm 700°C (200 μm)



Hình 2: Ảnh SEM (a) Than tràm 700°C (10 μm); (b) Than tràm 700°C (3 μm)

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

Các đặc điểm bề mặt chính của than tràm được trình bày ở Bảng 3.

Bảng 3: Độ xốp và diện tích bề mặt của gỗ tràm trước khi nung và than tràm 700°C

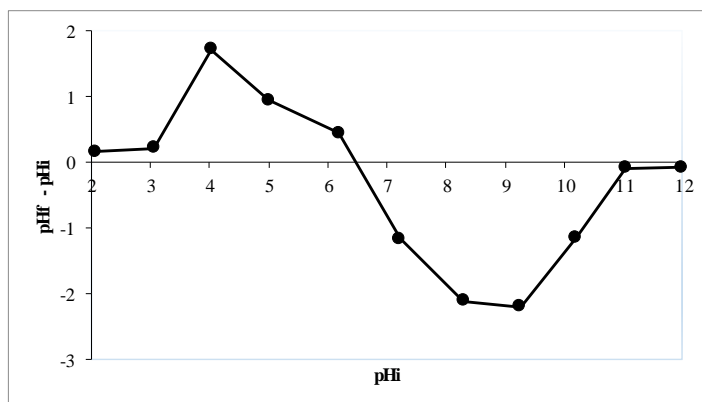
Mẫu	Đường kính trung bình lỗ xốp (nm)	Tổng thể tích lỗ xốp (cm^3/g)	Diện tích bề mặt (BET) (m^2/g)
Gỗ tràm	1,66	0,013	10,37
Than tràm 700°C	1,23	0,14	283,9

Kích thước của lỗ xốp được tính bằng đường kính của ống xốp. Theo tiêu chuẩn của IUPAC thì kích thước lỗ xốp được chia ra làm ba loại: lỗ micro có kích thước nhỏ hơn 2 nm, lỗ meso có kích thước từ 2-50 nm và lỗ macro có kích thước từ 50 nm trở lên. Kết quả từ Bảng 3 cho thấy cả 2 mẫu gỗ tràm và than tràm 700°C đều chứa các lỗ micro

vì kích thước lỗ của chúng nhỏ hơn 2 nm (theo tiêu chuẩn phân loại của IUPAC). Cấu trúc lỗ xốp trên bề mặt than sinh học nếu được sắp xếp một cách hợp lý, số lượng lỗ micro nhiều sẽ làm tăng diện tích bề mặt của than [11]. Than tràm ở 700°C có diện tích bề mặt (BET) cao gấp 28 lần và có độ xốp cao gấp 10 lần so với gỗ tràm. Sự khác biệt lớn này là do sau khi nung than tràm có cấu trúc rỗng xốp với nhiều mao quản nhỏ như đã được trình bày ở Hình 1, vì thế đã làm tăng diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ xốp.

3.1.3. pH_{pzc} của than tràm

Hình 3 cho thấy giá trị pH_{pzc} của than tràm là 6,5. pH_{pzc} là pH tại điểm có điện tích bằng không trên bề mặt than. Xác định pH_{pzc} của than có ý nghĩa quan trọng đối với quá trình hấp phụ vì khi pH của dung dịch nhỏ hơn pH_{pzc} thì 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 hấp phụ tốt đối với các ion dương như NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ... [7], [10].



Hình 3: pH_{pzc} của than tràm

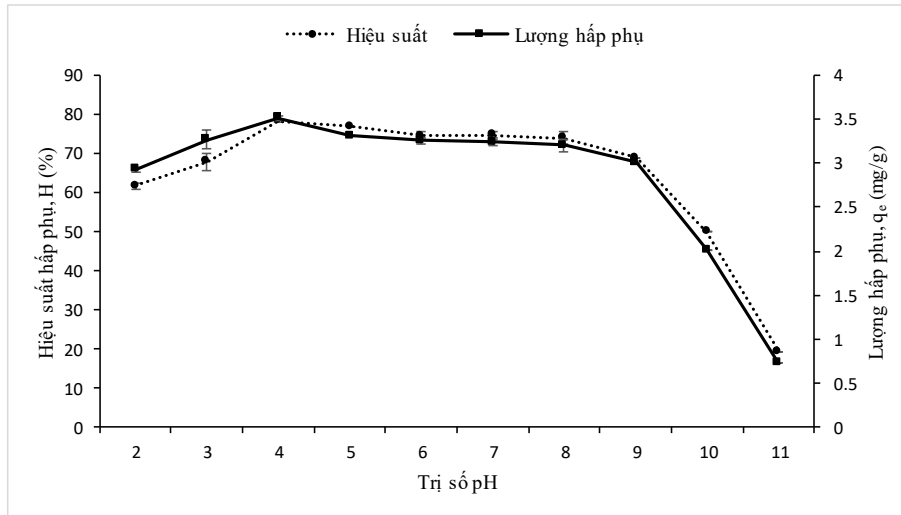
3.2. Các nhân tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ nitrat của than tràm

3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Ảnh hưởng của pH dung dịch lên khả năng hấp phụ nitrat của than tràm được trình bày ở Hình 4.

Quá trình hấp phụ nitrat của than tràm có thể được chia làm 3 giai đoạn. Giai đoạn 1 khi pH dung dịch tăng từ 2 đến 4, lượng nitrat hấp phụ tăng dần từ 2,92 mg/g đến 3,51 mg/g ($p < 0,05$), đồng thời hiệu suất hấp phụ cũng tăng dần từ 61,6 % lên 78,3% ($p < 0,05$). Ở giai đoạn 2, khi pH dung dịch tăng từ pH 4 đến pH 9 thì lượng nitrat hấp phụ được có xu hướng giảm chậm từ 3,51 mg/g xuống còn 3 mg/g, hiệu suất hấp phụ cũng giảm từ 78,3% xuống 68,9% ($p < 0,05$). Đến giai đoạn 3, lượng nitrat hấp phụ giảm rất nhanh từ 3 mg/g ở pH 9 xuống 0,7 mg/g ở pH 11; hiệu suất hấp phụ cũng giảm mạnh từ 68,9% xuống 19 %. Như vậy, có thể kết luận tại pH 4 có lượng nitrat hấp phụ đạt cực đại là 3,51 mg/g và hiệu suất hấp phụ cũng đạt cao nhất với 78,3%. Điều này có thể giải thích là do 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 NO_3^- trong dung dịch [7]. Ngược lại, khi pH dung dịch cao sẽ chứa nhiều ion OH^- , dẫn đến sự cạnh tranh giữa các ion NO_3^- và các ion OH^- , kết quả là làm giảm khả năng hấp phụ nitrat của than tràm [14]. Kết quả tương tự cũng được trình bày bởi các tác giả trước [7, 15, 16].

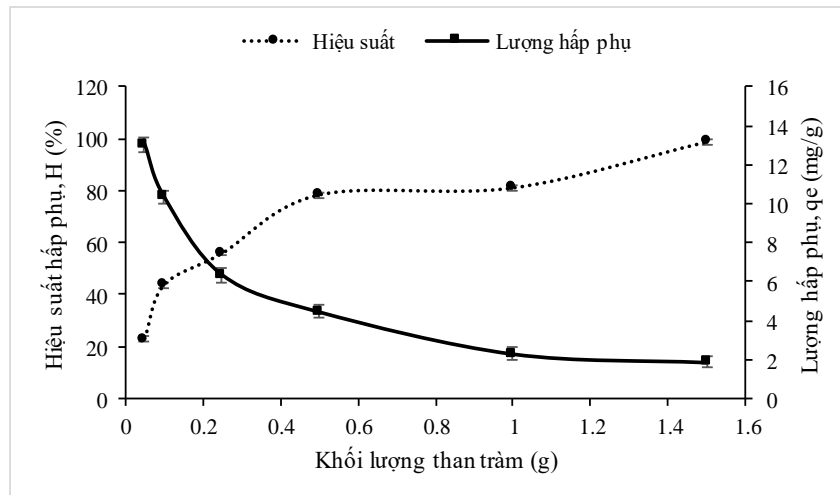
Mặt khác, do pH_{pzc} của than trầm là 6,5 cho nên khi pH dung dịch thấp hơn pH_{pzc} của than trầm đã giúp than trầm có khả năng hấp phụ tốt các ion âm như ion NO_3^- . Qua nghiên cứu có thể thấy pH là một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ nitrat trong nước và chi phối quá trình hấp phụ do nó có thể làm thay đổi điện tích bề mặt vật liệu.



Hình 4: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ nitrat của than trầm

3.2.2. Ảnh hưởng của khối lượng than

Hình 5 cho thấy hiệu suất hấp phụ nitrat 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 (98,8 %); hiệu suất hấp phụ thấp nhất ở nghiệm thức 0,05 g (22,9 %). Điều này có thể giải thích: việc 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 nitrat tăng. Từ đó 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 [7, 17, 18].

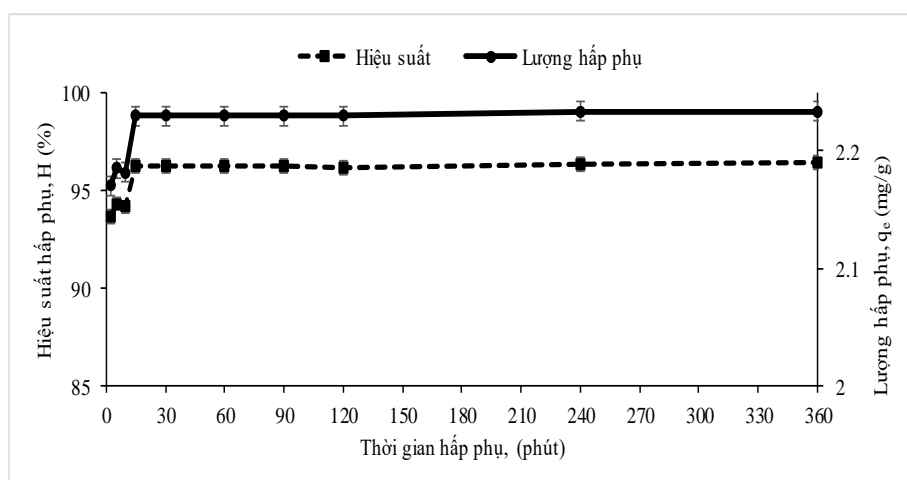


Hình 5: Ảnh hưởng của khối lượng đến khả năng hấp phụ nitrat của than trầm

Ngược lại, lượng nitrat 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 nitrat hấp phụ cực đại với 13 mg/g ở nghiệm thức 0,05 g và đạt thấp nhất với 1,9 mg/g ở nghiệm thức 1,5 g ($p < 0,05$). Trong khi đó, ở nghiệm thức 1 g, lượng nitrat hấp phụ được là 2,3 mg/g (khác biệt không ý nghĩa thống kê với nghiệm thức 1,5 g). Từ kết quả trên, mức khối lượng 1 g sẽ được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo để tiết kiệm nguyên liệu. Lượng than tăng lên quá nhiều sẽ thúc đẩy sự cạnh tranh hấp phụ nitrat trên bề mặt than. Đây là nguyên nhân dẫn đến lượng nitrat hấp phụ trên một đơn vị diện tích giảm [16-18]. Kết quả nghiên cứu cho thấy khối lượng than cũng là nhân tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của than sinh học.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian

Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến khả năng hấp phụ nitrat của than sinh học tràm được trình bày ở Hình 6.



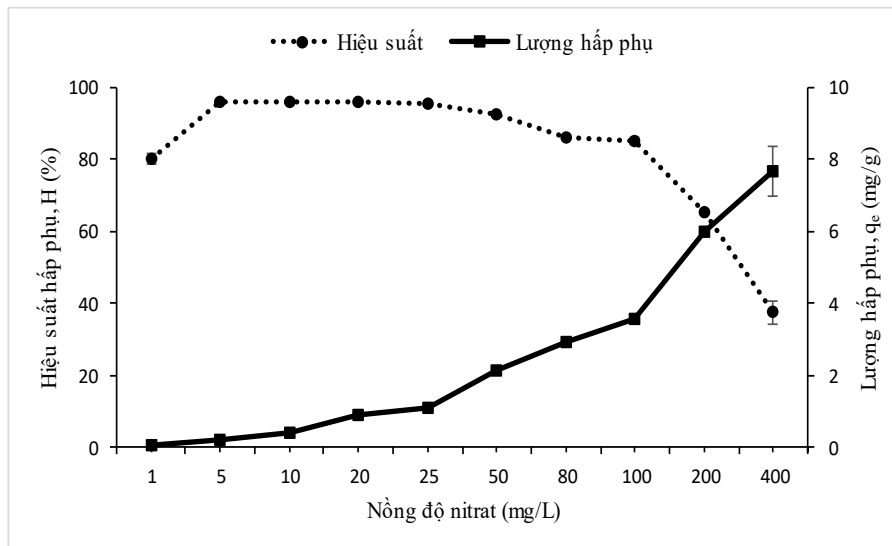
Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ nitrat của than tràm

Có thể nhận thấy rằng khả năng hấp phụ nitrat tăng khi tăng thời gian phản ứng. Theo quan sát, lượng ion nitrat hấp phụ trên bề mặt than sinh học tràm tăng nhanh trong 15 phút đầu tiên. Sau 15 phút, khi tăng thời gian phản ứng thì lượng nitrat hấp phụ được tăng nhẹ nhưng khác biệt không có ý nghĩa thống kê ($p > 0,05$). Như vậy, quá trình hấp phụ nitrat của than tràm đã đạt cân bằng sau 15 phút, tương ứng với lượng nitrat hấp phụ được là 2,23 mg/g và hiệu suất hấp phụ đạt 96,2%. Điều này có thể được giải thích là do than tràm có diện tích bề mặt lớn cùng với một lượng lớn các lỗ micro trên bề mặt (Hình 1 và Hình 2); đây là nơi đã giữ lại các ion NO_3^- , từ đó thúc đẩy quá trình hấp phụ diễn ra. Trong giai đoạn đầu, khi cho than tiếp xúc với dung dịch biogas, trên bề mặt than có một lượng lớn các lỗ rỗng nên tốc độ hấp phụ nitrat rất nhanh. Tuy nhiên, sau khi quá trình hấp phụ nitrat đạt trạng thái cân bằng sau 15 phút thì số lượng các lỗ rỗng trên bề mặt than đã giảm đáng kể, dẫn đến thời gian hấp phụ càng dài thì tốc độ hấp phụ giảm. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy trong các nghiên cứu trước [7, 19]. Việc so sánh với kết quả nghiên cứu trước đây cho thấy than tràm có khả năng hấp phụ nitrat rất nhanh so với một số loại vật liệu khác như than bã mía hoạt tính (600°C), than trấu (400°C) hay

than hoạt tính vì chúng có thời gian phản ứng cân bằng lần lượt là 60 phút, 12 giờ và 45 phút [7, 17, 19]. Hiện tượng này có thể là do thời gian hấp phụ nitrat đạt cân bằng nhanh hay chậm phụ thuộc vào nguyên liệu tạo than sinh học và đặc biệt là nhiệt độ nung than vì than được nung ở 700°C trở lên có khả năng hấp phụ nitrat đạt hiệu quả cao [20].

3.2.4. Ảnh hưởng của nồng độ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ nitrat của than trầm được trình bày ở Hình 7. Lượng nitrat bị hấp phụ tỉ lệ thuận với nồng độ dung dịch. Khi nồng độ nitrat tăng từ 1 mg/L - 400 mg/L thì lượng nitrat bị hấp phụ tăng từ 0,04 mg/g đến 7,7 mg/g. Hiện tượng này có thể được giải thích là do sự va chạm của phần lớn các phân tử NO_3^- với bề mặt than sinh học. Nồng độ nitrat tăng đã làm tăng cơ hội va chạm giữa các phân tử NO_3^- và bề mặt chất hấp phụ, làm tăng xu hướng chuyển ion NO_3^- từ pha dung dịch sang pha rắn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu của một số tác giả trước [7, 16, 17].

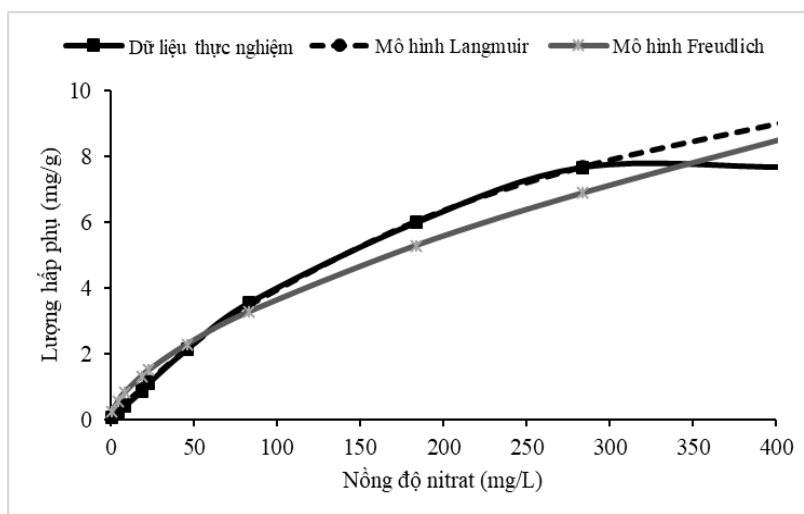


Hình 7: Ảnh hưởng của nồng độ nitrat ban đầu đến khả năng hấp phụ nitrat của than trầm

Trong khoảng nồng độ 1 mg/L - 20 mg/L, hiệu suất hấp phụ tăng mạnh từ 80,3% đến 95,7% tương ứng với lượng ion nitrat hấp phụ được tăng từ 0,04 mg/g đến 0,9 mg/g. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ nitrat từ 50 mg/L đến 400 mg/L thì hiệu suất hấp phụ giảm dần và chỉ còn 37,5% ở nồng độ 400 mg/L. Hiệu suất hấp phụ nitrat giảm dần khi nồng độ nitrat tăng cao. Điều này có thể được giải thích là do khi nồng độ nitrat quá lớn sẽ gây ra sự cạnh tranh hấp phụ giữa các ion NO_3^- , vì vậy hiệu suất hấp phụ sẽ giảm. Kết quả nghiên cứu từ một số tác giả trước cũng cho thấy kết quả tương tự [7, 21, 22].

3.2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ

Cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ nitrat của than trầm (Hình 8). Các thông số của mô hình Langmuir và Freundlich cùng với hệ số tương quan R^2 được trình bày ở Bảng 4.



Hình 8: *Đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir, Freundlich và thực nghiệm*

Từ Hình 8 và Bảng 4 có thể nhận thấy rằng cả hai mô hình Freundlich và Langmuir đều có thể được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ nitrat của than tràm với hệ số tương quan R^2 tương ứng là 0,97 và 0,99. Tuy nhiên, mô hình Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu thực nghiệm vì có hệ số tương quan R^2 cao hơn. Kết quả này phù hợp với nhiều nghiên cứu trước đây [7, 16, 17, 22]. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả về mặt lý thuyết rằng bề mặt là đồng nhất, giả định rằng tất cả các vị trí hấp phụ có ái lực hấp phụ bằng nhau và sự hấp phụ tại một vị trí không ảnh hưởng đến sự hấp phụ tại một vị trí lân cận [9-10].

Bảng 4: *Các thông số của các mô hình đẳng nhiệt*

Langmuir			Freundlich		
b	$q_{max} (mg/g)$	R^2	k_F	n	R^2
0,0034	15,5	0,99	0,22	1,64	0,97

Hiện nay, vẫn còn rất ít thông tin về khả năng hấp phụ nitrat trong nước thải thực tế vì các nghiên cứu trước đây chủ yếu khảo sát khả năng hấp phụ nitrat trong dung dịch nước chỉ tồn tại ion NO_3^- . Một số kết quả nghiên cứu thu được là: một số loại than sinh học như than sồi, than bã ngô có nhiệt độ nung từ 400-500°C không có khả năng hấp phụ nitrat; than tre 460°C, than bã mía hoạt tính 600°C có dung lượng hấp phụ cực đại từ 5 - 28,1 mg/g [6, 7, 16]. Kết quả nghiên cứu này cho thấy than tràm có khả năng hấp phụ tốt nitrat trong dung dịch tồn tại nhiều thành phần như NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , chất hữu cơ... với dung lượng hấp phụ cực đại theo Langmuir đạt 15,5 mg/g (Bảng 4). Vì vậy than tràm có thể trở thành một chất hấp phụ nitrat 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 vi hình thái giữa mẫu gỗ tràm trước khi nung và than tràm sau khi nung ở 700°C. Than tràm ở 700°C có diện tích bề mặt lớn, đạt 283,9

m²/g; ngược lại mẫu gỗ trầm có diện tích bề mặt rất nhỏ, chỉ đạt 10,37 m²/g. Than trầm có độ xốp cao gấp 10 lần độ xốp của gỗ trầm.

Quá trình hấp phụ nitrat của than trầm đạt cực đại ở pH = 4. Trong khi đó, pH của nước thải biogas ban đầu là 8, có hiệu suất hấp phụ là 73,9 % không rơi vào giai đoạn 3. Điều này cho thấy có thể dùng than trầm để xử lý trực tiếp trên nước thải biogas mà không cần điều chỉnh pH, tuy nhiên để hiệu suất hấp phụ đạt cực đại có thể điều chỉnh về pH = 4. Đồng thời, để đạt hiệu suất hấp phụ cực đại cần sử dụng khối lượng than trầm bằng 1 g và thời gian phản ứng 15 phút. Nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt cho thấy quá trình hấp phụ nitrat trên bề mặt than trầm tuân theo mô hình Langmuir, với hệ số tương quan $R^2 = 0,99$, dung lượng hấp phụ cực đại đạt 15,5 mg/g.

Than trầm có thể hấp phụ nitrat ở nồng độ cao 400 mg/L, giữ lại một lượng đạm cao. Có thể tận dụng lượng đạm này làm phân bón cho cây trồng thay thế phân bón hóa học.

Nghiên cứu này cho thấy rằng nguồn sinh khối trầm sẵn có tại địa phương có thể trở thành một nguồn vật liệu tốt để sản xuất than sinh học cho các ứng dụng nông nghiệp và môi trường trong tương lai.

4.2. Kiến nghị

Tiến hành các nghiên cứu tiếp theo để đánh giá khả năng đáp ứng của cây trồng đối với than trầm sau khi hấp phụ nitrat nhằm giúp tăng năng suất cây trồng và hạn chế 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

- [1] A. G. Good and P. H. Beatty, "Fertilizing nature: A tragedy of excess in the commons," *PLoS Biol.*, Vol. 9, No. 8, pp. 1-10, 2011.
- [2] M. Zhang, B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, and M. Inyang, "Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions," *Chem. Eng. J.*, Vol. 210, pp. 26-32, 2012.
- [3] W. H. O. Food, "Evaluation of certain food additives and contaminants," *World Health Organ. Tech. Rep. Ser.*, Vol. 909, 2002.
- [4] World Health Organization, "Nitrate and Nitrite in Drinking Water, background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality," *Backgr. Doc. Dev. WHO Guidel. Drink. Water Qual.*, p. 31, 2017.
- [5] K. Brindha, S. P. Renganayaki, and L. Elango, "Sources, toxicological effects and removal techniques of nitrates in groundwater: An overview," *Indian J. Environ. Prot.*, Vol. 37, No. 8, pp. 667-700, 2017.
- [6] R. B. Fidel, D. A. Laird, Spokas, and K. A., "Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent," *Sci. Rep.*, Vol. 8, No. 1, pp. 1-10, 2018.
- [7] L. D. Hafshejania, A. Hooshmanda, A. A. Naseria, A. S. Mohammadia, F. Abbasib, and B. C., "Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar," *Ecol. Eng.*, Vol. 95, pp. 101-111, 2016.

- [8] X. L. Nguyen *et al.*, “Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in the Mekong Delta, Vietnam,” *Bioresources*, Vol. 13, No. 4, pp. 41-72, 2018.
- [9] D. Kołodzyńska, R. Wnętrzak, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, W. Kwapin’ski, and Z. Hubicki, “Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal,” *Chem. Eng. J.*, Vol. 197, No. 7, pp. 295-305, 2012.
- [10] H. N. Tran, J. Y. Sheng and P. C. Huan, “Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar,” *Waste Manag. Res.*, Vol. 34, No. 2, pp. 129-138, 2016.
- [11] D. O. Nartey, and Z. Baowei, “Biochar preparation, characterization, and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 2014, pp. 1-12, 2014.
- [12] X. Ma *et al.*, “Study of Biochar Properties by Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDX),” *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, Vol. 47, No. 5, pp. 593-601, 2016.
- [13] S. Bakly, R. A. Al-Juboori, and L. Bowtell, “Macadamia Nutshell Biochar for Nitrate Removal: Effect of Biochar Preparation and Process Parameters,” *J. Carbon Res.*, Vol. 5, No. 3, p. 47, 2019.
- [14] P. Ganesan, R. Kamaraj, and S. Vasudevan, “Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution Pandian,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, Vol. JTICE-594, p. 7, 2013.
- [15] M. Turmuzi, Z. N. Tarigan, L. Nadapdap and F. Batubara, “Effect of pH and complementary ion concentration on nitrate removal using puroliteA400 Resin impregnated Cu in batch system,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, Vol. 309, No. 1, 2018.
- [16] E. Viglašová *et al.*, “Production, characterization and adsorption studies of bamboo-based biochar/montmorillonite composite for nitrate removal,” *Waste Manag.*, Vol. 79, No. 9, pp. 385-394, 2018.
- [17] H. Zhao, T. Li, X. Yao, Z. Yu, S. Zheng and P. Wang, “Effects of Environmental Conditions on the Adsorption of NH_4^+ -N by Rice-straw Biochar,” *DEStech Trans. Eng. Technol. Res.*, No. 1, pp. 904-914, 2017.
- [18] H. Zhao, T. Li, X. Yao, Z. Yu, S. Zheng and P. Wang, “Adsorption of nitrate onto biochar derived from agricultural residuals,” *Water Sci. Technol.*, Vol. 77, No. 2, pp. 548-554, 2018.
- [19] S. Dehestaniathar and A. Rezaee, “Adsorption of nitrate from aqueous solution using activated carbon-supported Fe0, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, and FeSO_4 Saeed,” *J Adv Env. Heal. Res.*, Vol. 2, No. 3, pp. 12-16, 2014.
- [20] N. S. Hailegnaw, F. Mercl, K. Pračke, J. Száková, and P. Tlustoš, “High temperature-produced biochar can be efficient in nitrate loss prevention and carbon sequestration,” *Geoderma*, Vol. 338, No. 9, pp. 48-55, 2019.
- [21] A. Azaria, A. H. Mahvi, S. Naseri, and M. S. Roshanak Rezaei Kalantary, “Nitrate Removal From Aqueous Solution By Using Modified Clinoptilolite Zeolite,” *Arch Hyg Sci J. Homepage*, Vol. 33, No. 11, pp. 184-92, 2014.

- [22] D. Wan, H. Liu, R. Liu, J. Qu, S. Li, and J. Zhang, "Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg-Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio," *Chem. Eng. J.*, Vol. 195-196, pp. 241-247, 2012.

SUMMARY

STUDY ON ADSORPTION OF NITRATE ION FROM BIOGAS EFFLUENT BY MELALEUCA BIOCHAR

**Pham Ngoc Thoa, Tang Le Hoai Ngan, Do Thi My Phuong,
Nguyen Xuan Loc, Le Thi Thanh Truc, Huynh Thi Hong Xuyen,
Nguyen Ngoc Han, Nguyen Huu Chiem**

College of Environment & Natural Resources, Can Tho University

Received on 10/12/2020, accepted for publication on 19/02/2021

Contamination of water resources by nitrate has become an important problem in recent decades. Although nitrate is not toxic, it can be converted into nitrite and cause serious harm to human health. One of the most effective methods of nitrate removal is the use of adsorbents. The objective of this study was to evaluate the nitrate adsorption efficiency from biogas solution by using melaleuca biochar that was pyrolysed at 700°C. Physical and chemical characteristics of melaleuca biochar were determined using a variety of methods including scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) test. Nitrate concentration was measured using a UV spectrophotometer with a wavelength of 660 nm. The results showed that the optimum conditions for the effective adsorption of nitrate ion onto melaleuca 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 nitrate adsorption capacity of melaleuca biochar was 15.5 mg g⁻¹.

Keywords: Adsorption; biochar; biogas; melaleuca; nitrate.