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

Phạm Ngọc Thoa[1*], Tăng Lê Hoài Ngân[1],
Đặng Thị Minh Thùy[1], Nguyễn Đạt Phương[1],
Đỗ Thị Mỹ Phượng[1], Nguyễn Xuân Lộc[1], Nguyễn Hữu Chiếm[1]

## TÓM TẮT

Mục tiêu của nghiên cứu này là loại bỏ ion amoni khỏi dung dịch bằng cách sử dụng than sinh học tràm (than tràm). Một số tính chất vật lý của than tràm được xác định bằng cách chụp ảnh SEM và đo diện tích bề mặt (BET). Ảnh hưởng của các yếu tố như pH dung dịch, liều lượng chất hấp phụ, thời gian tiếp xúc và nồng độ amoni ban đầu đến sự hấp phụ amoni của than tràm đã được nghiên cứu. Số liệu thực nghiệm phù hợp với hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich. Đường đẳng nhiệt Langmuir có sự tương ứng tốt hơn so với đường đẳng nhiệt Freundlich. Kết quả nghiên cứu cho thấy các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ ion amoni đạt hiệu quả là pH 7, thời gian tiếp xúc 120 phút với liều lượng chất hấp phụ là 1 g/L. Khả năng hấp phụ amoni tối đa của than sinh học tràm là 3,24 mg/g.

**Từ khóa:** *Amoni, hấp phụ, than sinh học, tràm.*

## 1. GIỚI THIỆU

Sự tích tụ của ion amoni trong nước tự nhiên, đặc biệt là ở những vùng nước bị ô nhiễm bởi nước thải đô thị và công nghiệp hoặc dòng chảy mang theo lượng lớn phân bón từ các khu vực sản xuất nông nghiệp đã gây ra hiện tượng phú dưỡng [1]. Hiện tượng phú dưỡng dẫn đến sự tích tụ quá mức của các chất hữu cơ đang phân hủy, làm giảm nồng độ oxy trong nước sâu kèm theo các vấn đề về mùi và vị của nước, cũng như nhiều vấn đề khác đã làm suy giảm chất lượng nguồn nước. [2]. Hiện nay, nhiều phương pháp đã được áp dụng nhằm loại bỏ lượng amoni 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 [3]. 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 trên bề mặt và các thành phần khoáng giúp cho nó có thể loại bỏ các chất ô nhiễm khỏi dung dịch nước [4]. Sự hấp phụ amoni đã được nghiên cứu thông qua quá trình xử lý nước bằng các chất hấp phụ khác nhau ở một số nghiên cứu trước đây như than gỗ sồi, than bã ngô ở $400^0$C-$500^0$C có thể hấp phụ amoni với một lượng từ 0,7–0,8 mg N/1g than [5]; than rơm nung ở $500^0$C-$600^0$C có khả năng hấp phụ amoni từ 43%-69,5% tương ứng với một lượng từ 2,9-4,5 mg N/1g than [6]; hạt zeolit có thể hấp phụ amoni lên tới 98,46% trong dung dịch amoni có nồng độ 20 mg/L [1]. Bên cạnh đó, nhiều nghiên cứu cũng đã cho thấy khả năng tái sử dụng than sinh học sau khi hấp phụ amoni, có thể dùng làm phân bón cho cây trồng thay thế phân bón hóa học vì các chất dinh dưỡng có trong than sinh học có thể được giải phóng vào đất giúp cho sự phát triển của cây trồng [7], [8]. Ở nghiên cứu này, cây tràm được chọn để sản xuất than sinh học vì đây là loại nguyên vật liệu có sẵn với sản lượng lớn ở đồng bằng sông Cửu Long và rất dễ tìm. Qui trình sản xuất than tràm và tính chất vật lý hóa học của than ở các nhiệt độ nung khác nhau đã được trình bày ở nghiên cứu trước, kết quả nghiên cứu cho thấy than tràm ở $700^0$C có tính chất vật lý hóa học tốt nhất [9]. Vì vậy, than tràm $700^0$C được sử dụng làm nguyên liệu cho nghiên cứu này. Mục tiêu của nghiên cứu nhằm xác định khả năng hấp phụ amoni của than tràm dưới tác động của các nhân tố như pH dung dịch, thời gian hấp phụ, khối lượng than và nồng độ dung dịch amoni ban đầu.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Vật liệu nghiên cứu

#### *2.1.1. Than sinh học tràm (than tràm)*

Cây tràm được dùng để tạo than sinh học thuộc giống tràm ta (*Melalueca cajuputi* PoWell). Cây tràm sau khi thu về được xử lý sạch, loại bỏ cành, lá và vỏ

[1] Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ
Email: ngocthoacdbt2013@gmail.com

chỉ giữ lại phần thân. Sau đó, thân tràm được cắt thành từng mảnh có kích thước 1 mm và đem sấy qua đêm ở nhiệt độ 105$^0$C. Lò nung VMF 165 (Yamada Denki, Adachi, Tokyo, Nhật Bản) đã được sử dụng để nung than sinh học tràm trong phòng thí nghiệm. Sau khi đưa sinh khối tươi vào lò nung, khí nitơ được bơm vào lò với lưu lượng 3 L/phút trong 30 phút để loại bỏ không khí từ bên trong lò. Nhiệt độ lò nung được tăng từ nhiệt độ phòng lên 700$^0$C với tốc độ gia nhiệt 10$^0$C/phút và được giữ trong 2 giờ. Than tràm được nghiền thành bột, qua rây có đường kính 0,5 mm sau đó được bảo quản ở độ ẩm tương đối dưới 25% trong bình hút ẩm (SD-3 unit 1-5489-11, AS ONE Ltd., Osaka, Nhật Bản) cho đến khi chúng được sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

*2.1.2. Hóa chất*

Sử dụng dung dịch amoni chuẩn có nồng độ 1000 mg/L (xuất xứ Merk, Đức), có độ tinh khiết 99,9%. Từ dung dịch amoni chuẩn có nồng độ 1000 mg/L ban đầu, tiến hành pha loãng dung dịch với nước cất để thu được dung dịch amoni có nồng độ như sau: 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, dùng trong các thí nghiệm.

Sử dụng NaOH và HCl (xuất xứ Merk, Đức) dùng thay đổi pH dung dịch.

**2.2. Phương pháp nghiên cứu**

*2.2.1. Xác định hình thái, cấu trúc và diện tích bề mặt than tràm*

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

*2.2.2. Xác định $pH_{pzc}$ của than tràm*

Phương pháp xác định $pH_{pzc}$ của than tràm: chuẩn bị dung dịch NaCl 0,1 M, điều chỉnh pH ban đầu ($pH_i$) của dung dịch từ 2 đến 11 bằng cách sử dụng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M. Cân 0,05 g than tràm cho vào ống ly tâm 50 mL, cho thêm vào 50 mL dung dịch NaCl 0,1 M sau khi đã điều chỉnh pH. Hỗn hợp được lắc trên máy lắc trong 24 giờ với tốc độ 220 vòng/phút. Sau đó, lọc dung dịch bằng giấy lọc để tách và loại bỏ than, đo pH sau ($pH_f$). Tính giá trị ΔpH (ΔpH = $pH_f - pH_i$), điểm giao nhau của đường cong (ΔpH) và $pH_i$ là $pH_{pzc}$ của than tràm ở 700$^0$C [10].

*2.2.3. Khả năng hấp phụ amoni của than tràm*

Các nhân tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ amoni của than tràm như pH dung dịch, khối lượng than, thời gian hấp phụ và nồng độ amoni 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 amoni:* Chuẩn bị dung dịch amoni có nồng độ 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 [10]. Sau đó, cho vào mỗi ống 0,5 g than tràm 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 amoni bằng máy so màu quang phổ UV HITACHI-U2900.

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

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

Hiệu suất hấp phụ của than tràm:

$H = \frac{(C_0 - C_e)100\%}{C_0}$ (2)

Trong đó: m (g) khối lượng than; $C_0$ (mg/L) nồng độ $NH_4^+$ trước khi hấp phụ; $C_e$ (mg/L) nồng độ $NH_4^+$ sau khi hấp phụ; $q_e$ (mg/g) dung lượng $NH_4^+$ 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 tràm đến khả năng hấp phụ amoni:* Chuẩn bị dung dịch amoni có nồng độ là 50 mg/L, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 7 (kết quả từ thí nghiệm pH). Cân than tràm với khối lượng lần lượt 0,05 g; 0,25 g; 0,5 g; 1 g; 1,5 g rồi cho vào các ống ly tâm có thể tích 50 mL, sau đó tiếp tục cho vào 50 mL dung dịch amoni 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 amoni bằng máy so màu quang phổ UV HITACHI-U2900. Lượng amoni 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 amoni:* Chuẩn bị dung dịch amoni có nồng độ là 50 mg/L, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 7. Cân 1 gam than tràm (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 amoni. 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 [10]. 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 amoni bằng máy so màu quang phổ UV HITACHI-U2900. Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam 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 amoni:* Chuẩn bị dung dịch amoni, dùng dung dịch NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M để chuẩn pH dung dịch về pH 7. Cân 1 gam than tràm cho vào ống ly tâm chứa 50 mL dung dịch amoni 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 IKALABORTECHNIK với tốc độ lắc 220 vòng/phút trong thời gian 15 phút [10]. 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 amoni bằng máy so màu quang phổ UV HITACHI-U2900. Lượng amoni hấp phụ trên 1 gam 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 [11]. 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: hằng số cân bằng hấp phụ.

### 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. Số liệu 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 VÀ THẢO LUẬN

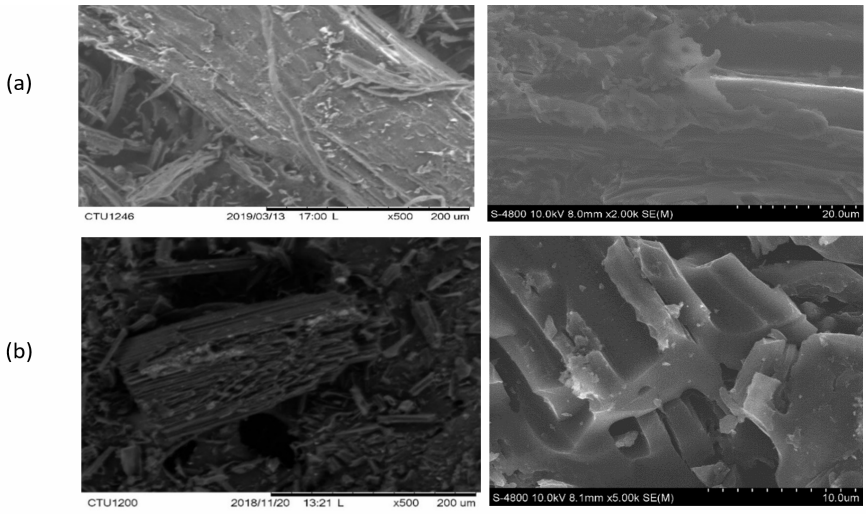
### 3.1. Tính chất hóa lý của than tràm

Tính chất vật lý hóa học của than tràm 700$^0$C đã được xác định và trình bày ở nghiên cứu trước đây. Than tràm có hàm lượng C rất cao chiếm 85%, ngoài ra trong than còn chứa hàm lượng N (<0,5%); O (<1,5%); H (30%) và một lượng lớn các nguyên tố khoáng 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) (g/kg$_{db}$). Than tràm được sản xuất từ quá trình nhiệt phân chậm và nung ở nhiệt độ cao (700$^0$C) nên có tính kiềm với pH=8,67, ngược lại khả năng trao đổi cation thấp với CEC=15,12 (cmol/kg). Độ ẩm của than là 4,98 (wt %$_{db}$) và EC là 146,3 (µS) [9].

#### *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 cấu trúc tích hợp, không bị xáo trộn và không có lỗ rỗng trong khi đó than tràm ở 700$^0$C có nhiều lỗ và vết nứt trên bề mặt. Bề mặt than sinh học có cấu trúc giống như tổ ong là do vết tích của các cấu trúc hình ống ban đầu có nguồn gốc từ tế bào thực vật.

Những lỗ xốp 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 [12], [13].




**Hình 1. Hình SEM của gỗ tràm trước khi nung (a); than tràm ở 700$^0$C (b)**

*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 1.

**Bảng 1. Độ xốp và diện tích bề mặt của gỗ tràm trước khi nung và than tràm 700$^0$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 | 1,6635 | 0,013 | 10,367 |
| Than tràm 700$^0$C | 1,2298 | 0,141 | 283,936 |

Kết quả từ bảng 1 cho thấy kích thước lỗ trung bình cả 2 mẫu gỗ tràm và than tràm 700$^0$C đều chứa các lỗ micro vì kích thước lỗ của chúng nhỏ hơn 2 nm (theo tiêu chuẩn phân loại của IUPAC). 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. 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 [12].

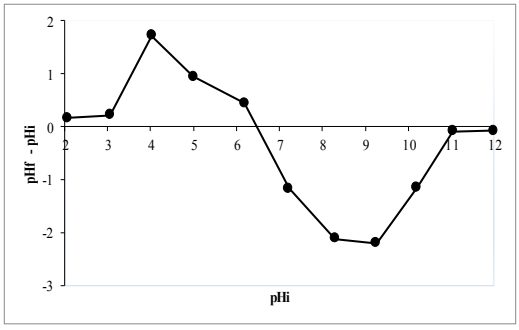
Than tràm ở 700$^0$C có diện tích bề mặt (BET) cao gấp 28 lần so với gỗ tràm và có độ xốp cao hơn gấp 10 lần. Sự khác biệt lớn này là do sau khi nung than tràm có cấu trúc rỗng xốp với nhiều mao quản nhỏ đã được trình bày ở hình 1, vì thế đã làm tăng diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ xốp.

So sánh với một số loại than sinh học ở cùng nhiệt độ nung là 700$^0$C nhận thấy than tràm có BET cao hơn BET của các loại than có nguồn gốc từ phụ phẩm nông nghiệp, phân gia súc từ 1,5 đến 14 lần [14]. Khả năng hấp phụ sẽ tăng theo diện tích bề mặt nên có thể dự đoán được than tràm sẽ trở thành vật liệu hấp phụ tiềm năng và khả năng hấp phụ amoni của than tràm sẽ được trình bày trong thí nghiệm tiếp theo.

### 3.2. Khả năng hấp phụ amoni của than tràm

*3.2.1. $pH_{pzc}$ của than tràm*

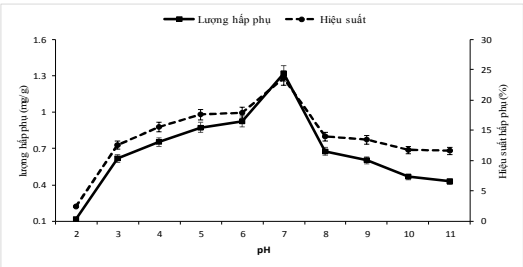
Hình 2 cho thấy giá trị $pH_{pzc}$ của than tràm là 6,5. $pH_{pzc}$ là pH tại điểm có điện tích bằng không đối với bề mặt than. Xác định $pH_{pzc}$ của than có ý nghĩa quan trọng đối với quá trình hấp phụ vì khi pH của dung dịch nhỏ hơn $pH_{pzc}$ thì than sinh học sẽ hấp phụ tốt các ion âm như $NO_3^-$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$…., ngược lại khi pH của dung dịch lớn hơn $pH_{pzc}$ sẽ hấp phụ tốt đối với các ion dương như $NH_4^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ca^{2+}$….[10].




**Hình 2. $pH_{pzc}$ của than tràm**

*3.2.2. Ảnh hưởng của pH dung dịch*

Trong khoảng pH từ 2-5, lượng amoni hấp phụ được rất thấp và tăng nhẹ khi pH dung dịch tăng, khi pH ≥ 5 khả năng hấp phụ amoni tăng mạnh và đạt cao nhất với 1,31 mg/g ở pH = 7, hiệu suất hấp phụ đạt 23,6%. Khi pH > 7 lượng amoni hấp phụ giảm dần và chỉ còn 0,427 mg/g với hiệu suất hấp phụ là 11,6% ở pH =11 (Hình 3). Điều này có thể giải thích là do khi pH > $pH_{pzc}$ ($pH_{pzc}$ của than tràm là 6,5) bề mặt than tích điện tích âm và hấp phụ tốt ion $NH_4^+$ nên tại pH = 7 hiệu suất hấp phụ amoni đạt cao nhất. Mặt khác, pH là một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến đặc tính bề mặt của chất hấp phụ và trạng thái ion của nhóm chức bề mặt cho nên pH chi phối quá trình hấp phụ amoni trong nước [15].

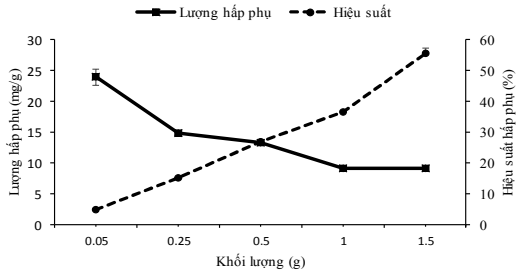



**Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni**

Trong dung dịch amoni chủ yếu tồn tại ở hai dạng ion $NH_4^+$ hoặc $NH_3$. Trong môi trường axit, hầu hết amoni tồn tại ở dạng ion $NH_4^+$ và quá trình hấp phụ tuân theo cơ chế trao đổi ion [16]. Khi pH < 5 trong dung dịch tồn tại nhiều ion $H^+$, nên đã dẫn đến sự cạnh tranh giữa ion $NH_4^+$ và ion $H^+$ gây cản trở quá trình hấp phụ $NH_4^+$. Khi pH dung dịch tăng, ion $H^+$ giảm dần làm giảm sự cạnh tranh giữa các ion dương nên lượng amoni hấp phụ tăng lên. Đồng thời ở pH cao bề mặt than sẽ mang điện tích âm và tăng khả năng liên kết với ion $NH_4^+$. Tuy nhiên, khi pH ≥ 10, amoni trong nước chủ yếu tồn tại ở dạng $NH_3.H_2O$ dẫn đến lượng amoni hấp phụ giảm do ion $NH_4^+$ đã chuyển thành $NH_3$ và bay hơi [15]. Kết quả nghiên cứu này hoàn toàn phù hợp với nghiên cứu của Halim *et al.* (2013); Manikam *et al.* (2019) [17], [18]. Từ kết quả thí nghiệm cho thấy pH dung dịch là nhân tố có ảnh hưởng lớn đến khả năng hấp phụ amoni của than tràm.

*3.2.3. Ảnh hưởng của khối lượng than*

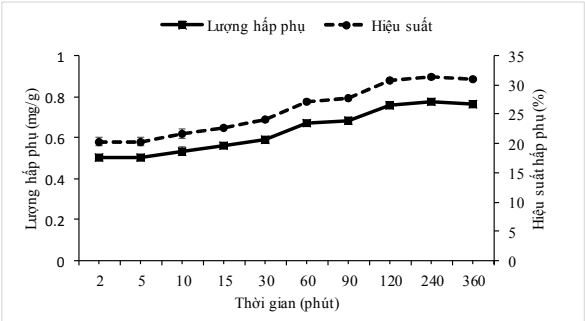
Bên cạnh nhân tố pH, lượng than sử dụng cũng là một trong những yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả hấp phụ. Hiệu suất hấp phụ amoni tăng từ 4,83% lên 55,4% khi tăng khối lượng than từ 0,05 gam lên 1,5 gam (Hình 4). Hiệu suất hấp phụ đạt cao nhất ở nghiệm thức 1,5 gam than với 55,4%. Ngược lại, lượng amoni hấp phụ trên 1 gam than có xu hướng giảm khi tăng khối lượng than (Hình 4). Ở nghiệm thức 0,05 gam lượng amoni được hấp phụ đạt cao nhất với 23,86 mg/g và lượng amoni được hấp phụ với mức thấp nhất là ở nghiệm thức 1,5 gam với 9,12 mg/g (khác biệt không ý nghĩa thống kê với nghiệm thức 1 gam).




**Hình 4. Ảnh hưởng của khối lượng than đến khả năng hấp phụ amoni**

Hình 4 cho thấy hiệu suất hấp phụ tỉ lệ thuận với khối lượng than. Điều này có thể giải thích là do khi tăng khối lượng than dẫn đến việc tạo ra nhiều điểm hấp phụ $NH_4^+$ trên bề mặt than sinh học kết quả làm tăng khả năng hấp phụ $NH_4^+$. Ngược lại, khi lượng than tăng lên quá nhiều sẽ thúc đẩy sự cạnh tranh hấp phụ amoni trên bề mặt than, dẫn đến lượng amoni hấp phụ trên một đơn vị giảm. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy ở nghiên cứu của Liang *et al.* (2016) [15]. Xu hướng này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đây của Nwabanne, Igbokwe (2012) [19]. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy ở nghiên cứu của Divband *et al.* (2016) [10].

*3.2.4. Ảnh hưởng của thời gian*



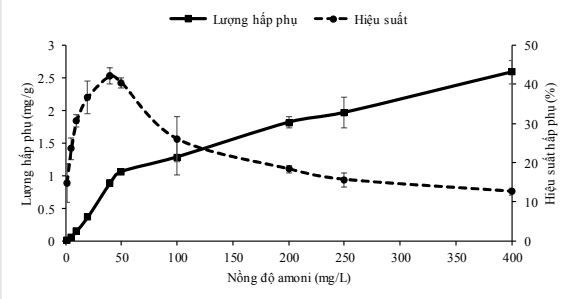

**Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ amoni**

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 thời gian. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ amoni của than tràm được trình bày ở hình 5.

Lượng amoni hấp phụ và hiệu suất hấp phụ đều tăng khi tăng thời gian hấp phụ. Trong giai đoạn từ 2-5 phút đầu tiên lượng amoni ổn định (0,5 mg/g) và có xu hướng tăng nhanh trong giai đoạn từ 10 đến 120 phút (0,53 - 0,76 mg/g) hiệu suất hấp phụ cũng tăng từ 21,6% đến 30,7%. Sau 120 phút, quá trình hấp phụ tăng chậm và đạt trạng thái cân bằng ở 120 phút. Giai đoạn từ 120 phút về sau, lượng amoni hấp phụ và hiệu suất hấp phụ có sự dao động nhẹ ($p>0,05$). 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 amoni 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. Kết quả tương tự đã được báo cáo bởi Marañón *et al.* (2006) [16], Manikam *et al.* (2019) [18] và Murkani *et al.* (2015) [20]. Qua kết quả nghiên cứu có thể thấy rằng than sinh học tràm hấp phụ amoni tốt nhất ở thời gian 120 phút với hiệu suất hấp phụ là 30,7%.

*3.2.5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch*

Ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu đến hiệu quả hấp phụ amoni của than tràm được thể hiện ở hình 6. Lượng amoni hấp phụ tỉ lệ thuận với nồng độ dung dịch. Khi tăng nồng độ dung dịch từ 1 - 400 mg/L lượng amoni hấp phụ trên 1 g than cũng tăng liên tục từ 0,008 – 2,59 mg/g và vẫn chưa đạt trạng thái cân bằng. Trong khi đó, hiệu suất hấp phụ tăng dần trong khoảng nồng độ từ 1 – 40 mg/L nhưng sau đó nồng độ dung dịch càng tăng thì hiệu suất hấp phụ càng giảm. Điều này có thể giải thích là do khi nồng độ amoni tăng lên đã làm tăng khả năng tiếp xúc giữa các ion $NH_4^+$ tự do trong dung dịch và các điểm hoạt động trên bề mặt than tràm dẫn đến lượng amoni hấp phụ tăng. Tuy nhiên, khi nồng độ amoni từ 40 mg/L trở lên, lượng ion nhiều nên dẫn đến sự cạnh tranh giữa các ion trên bề mặt than dẫn đến hiệu suất hấp phụ giảm. Kết quả tương tự cũng được tìm thấy ở nghiên cứu của Khalil *et al.* (2018) [6], Divband *et al.* (2016) [10], Marañón *et al.* (2006) [16], Manikam *et al.* (2019) [18].

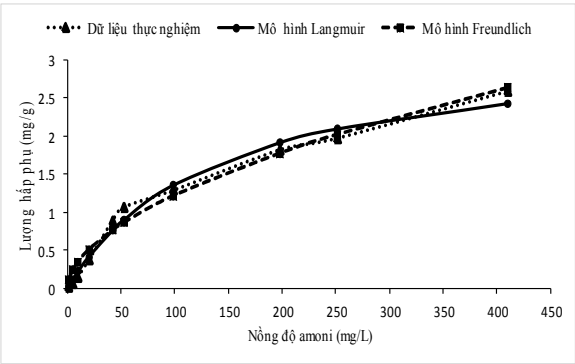



**Hình 6. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch đến khả năng hấp phụ amoni**

Cả hai mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ amoni của than tràm (Hình 7). Các thông số của mô hình Langmuir và Freundlich được trình bày ở bảng 2.

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

| Langmuir | | | Freundlich | | |
|---|---|---|---|---|---|
| b (mg/g) | qmax | $R^2$ | Kf (L mg/g) | n | $R^2$ |
| 0,0073 | 3,24 | 0,9837 | 0,10041 | 1,841 | 0,977 |




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

Kết quả từ bảng 2 cho thấy hệ số tương quan đạt được từ mô hình Langmuir là $R^2 = 0,9837$ lớn hơn hệ số tương quan từ mô hình Freundlich ($R^2$=0,977), điều này cho thấy rằng mô hình Langmuir phù hợp với dữ liệu hấp phụ amoni của than tràm. Dung lượng hấp phụ cực đại theo Langmuir là 3,24 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 [21], [11], [22]. Kết quả này phù hợp với một số nghiên cứu trước đây của Halim *et al.* (2013) [17], Niu *et al.* (2012) [21].

Dung lượng hấp phụ cực đại của than tràm là 3,24 mg/g, kết quả này tương đối cao khi so sánh với một số loại than khác như than sinh học từ gỗ tạp ở $300^0$C hấp phụ được 2,8 mg/g $NH_4^+$ [23], than sinh học từ vỏ trấu hấp phụ 2,9 mg/g $NH_4^+$ [6] và than sinh học từ bã ngô ở 600°C hấp phụ được 0,8 mg $NH_4^+$ trên mỗi gam than sinh học [5]. Từ kết quả này nhận thấy rằng than tràm có khả năng hấp phụ tốt đối với amoni.

## 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 4.1. Kết luận

Có sự khác biệt rõ rệt về mặt hình thái giữa mẫu gỗ tràm trước khi nung và than tràm sau khi nung ở $700^0$C. Than tràm ở $700^0$C có diện tích bề mặt là 283,936 $m^2$/g, mẫu gỗ tràm có diện tích bề mặt rất nhỏ 10,367 $m^2$/g. Than tràm có độ xốp cao gấp 10 lần độ xốp của gỗ tràm.

Than tràm có $pH_{pzc}$ = 6,5, quá trình hấp phụ amoni của than tràm diễn ra tốt ở pH = 7 với khối lượng than bằng 1 g, sau 120 phút quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ chứng tỏ quá trình hấp phụ amoni trên bề mặt than tràm tuân theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt khá cao 3,24 mg/g.

### 4.2. Kiến nghị

Tiếp tục tiến hành thí nghiệm trên nước thải biogas và hướng ứng dụng than tràm sau khi hấp phụ amoni làm phân bón cho cây trồng.

## 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. Huo, H., H. Lin, Y. Dong, H. Cheng, H. Wang and L. Cao, 2012. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite, J. Hazard. Mater., vol. 229–230, pp. 292–297.

2. Chislock, M. F., 1969. Eutrophication-Causes and Effects. J. Am. Water Works Assoc., vol. 61, no. 6, pp. 272–275.

3. Mizuta, K., T. Matsumoto, Y. Hatate, K. Nishihara and T. Nakanishi, 2004. Removal of nitrate-nitrogen from drinking water using bamboo powder charcoal, Bioresour. Technol., vol. 95, no. 3, pp. 255–257.

4. Amri, N., R. Zakaria, M. Zailani and A. Bakar, 2009. Adsorption of Phenol Using Activated Carbon Adsorbent from Waste Tyres, Pertanika J. Sci. Technol., vol. 17, no. March 2008, pp. 371–379.

5. Fidel, R., B. Laird, D. A. and K. A. Spokas, 2018. Sorption of ammonium and nitrate to biochars is electrostatic and pH-dependent. *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–10.

6. Khalil, A., N. Sergeevich and V. Borisova, 2018. Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption. Adsorpt. Sci. Technol., vol. 36, no. 5–6, pp. 1294–1309.

7. Shin, J. D., E. Choi, E. S. Jang, S. G. Hong, S. R. Lee and B. Ravindran, 2018. Adsorption characteristics of ammonium nitrogen and plant responses to biochar pellet. Sustain., vol. 10, no. 5, pp. 1–11.

8. Yu, C. H., S. L. Wang, P. Tongsiri, M. P. Cheng and H. Y. Lai, 2018. Effects of poultry-litter biochar on soil properties and growth of water spinach (Ipomoea aquatica Forsk.). Sustain., vol. 10, no. 7.

9. Nguyen, X. L, P. M. T. Do, C. H. Nguyen, R. Kose, T. Okayama, T. N. Pham, P. D. Nguyen and T. Miyanishi, 2018. Properties of Biochars Prepared from Local Biomass in Mekong delta Viet Nam. BioResources 13(4), "Biochar properties," bioresources, vol. 13, no. 4, pp. 41–72.

10. Divband Hafshejani, L., A. Hooshmand, A. A. Naseri, A. S. Mohammadi, F. Abbasi and A. Bhatnagar, 2016. Removal of nitrate from aqueous solution by modified sugarcane bagasse biochar. Ecol. Eng., vol. 95, pp. 101–111.

11. Tran, H. N., S. J. You and H. P. Chao, 2016. 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.

12. Nartey, O. D. and B. Zhao, 2014. Biochar preparation, characterization and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: An overview, Adv. Mater. Sci. Eng., vol. 2014.

13. Ma, X., B. Zhou, A. Budai, A. Jeng, X. Hao, D. Wei, Y. Zhang and D. Rasse, 2016. 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.

14. Wang, Y., Y. Hu, X. Zhao, S. Wang and G. Xing, 2013. Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times. Energy and Fuels, vol. 27, no. 10, pp. 5890–5899.

15. Liang, P., H. Yu, J. Huang, Y. Zhang and H. Cao, 2016. The Review on Adsorption and Removing Ammonia Nitrogen with Biochar on its Mechanism. MATEC Web Conf., vol. 67, pp. 1–11.

16. Marañón, E., M. Ulmanu, Y. Fernández, I. Anger and L. Castrillón, 2006. Removal of ammonium from aqueous solutions with volcanic tuff. J. Hazard. Mater., vol. 137, no. 3, pp. 1402–1409.

17. Halim, A. A., M. T. Latif and A. Ithnin, 2013. Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon. World Appl. Sci. J., vol. 24, no. 1, pp. 1–6.

18. Manikam, M. K., A. A. Halim, M. M. Hanafiah and R. R. Krishnamoorthy, 2019. Removal of ammonia nitrogen, nitrate, phosphorus and cod from sewage wastewater using palm oil boiler ash composite adsorbent. Desalin. Water Treat., vol. 149, no. 2019, pp. 23–30.

19. Nwabanne, J. T. and P. K. Igbokwe, 2012. Comparative study of lead (II) removal from aqueous solution using different adsorbents. IInternational J. Eng. Res. Appl., vol. 2, no. 4, pp. 1830–1838.

20. Murkani, M., M. Nasrollahi, M. Ravanbakhsh, P. Bahrami and N. Jaafarzadeh, 2015. Evaluation of natural zeolite clinoptilolite efficiency for the removal of ammonium and nitrate from aquatic solutions. Environ. Heal. Eng. Manag. J., vol. 2, no. 1, pp. 17–22.

21. Niu, Y., Y. Zhao, B. Xi, X. Hu, X. Xia, L. Wang, D. Lv and J. Lu, 2012. Removal of ammonium from aqueous solutions using synthetic zeolite obtained from coal fly-ash. Fresenius Environ. Bull., vol. 21, no. 7, pp. 1732–1739.

22. Kołodyńska, D., R. Wnetrzak, J. J. Leahy, M. H. B. Hayes, W. Kwapiński and Z. Hubicki, 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. Chem. Eng. J., vol. 197, no. July, pp. 295–305.

23.Gai, X., H. Wang, J. Liu, L. Zhai, S. Liu, T. Ren and H. Liu, 2014. Effects of feedstock and pyrolysis temperature on biochar adsorption of ammonium and nitrate. PLoS One, vol. 9, no. 12, pp. 1–19.

## STUDY ON ADSORPTION OF AMMONIUM ION FROM AQUEOUS SOLUTION BY MELALEUCA BIOCHAR

**Pham Ngoc Thoa, Tang Le Hoai Ngan, Dang Thi Minh Thuy, Nguyen Dat Phuong, Do Thi My Phuong, Nguyen Xuan Loc, Nguyen Huu Chiem**

**Summary**

The objective of this work was to investigate the removal of ammonium ion from aqueuos solution using melaleuca biochar. The physical properties of melaleuca biochar were analyzed by Scanning electron microscopy (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) test. The effects of various operational parameters such as solution pH, adsorbent dosage, contact time, and initial ammonium concentration were examined on ammonium adsorption by melaleuca biochar. The experimental datas were fitted to different adsorption isotherm models (Langmuir and Freundlich models). The Langmuir isotherms corresponded slightly better than Freundlich isotherm. The results demonstrated that the optimum conditions for the effective adsorption of ammonium ion onto melaleuca biochar were found to be pH 7, after 120 min of contact time and with an adsorbent dose of 1 g $L^{-1}$. The maximum adsorption capacity of melaleuca biochar for ammonium removal was found to be 3.24 mg $g^{-1}$.

**Keywords:** *Adsorption, ammonium, biochar, melaleuca.*

**Người phản biện: PGS.TS. Phạm Quang Hà**
**Ngày nhận bài:** 20/10/2020
**Ngày thông qua phản biện:** 23/11/2020
**Ngày duyệt đăng:** 30/11/2020