

Chương 1. TỔNG QUAN VỀ NGHIÊN CỨU

1.1. TỔNG QUAN VỀ CÂY BƯỞI

1.1.1. Vỏ bưởi

Cây bưởi (*Citrus maxima*) là quả thuộc họ cam, có màu xanh lục, múi dày, tép xốp, vị chua ngọt. Cây bưởi sinh sản hữu tính, không giống như các loài *citrus* khác, nó không tạo ra cây con. Trong nước, số lượng bưởi được trồng và thu hoạch khá lớn, vỏ bưởi (chủ yếu là lớp cùi trắng) chiếm 30% tổng khối lượng quả. Một số báo cáo cho biết vỏ bưởi có chứa hàm lượng naringin, pectin có thể tách chiết dùng chế biến các loại thực phẩm, dược phẩm,... (Thi, 2017). Chúng đem lại rất nhiều công dụng như nấu những món thanh mát cho mùa hè, khử mùi hôi cho không gian nhà bếp. Ngoài chiết xuất tinh dầu chúng cũng giúp xử lý những vấn đề về môi trường như xử lý chất thải rắn, dầu loang.



Hình 1.1 Cây bưởi da xanh

1.1.2. Phân bố và sinh thái

Loại cây này có xuất xứ từ vùng Indo-Malaysia và được trồng lâu đời ở các nước nằm ở khu vực phía Đông. Ở khắp các miền của nước ta thường trồng quanh nhà làm cây cho bóng mát. Theo Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn, diện tích trồng cây có múi ở các tỉnh phía Bắc là 121.000 ha, trong đó bưởi chiếm hơn 40%. Năm 1995, ghi

nhận GDP trên toàn cầu là 5,05 triệu tấn, chiếm 6,2% GDP cam quýt (Paudyal & Haq, 2008).

1.1.3. Công dụng

Bưởi được biết đến với vai trò giảm cân; tuy nhiên, bưởi thực sự không có công dụng đặc biệt nào hỗ trợ giảm cân ngoài việc là loại trái cây chứa các thành phần có lợi như chất xơ, vitamin và nước. Các chất trong bưởi như triterpenoids giúp ngăn ngừa ung thư, làm chậm di căn đến những nơi khác trên cơ thể. Các nghiên cứu trên quy mô phòng thí nghiệm đã tìm ra triterpenoid, limonoid nhắm vào các tế bào ung thư tuyến tiền liệt dựa trên hormone làm chậm quá trình tăng trưởng của tế bào. Lycopene, chất chống oxy hóa mạnh được tìm thấy trong cà chua, cũng có trong bưởi. Ăn những loại trái cây họ bưởi có thể giúp giảm thiểu nguy cơ mắc bệnh tiểu đường. Tuy nhiên, uống nước trái cây lại có tác động ngược, làm tăng nguy cơ mắc bệnh tiểu đường. Bưởi cũng có thể giúp hạ cholesterol trong máu (Canales, n.d.).

1.2. HÀM LƯỢNG NITRATE TRONG NƯỚC THẢI

Nồng độ nitrate đã được xác định giá trị cho phép trong nước được dùng và không dùng vào mục đích cấp nước sinh hoạt lần lượt là 30 và 50 mg/L. Khi nồng độ nitrate trong nước quá ngưỡng cho phép sẽ gây ra hiện tượng phú dưỡng. Một số độc tố sinh học của tảo sẽ ảnh hưởng đến sinh vật biển như cá, tôm và con người. Bốn loại ngộ độc sinh học dinoflagellate đã được công nhận: ngộ độc động vật có vỏ gây tê liệt (PSP), ngộ độc động vật có vỏ gây độc thần kinh (NSP), ngộ độc động vật có vỏ gây tiêu chảy (DSP) và ngộ độc venerupin. Các tình trạng ngộ độc sinh học khác là do tảo cát nở hoa gây ngộ độc động vật có vỏ, gây mất trí nhớ (ASP) và tảo xanh nở hoa gây ảnh hưởng đến da và đường hô hấp.

Người ta cũng chú ý đến việc hiện tượng phú dưỡng do con người gây ra với PSP, DSP. Vì đây là những tình trạng nhiễm độc sinh học phổ biến nhất từ tảo biển độc hại trên thế giới hiện nay. Cuối cùng, điều quan trọng là phải phát triển một hệ thống nghiên cứu, giám sát phù hợp, sử dụng tất cả các tiêu chuẩn cụ thể về các chất độc hại được phép và điều chế thuốc giải độc (Viviani, 1992). Trong những thập kỷ gần đây, lượng chất dinh dưỡng thải vào vùng nước của Phần Lan đã giảm rõ rệt. Điều này đạt được nhờ đầu tư đáng kể vào bảo vệ nguồn nước, chủ yếu nhằm cải thiện quá trình lọc nước

thải đô thị và công nghiệp. Chất dinh dưỡng tập trung phổ biến ở các sông và hồ nhỏ hơn (Räike et al., 2003).

1.3. TỔNG QUAN VỀ QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ

1.3.1. Khái niệm về hấp phụ

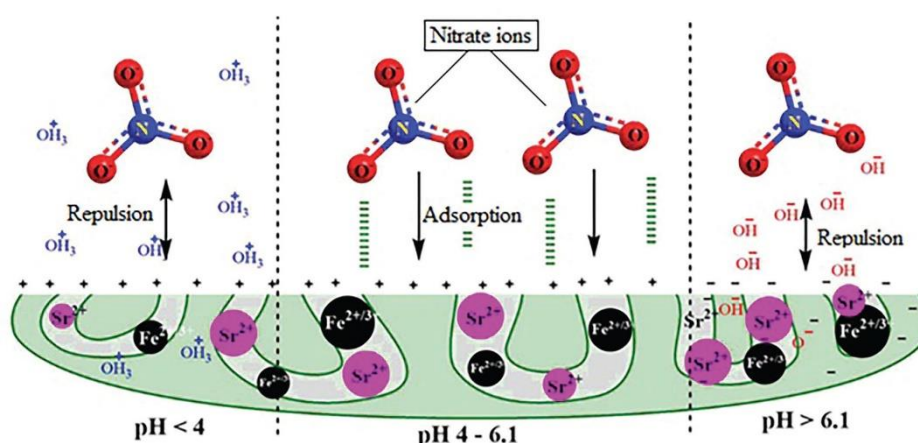
Hấp phụ xảy ra khi một chất khí hoặc chất lỏng hòa tan tích lũy trên bề mặt chất rắn (chất hấp phụ), tạo nên các phân tử hoặc nguyên tử (chất bị hấp phụ) (Lakherwal, 2014).

Quá trình hấp phụ được coi là hấp phụ vật lý nếu lực hút giữa vật chất rắn và những phân tử bị hấp phụ có tính chất vật lý, trong đó lực hút là lực Vander Waals và kết quả là quá trình hấp phụ có tính chất thuận nghịch.

Ngược lại, nếu lực hút của các hạt bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu rắn phát sinh từ liên kết hóa học thì quá trình hấp phụ gọi là hấp phụ hóa học. Liên kết trong trường hợp này rất mạnh và gây khó khăn để loại bỏ những hạt bị hấp phụ hóa học ra khỏi bề mặt rắn (El-Naas & Alhaija, 2011).

1.3.2. Cơ chế của quá trình hấp phụ

Trong một quá trình hấp phụ, những phân tử, nguyên tử hoặc ion trong chất khí hay chất lỏng khuếch tán lên bề mặt của chất rắn. Nơi chúng tiếp xúc với bề mặt chất rắn được giữ bởi các lực liên phân tử yếu (Seader et al., 2016).



Hình 1.2 Cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học

1.3.3. Ưu điểm

- Hiệu quả cao
- Cách thực hiện đơn giản, dễ vận hành

- Tối ưu giảm bớt chi phí (Foroutan & Esmaeili, 2015)

1.4. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

1.4.1. Trong nước

P. N. Thoa và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ nitrate trong nước thải biogas của vật liệu tràm nhiệt phân ở 700 °C. Từ kết quả nghiên cứu đã cho thấy quá trình hấp phụ nitrate thực hiện tốt nhất ở pH 4, khối lượng than 1 g và thời gian 15 phút. Dung lượng hấp phụ cao nhất của vật liệu tràm theo Langmuir là 15,5 mg/g (Thoa, Ngân, Phượng, Lộc, Lê Thị Thanh Trúc, et al., 2021).

Tác động của các yếu tố nghiên cứu đến khả năng hấp thụ nitrate của vật liệu sinh học làm từ trấu đã được N. D. Phuong và cộng sự thực hiện vào năm 2021. Vật liệu được nhiệt phân ở 700 °C, điểm điện tích không của than là 9,51. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng với khối lượng than 0,5 g, pH 4, thời gian 120 phút và nồng độ đầu 50 mg/L thì quá trình hấp phụ đạt hiệu suất tối ưu. Với hệ số tương quan $R^2 = 0,993$ (Langmuir) và $R^2 = 0,965$ (Freundlich) thì dữ liệu thực nghiệm phù hợp với phương trình Langmuir hơn, dung lượng hấp phụ tính toán được là 12,843 mg/g. Mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,964$) và bậc 2 ($R^2 = 0,963$) hoàn toàn phù hợp với việc hấp phụ nitrate từ vật liệu trấu (Phuong et al., 2021).

Năm 2021, N. D. Phuong và cộng sự cũng đã thử nghiệm quá trình hấp phụ nitrate trong nước thải sử dụng than sinh học từ lục bình. Từ đó, tác giả đưa ra kết luận dung lượng hấp phụ tối đa là 5,9597 mg/g ở pH 4, khối lượng than 1 g, thời gian 120 phút và nồng độ đầu là 50 mg/L. Quá trình hấp phụ nitrate từ lục bình phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir và cả hai mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2 (Phuong et al., 2021).

Hiện nay, trong và ngoài nước cũng có khá nhiều công trình nghiên cứu sử dụng vật liệu hấp phụ từ nguồn phế phẩm sinh học nhằm xử lý nước thải bị ô nhiễm. Nhưng ở nước ta có rất ít báo cáo về vật liệu hấp phụ từ vỏ bưởi. Vỏ bưởi là vật liệu thay thế thân thiện và an toàn với môi trường, không thêm vào nguồn nước chất hóa học nào. Đây là một tiềm năng đầy triển vọng đối với việc xử lý nguồn nước thải hiện nay (Thu, 2021).

1.4.2. Ngoài nước

A. *Hấp phụ nitrate trong dung dịch nước từ các nguyên liệu khác*

Banu và cộng sự đã loại bỏ các ion nitrate bằng cách sử dụng composite than sinh học hoạt tính chitosan-trấu đậu nành có tâm ion Zr^{4+} (Zr-CS-SAC) để xử lý các vấn đề môi trường do hiện tượng phú dưỡng. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ ion nitrate (90,09 mg/g) từ dung dịch có nồng độ 100 mg/L khi dùng 0,1 g chất hấp phụ trong thời gian 45 phút ở điều kiện thường và pH 7 (Banu et al., 2019).

Vào năm 2016 cũng có báo cáo về than sinh học được sản xuất từ rơm lúa mì bằng phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ thấp khoảng 450 °C, kích hoạt bằng axit clohydric (HCl) và được phủ một lớp sắt ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) với lượng khác nhau. Kết quả cho thấy hoạt hóa bằng HCl và phủ sắt có thể làm tăng đáng kể khả năng hấp phụ của than sinh học. Sự gia tăng sau khi xử lý HCl rất nhỏ ở tỷ lệ sắt và than sinh học cao. Tỷ lệ tối ưu giữa sắt và vật liệu (đối với than sinh học phủ sắt) là 0,70. Dung lượng hấp phụ tối đa là 2,47 và 16,58 mg/g. Các giá trị pH tối ưu để loại bỏ nitrate và phosphate lần lượt là 3 và 6. Tâm hoạt động của than sinh học biến tính (OMB) là $FeO(OH)$ vô định hình. Các thí nghiệm hấp phụ cho thấy OMB có thể được sử dụng để loại bỏ nitrate và phosphate khỏi nước (J. Li et al., 2016).

Một loại than sinh học được điều chế bằng cách nhiệt phân mùn cưa gỗ sồi có và không có sự góp mặt của $LaCl_3$ ở nhiệt độ 300 - 600 °C. Kết quả chỉ ra rằng sự tham gia của $LaCl_3$ trong quá trình nhiệt phân có thể nâng cao nhiệt độ mất khối lượng tối đa lên 10 °C so với mùn cưa gỗ sồi (CK) và có khả năng thúc đẩy sản lượng than sinh học. Nhìn chung, sự giải phóng NH_4^+ , NO_3^- và PO_4^{3-} từ than sinh học có liên quan đến nhiệt độ nhiệt phân và sự giải phóng này yếu đi rất nhiều với than sinh học La. Sự hấp phụ PO_4^{3-} cao nhất đạt được nhờ than sinh học được điều chế ở 500 °C. Theo kết quả đường đẳng nhiệt hấp phụ, khả năng hấp phụ tối đa của NH_4^+ , NO_3^- và PO_4^{3-} có thể tăng lên đáng kể gấp 1,9; 11,2 và 4,5 lần khi sử dụng than sinh học La (Z. Wang et al., 2015).

Để tăng cường khử các chất đạm như phosphate và nitrate trong nước thải bằng vật liệu hấp phụ, phương pháp ngâm tẩm đã được sử dụng để điều chế một loại than sinh học từ vỏ hạnh nhân biến tính (ASB) có các tỷ lệ nguyên tử (x) khác nhau của các hydroxide Mg/Al (ASB -x). Hiệu suất hấp phụ tối ưu đối với phosphate (47,5%) và nitrate (27,7%) đạt được khi $x = 3$ (ASB-3) (S. Li et al., 2021).

Trong báo cáo của Quang và cộng sự, than sinh học có nguồn gốc từ vỏ dừa hấu (WM) được nung tối ưu ở 500 °C trong 2 giờ, sau đó biến tính bằng các hạt nano oxide

zirconium (ZrO). Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ nitrate như pH, chất hấp phụ, liều lượng, thời gian tiếp xúc, nồng độ dung dịch ban đầu và nhiệt độ nhiệt phân. Khả năng hấp phụ tối đa từ mô hình đẳng nhiệt Langmuir là $15,196 \text{ mg.g}^{-1}$. Sau khi thử nghiệm với nước thải sinh hoạt thực tế, hiệu suất loại bỏ nitrate đạt được là 78 %, tương đương với khả năng hấp phụ $8,1 \text{ mg.g}^{-1}$ chất hấp phụ (Quang et al., 2022).

Than sinh học là vật liệu rắn thu được từ quá trình nhiệt phân và hữu ích cho việc giảm ô nhiễm và cải tạo đất. Than sinh học A và B được sản xuất từ vỏ voi ở nhiệt độ nhiệt phân tương ứng là 400 và 600 °C, để khử ion nitrate khỏi dung dịch nước. Các biến như pH, thời gian và nồng độ đầu đã được khảo sát. Hiệu suất của than sinh học A và B lần lượt là 41,40% và 32,25%. Hai loại than sinh học này sở hữu khả năng trao đổi ion tốt, khả năng giữ nước, tính ổn định và độ xốp cao. Dung lượng hấp phụ tối đa thu được từ mô hình Liu lần lượt là 140,7 và 237,5 mg/g đối với than sinh học A và B. Tóm lại, vật liệu được sản xuất từ vỏ voi đã loại bỏ ion nitrate khỏi dung dịch một cách hiệu quả và có thể được sử dụng để làm sạch nước (Adesemuyi et al., 2020).

Ngoài ra cũng có công trình nghiên cứu phát triển than sinh học bằng cách nhiệt phân chất thải gỗ thông ở các nhiệt độ khác nhau. Nhiệt độ nhiệt phân (300 - 600 °C) có tác động đến sản lượng than sinh học. Kết quả cho thấy than sinh học điều chế từ gỗ thông có hiệu suất tối đa ở pH = 2, với dung lượng hấp phụ cân bằng là 20,5 và 4,20 mg/g đối với phosphate và nitrate, nồng độ đầu là 60 mg/L trong vòng 360 phút. Than sinh học thể hiện sự ưu tiên đối với phosphate là do yếu tố ái lực cao. Các thí nghiệm động học cho thấy rằng khoảng 95% phosphate đã được loại bỏ trong vòng 45 phút, trong khi phải mất 240 phút để loại bỏ được 95% nitrate ra khỏi hỗn hợp. Do đó, than sinh học này loại bỏ phosphate tốt hơn với độ chọn lọc cao hơn so với nitrate (Vijayaraghavan & Balasubramanian, 2021).

Trong nghiên cứu của Alagha và cộng sự, vật liệu nanocomposite MgAl-LDH từ quả chà là được sử dụng để hấp phụ nitrate và phosphate trong dung dịch nước. Than sinh học MgAl-LDH có tính chọn lọc và ái lực hấp phụ đối với phosphate cao hơn so với nitrat. Khả năng hấp phụ tối đa của phosphate và nitrate theo mô hình Langmuir phi tuyến lần lượt là 177,97 và 28,06 mg/g. Hiệu suất hấp phụ cao là do sự kết hợp MgAl-LDH vào than sinh học. Các thử nghiệm tái sử dụng đã xác nhận rằng hỗn hợp than sinh học MgAl có thể được phục hồi dễ dàng và có triển vọng tái sử dụng sau một số chu kỳ

hấp phụ - giải hấp. Than sinh học LDH tiếp tục chứng minh khả năng loại bỏ phosphate và nitrate cao hơn khỏi nước thải thực tế (Alagha et al., 2020).

B. Hấp phụ nitrate trong dung dịch nước từ than sinh học vỏ bưởi

Than sinh học cũng được điều chế từ chất thải nông nghiệp và lâm nghiệp, chẳng hạn như mùn cưa, rơm, vỏ trái cây và chất thải khác. Vỏ bưởi có cấu trúc xơ xốp, chứa nhiều monosaccharide và disaccharide hòa tan (glucose, fructose, sucrose), polysaccharide không hòa tan (cellulose, hemicellulose, pectin) và các hợp chất chống oxy hóa (naringenin, naringin, lycopene), nên là nguồn nguyên liệu carbon đầy hứa hẹn để điều chế than sinh học và vật liệu tổng hợp (C. Wang et al., 2020).

Xử lý nhiệt phân trên than thủy nhiệt (hydrochar) làm tăng cấu trúc xốp, cải thiện sự không đồng đều bề mặt của vật liệu và cải thiện các tính chất hóa lý khác (Z. Liu et al., 2016). Sự thay đổi bề mặt cũng có thể đạt được bằng cách thêm vào các kim loại khác, đặc biệt là những nguyên tố đa hóa trị (Deng et al., 2019). Sắt thể hiện những ưu điểm như độ phong phú tự nhiên cao, khả năng khử lớn, do đó nó thường được chọn để biến tính than sinh học (Neeli & Ramsurn, 2018). Ba phương pháp tổng hợp phổ biến được áp dụng để điều chế vật liệu Fe-biochar, bao gồm tiền xử lý sinh khối bằng muối kim loại trước khi nhiệt phân, kết tủa hóa học các hạt kim loại trên than sinh học sau khi nhiệt phân và nhiệt phân sinh khối làm giàu nguyên tố sắt (Cao et al., 2020). Để kết hợp sắt vào than sinh học bằng các phương pháp xử lý thủy nhiệt-nhiệt phân liên tiếp là một công nghệ mới (Gao et al., 2018).

Chương 2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. NGUYÊN LIỆU

Vỏ bưởi được mua tại chợ bưởi Quang Hải (34 Lê Thị Hồng, Phường 7, Quận Gò Vấp, Thành phố Hồ Chí Minh). Vỏ bưởi sau khi mua về chỉ lấy phần cùi trắng đem đi cắt khúc 0,5-1 cm, rửa sạch rồi sấy khô ở 60 °C trong 24 giờ. Sau đó, vỏ bưởi khô được nghiền thành dạng bột rồi đem sàng qua rây Haver & Boecker Ohg để thu các hạt có kích thước hạt < 250 μm. Bột vỏ bưởi được cho vào hũ kín có gói hút ẩm để bảo quản ở nhiệt độ phòng. Độ ẩm của bột vỏ bưởi đo được là $6 \pm 1\%$.



Hình 2.1 Cùi trắng của vỏ bưởi



Hình 2.2 Bột vỏ bưởi



2.2. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ, HÓA CHẤT

2.2.1. Dụng cụ

- Cốc 100 mL
- Cốc 250 mL
- Ống đong 100 mL
- Bình định mức 50 mL
- Cuvet thủy tinh 10 mm
- Bình tia
- Erlen 250 mL
- Pipet 10 mL
- Bóp hút cao su
- Đầu lọc (Kích thước lỗ 45 μm)
- Bộ rây Haver & Boecker Ohg

2.2.2. Thiết bị

Bảng 2.1 Thiết bị thí nghiệm

STT	Tên thiết bị	Mã thiết bị	Xuất xứ	Hình ảnh
1	Hệ thống máy sắc ký ion Thermo Scientific	ICS -1100	Mỹ	
2	Máy đo pH	MI 150	Romani	

3 Máy đo độ ẩm MB 25 Mỹ



4 Tủ sấy Không có Việt Nam



5 Lò nung LE 6/11 Đức



6 Máy xay bột khô Không có Trung Quốc



8 Cân phân tích PR224/E Mỹ



9 Tủ âm lắc vòng
Jinghong IS - 316 000 Trung Quốc



2.2.3. Hóa chất

- Dung dịch kali nitrate KNO_3 : hoà tan 7,215 g KNO_3 ($\geq 99,5\%$, Trung Quốc) với một ít nước sau đó đổ vào bình định mức 1 lít, lắc đều cho tan hoàn toàn.

- Dung dịch natri hydroxide NaOH 0,1 M: cân 4,17 g NaOH ($\geq 96\%$, Trung Quốc) cho vào cốc hòa tan với nước cất rồi định mức lên 1 lít.

- Dung dịch acid hydrochloric HCl 0,1 M: rút 8,3 mL HCl đậm đặc (36-38%, Trung Quốc) thêm nước cất rồi đổ vào bình định mức 1000 mL.

- Dung dịch natri clorua NaCl 0,1 M: cân 5,88 g NaCl ($\geq 99,5\%$, Trung Quốc) hòa tan với một ít nước cất rồi định mức lên 1 lít.

- Dung dịch sắt (III) clorua FeCl_3 2M: cân 136,6 g FeCl_3 ($\geq 99\%$, Trung Quốc) thêm nước cất và cho vào bình định mức 250 mL.

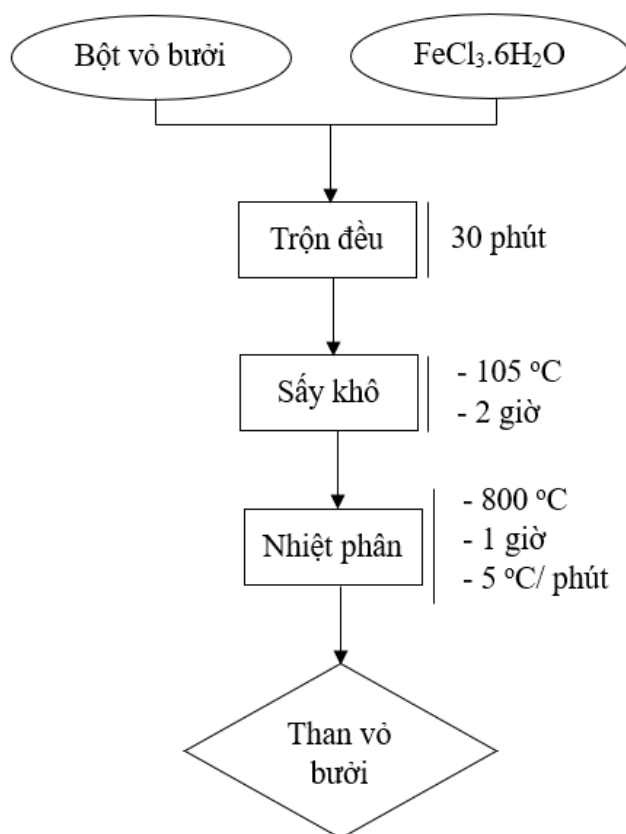
2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.3.1. Quy trình điều chế than sinh học từ vỏ bưởi

Thuyết minh quy trình:

Cho 10 g bột vỏ bưởi vào trộn đều với 80 mL dung dịch FeCl_3 2 M trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp được đặt trong tủ sấy khô ở $105\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ. Hỗn hợp sau khi sấy

khô được nhiệt phân trong môi trường khí nitơ ở 800 °C trong 1 giờ với lưu lượng dòng 200 mL/phút và tốc độ gia nhiệt 5 °C/phút. Sau đó, để nguội trong bình hút ẩm và nghiền mịn. Than sinh học được giữ trong hộp kín khô ráo có gói hút ẩm để sử dụng cho các thí nghiệm tiếp theo (Liu et al., 2019).

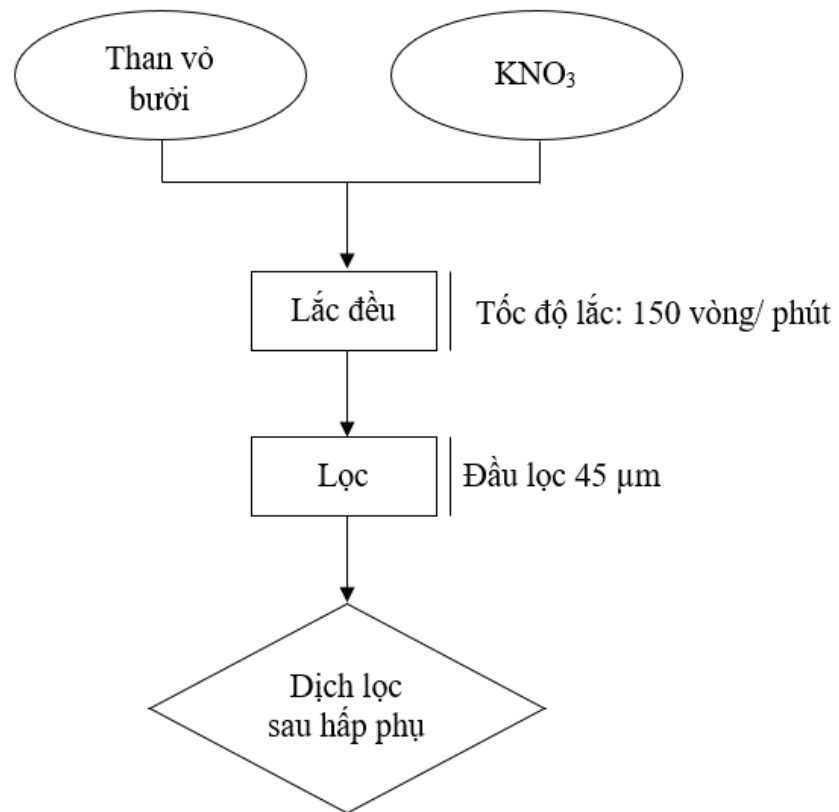


Hình 2.3 Quy trình điều chế than sinh học từ vỏ bưởi bằng phương pháp nhiệt phân

2.3.2. Quy trình hấp phụ nitrate bằng than sinh học

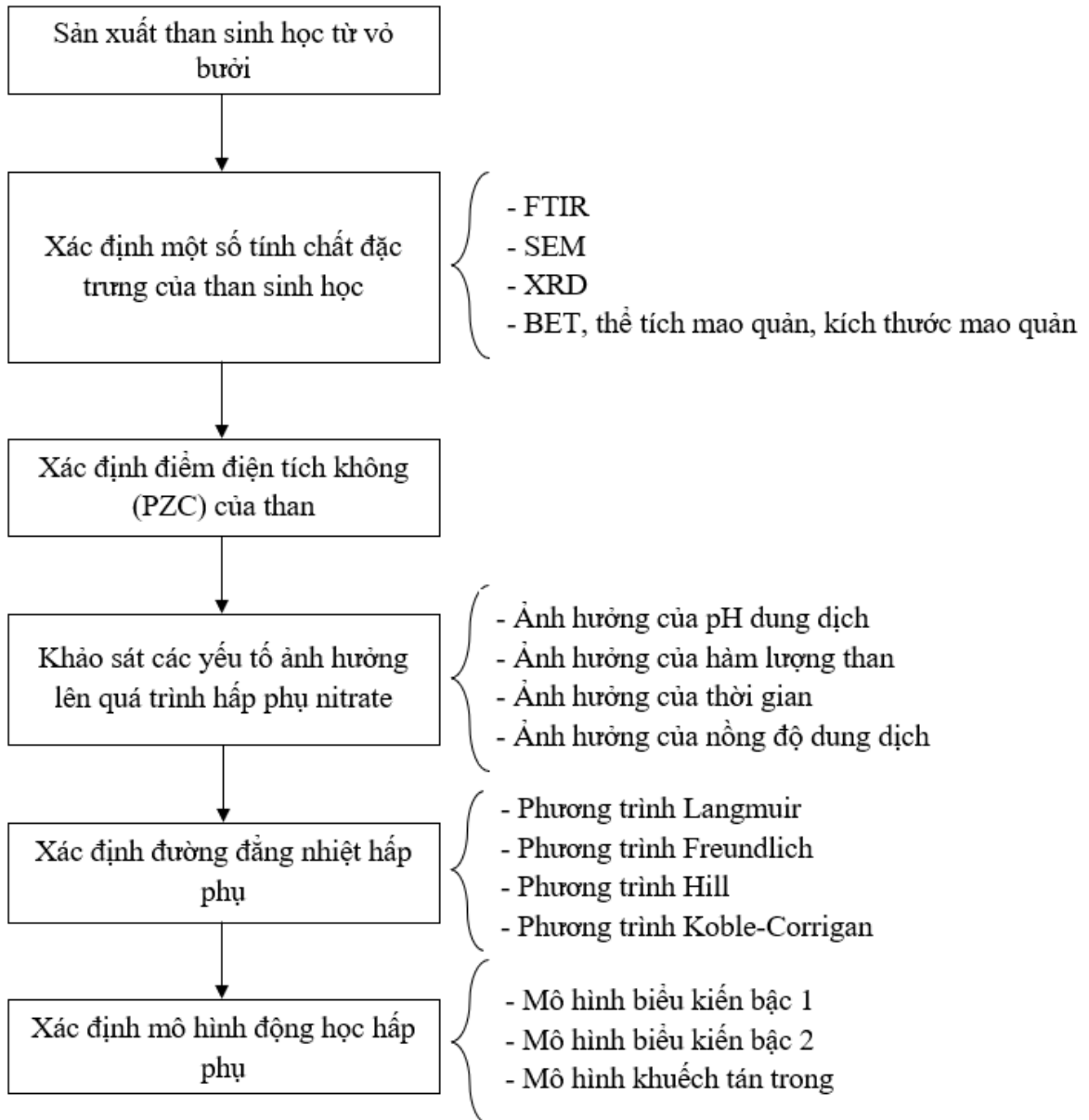
Thuyết minh quy trình:

Cho m (g) (tương ứng với hàm lượng than X2 trong bảng 2.2) than sinh học vào erlen chứa 25 mL dung dịch NO₃⁻ nồng độ 50 mg/L (X4) ở độ pH (X1) khảo sát. Erlen được đặt trong máy lắc ngang với tốc độ 150 vòng/phút trong 45 phút (X3). Sau đó, lọc hỗn hợp qua đầu lọc 22 μm để loại bỏ than. Dịch lọc được đem đi xác định hàm lượng nitrate bằng phương pháp sắc ký ion.



Hình 2.4 Quy trình hấp phụ nitrate bằng than sinh học

2.3.3. Sơ đồ nghiên cứu



2.3.4. Bố trí thí nghiệm

Bảng 2.2 Bố trí thí nghiệm đơn biến

STT	Yếu tố	X1	X2	X3	X4
1	Độ pH dung dịch (X1)	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	10	120	50
2	Hàm lượng than (g/L, X2)	*	2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16	120	50
3	Thời gian (phút, X3)	*	**	10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, 240	50
4	Nồng độ dung dịch (mg/L = ppm, X4)	*	**	***	30, 60, 90, 120, 150

Chỉ tiêu đánh giá: Hiệu suất và dung lượng hấp phụ.

Mục tiêu nghiên cứu: Vật liệu biến tính có khả năng hấp phụ hiệu quả nitrate trong dung dịch nước.

2.4. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

2.4.1. Xác định tính chất đặc trưng của than

Phổ hồng ngoại (FTIR), quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD), hình thái và cấu trúc (SEM), diện tích bề mặt (BET), thể tích mao quản và kích thước mao quản của than được xác định tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2.4.2. Xác định độ ẩm của nguyên liệu

Độ ẩm được đo ba lần bằng cân sấy ẩm hồng ngoại Ohaus 230 KW tại phòng Sản xuất thực nghiệm, Khoa Kỹ thuật Thực phẩm và Môi trường.

2.4.3. Xác định điểm điện tích không (PZC)

Điều chỉnh độ pH của NaCl 0,1 M bằng NaOH 0,1 M và HCl 0,1 M sao cho giá trị pH tương ứng từ 2 đến 9. Sau đó cân 0,025 g than đưa vào ống ly tâm 50 mL rồi thêm 25 mL NaCl 0,1 M đã chỉnh pH vào. Hỗn hợp được khuấy trong 3 giờ với tốc độ 200 vòng/phút rồi để yên 24 giờ. Tiếp theo đem đi lọc qua giấy lọc có đường kính lỗ 20-25 μm để tách than rồi đo pH sau (pH_f). Tính giá trị $\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$, điểm cắt nhau của ΔpH và pH_i chính là pH_{PZC} của than.

2.4.4. Xác định nồng độ nitrate trong dung dịch

Phương pháp sắc ký ion được sử dụng để xác định hàm lượng nitrate trong dung dịch qua hệ thống máy sắc ký ion Thermo Scientific ICS -1100.

2.4.5. Xác định hiệu suất và dung lượng hấp phụ

Dung lượng và hiệu suất hấp phụ ở thời điểm cân bằng được xác định qua công thức:

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

trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

C_e là nồng độ nitrate ở thời điểm cân bằng (mg/L);

V là thể tích dung dịch (mL);

m là khối lượng than (g);

C_0 là nồng độ nitrate ban đầu (mg/L);

H là hiệu suất hấp phụ (%).

2.4.6. Xác định mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir:

➤ Đặc trưng :

- Hấp phụ đơn lớp
- Các tâm hoạt động giống nhau
- Không có sự tác động lẫn nhau giữa các phân tử bị hấp phụ

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

trong đó:

C_e là nồng độ nitrate ở thời điểm cân bằng (mg/L);

q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g);

q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

K_L là các hằng số Langmuir.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich:

➤ Đặc trưng :

- Mô hình thực nghiệm cho hấp phụ đa lớp

- Các tâm hoạt động là không đồng nhất

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F}$$

trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

C_e là nồng độ nitrate tại thời điểm cân bằng (mg/L);

K_F và n_F là hằng số Freundlich.

Mô hình đẳng nhiệt Hill:

➤ Đặc trưng :

Sự hấp phụ kết hợp, có tính đến tác động giữa các phân tử bị hấp phụ.

$$q_e = \frac{q_m C_e^{n_H}}{K_H + C_e^{n_H}}$$

trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g);

q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

C_e là nồng độ nitrate ở thời điểm cân bằng (mg/L);

K_H và n_H là hằng số Hill.

Mô hình đẳng nhiệt Koble – Corrigan:

➤ Đặc trưng :

- Hấp phụ trên các bề mặt không đồng nhất

- Mô hình bao gồm các biểu thức Langmuir và Freundlich

$$q_e = \frac{q_m a_{KC} C_e^{n_{KC}}}{1 + b_{KC} C_e^{n_{KC}}}$$

trong đó:

q_e là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

q_m là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

C_e là nồng độ nitrate tại thời điểm cân bằng (mg/L);

a_{KC} , b_{KC} và n_{KC} là hằng số Koble – Corrigan (Abdelwaheb et al., 2019).

2.4.4. Xác định mô hình động học hấp phụ

Biểu kiến bậc 1:

➤ Đặc trưng :

Mô hình biểu kiến bậc một giả định rằng tốc độ hấp phụ giảm tuyến tính với sự gia tăng khả năng hấp phụ.

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

trong đó:

q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g);

q_e là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g);

k_1 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1 (phút⁻¹).

Biểu kiến bậc 2:

➤ Đặc trưng :

Mô hình biểu kiến bậc hai giả định rằng bước giới hạn tốc độ là sự tương tác giữa hai tác chất, dùng để mô tả hấp phụ hóa học.

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

trong đó:

q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g);

q_e là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g);

k_2 là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 2 (mg.g⁻¹.phút^{-0,5}).

Khuếch tán trong:

➤ Đặc trưng :

Mô hình khuếch tán trong giả định rằng các cấu tử chất bị hấp phụ được vận chuyển từ dung dịch vào pha rắn qua quá trình khuếch tán bên trong các mao quản của chất hấp phụ.

$$q_t = k_3 t^{0.5}$$

trong đó:

q_t là dung lượng hấp phụ ở thời điểm t (mg/g);

k_3 là hằng số tốc độ khuếch tán trong ($\text{mg.g}^{-1}.\text{phút}^{-0.5}$) (Al-Zoubi et al., 2020), (Cho et al., 2011).

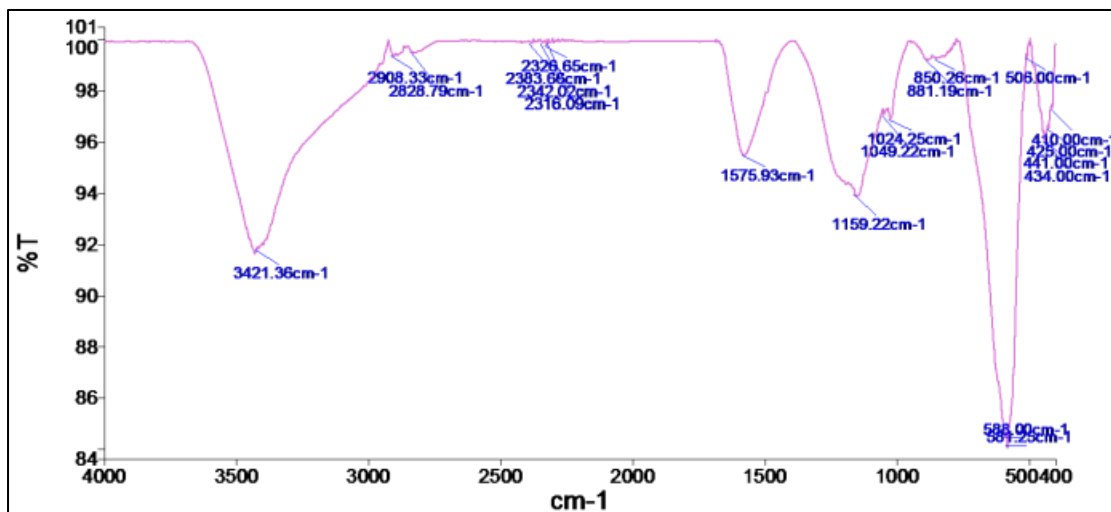
2.4.5. Xử lý số liệu

- Mỗi thí nghiệm được thực hiện ba lần để có ý nghĩa về mặt thống kê.
- Đồ thị và độ lệch chuẩn được vẽ và tính toán bằng phần mềm Microsoft Excel 2016.
- Phân tích phương sai (ANOVA) và kiểm định Turkey-b để so sánh sự khác biệt có ý nghĩa ở độ tin cậy 95% bằng phần mềm IBM SPSS 20.0.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

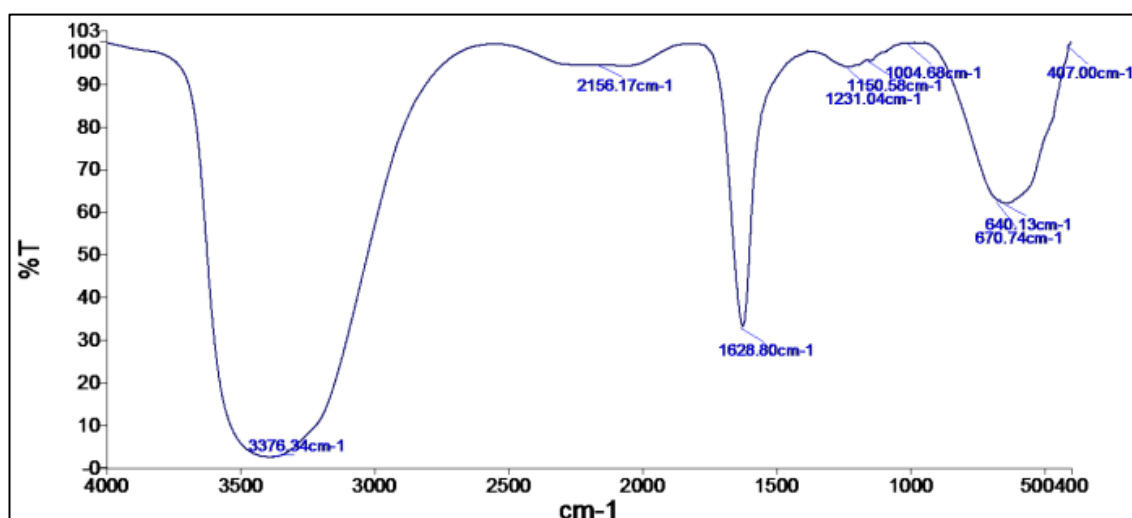
3.1. MỘT SỐ TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA THAN SINH HỌC

3.1.1 Phổ hồng ngoại (FTIR)



Hình 3.1 Phổ hồng ngoại của than sinh học nhiệt phân trong môi trường khí N₂

Hình 3.1 thể hiện phổ hồng ngoại của than sinh học nhiệt phân trong môi trường khí N₂. Mũi rộng ở 3421 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động kéo dẫn liên kết hydrogen của nhóm OH. Ở vị trí 1755 cm⁻¹ có sự xuất hiện C=O của vòng và C-O-C với dao động kéo dẫn tại mũi 1159 cm⁻¹. Ngoài ra, phổ đồ còn cho thấy mũi đặc trưng xảy ra ở 588 và 581 cm⁻¹ chứng tỏ sự hiện diện của Fe₃O₄ phân tán thành công trên than sinh học (Hu et al., 2015).

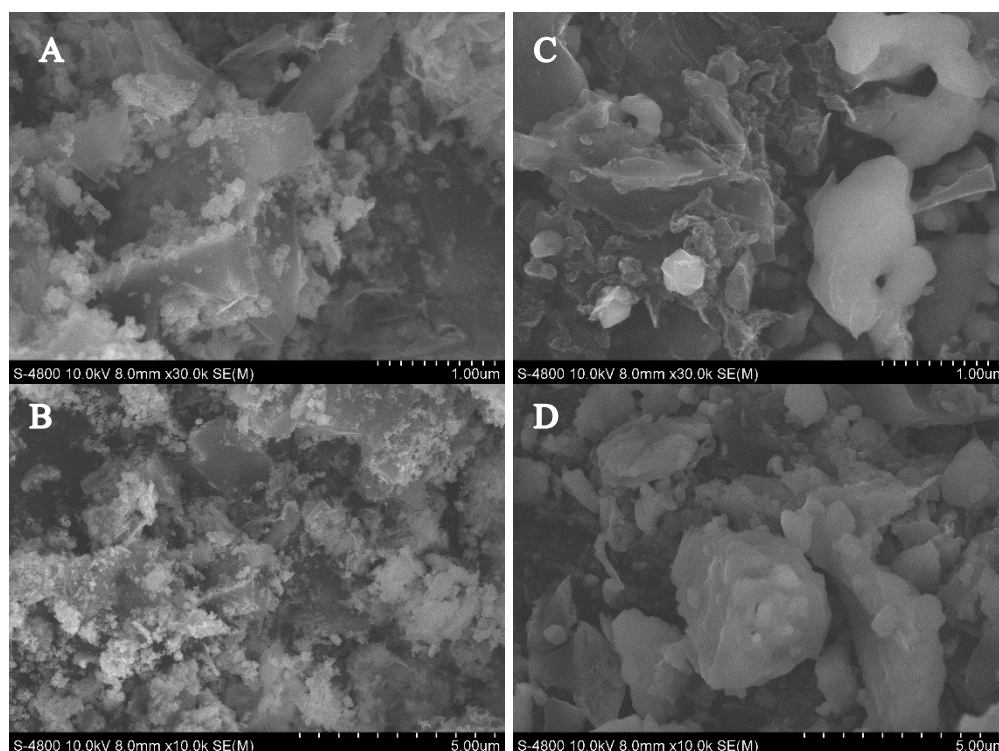


Hình 3.2 Phổ hồng ngoại của than sinh học nhiệt phân trong không khí

Phổ hồng ngoại của than sinh học nhiệt phân trong không khí được thể hiện trên hình 3.2. Tương tự như hình 3.1, tại mũi 3376 cm^{-1} cũng có mặt của nhóm OH, do đó mũi có xu hướng dãn rộng. Mũi 1628 cm^{-1} với dao động kéo dãn của C=O nằm trong các vòng thơm có cường độ mạnh nhờ sự hiện diện của các nguyên tử oxy dưới dạng phenol hoặc ether. Bên cạnh đó còn có dao động uốn cong của liên kết C-H tại mũi 640 cm^{-1} . Các nhóm chức giàu oxy như hydroxyl, carboxyl và aldehyde trên bề mặt than sinh học rất có lợi cho việc hấp phụ nitrate (Zhao et al., 2018) (Liu et al., 2021).

Qua hai phổ đồ trên ta có thể rút ra kết luận rằng FTIR của than sinh học nhiệt phân ở mỗi môi trường đều có các mũi đặc trưng của nhóm OH và có sự xuất hiện dao động của C=O. Tuy nhiên khi nung ở môi trường N_2 lại phát hiện có các mũi đặc trưng của Fe_3O_4 ngược lại ở môi trường không khí thì lại không thấy rõ mũi này mà chỉ thấy dao động của liên kết C-H. Có thể thấy khi Fe được nạp vào thành công trên bề mặt vật liệu nhiệt phân ở môi trường N_2 thì khả năng hiệu suất hấp phụ sẽ đạt được hiệu quả tốt nhất.

3.1.2 Hình thái và cấu trúc bề mặt (SEM)



**Hình 3.3 Ảnh SEM của than sinh học nhiệt phân
(A, B) Môi trường khí N_2 và (C, D) Môi trường không khí**

Ta có thể nhìn thấy sự khác biệt của vật liệu hấp phụ khi nhiệt phân ở điều kiện khí N₂ và không khí ở hình 3.3. Khi nhiệt phân ở môi trường khí N₂ cấu trúc bề mặt rỗng xốp ở dạng micro và các mao quản nhỏ trên than sinh học nhiều hơn so với trong không khí. Vì vậy làm tăng diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ xốp (Thoa, Ngân, Phương, Lộc, Trúc, et al., 2021). Bề mặt vật liệu nhiệt phân môi trường N₂ khá gồ ghề và chứa nhiều hạt axit sắt dạng nano ngược lại đối với bề mặt vật liệu nhiệt phân trong không khí tương đối nhẵn, cấu trúc lỗ rỗng chưa phát triển hoàn chỉnh (J. Wang & Zhang, 2020).

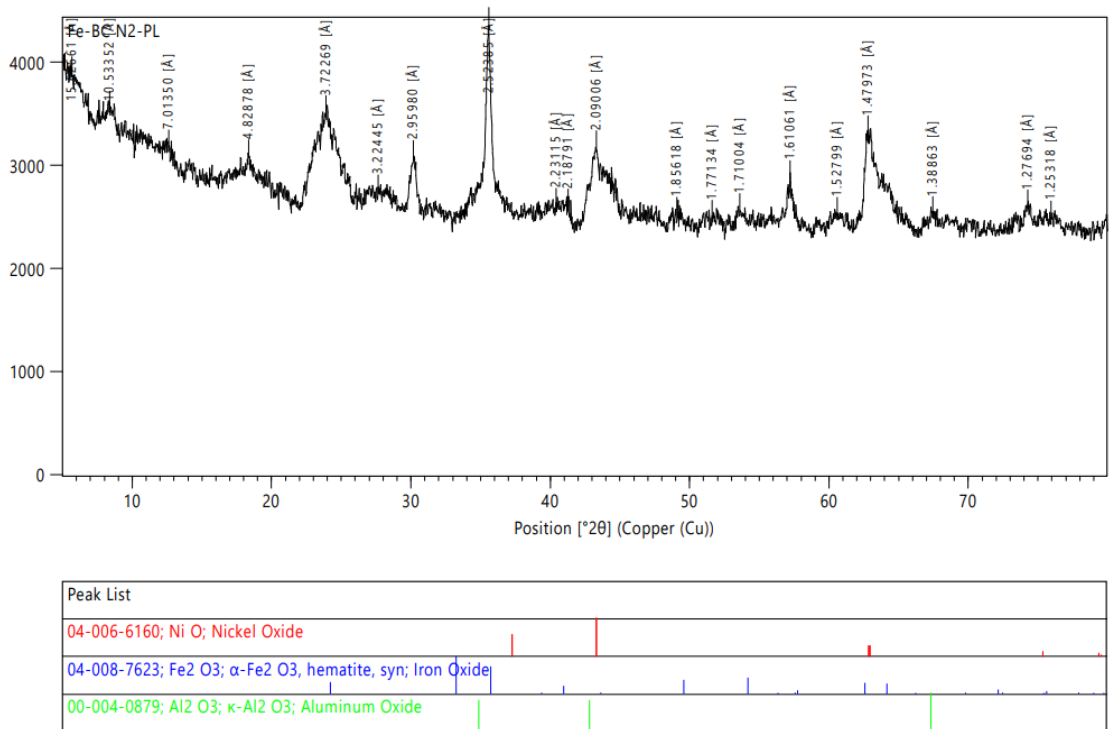
3.1.3 Phân tích cấu trúc xốp

Bảng 3.1 So sánh cấu trúc mao quản của vật liệu nhiệt phân trong N₂ và không khí

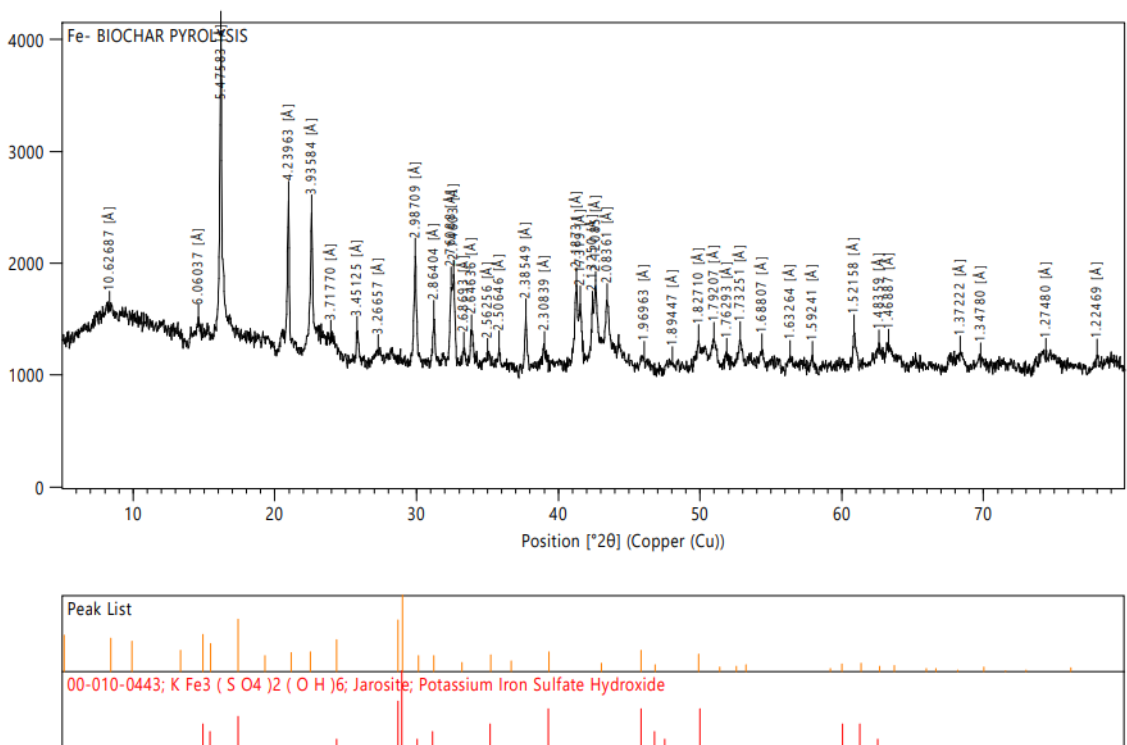
Tính chất	Môi trường N ₂	Môi trường không khí
Diện tích bề mặt mao quản	483,641 m ² /g	13,152 m ² /g
Diện tích bề mặt ngoài	79,124 m ² /g	12,669 m ² /g
Diện tích bề mặt mao quản (BJH)	-	28,511 m ² /g
Diện tích bề mặt vi mao quản (t-Plot)	224,495 m ² /g	-
Diện tích bề mặt (MP-Plot)	-	0,604 m ² /g
Thể tích mao quản (BET)	0,126 cm ³ /g	-
Thể tích mao quản hấp phụ và giải hấp (BJH)	-	0,061 cm ³ /g
Thể tích vi mao quản (DA Plot)	-	0,015 cm ³ /g
Đường kính mao quản của hấp phụ và giải hấp (BJH)	-	1,0315 nm

Phân tích cấu trúc xốp mao quản của vật liệu được trình bày trong bảng 3.1. Diện tích bề mặt mao quản của vật liệu nhiệt phân trong môi trường N₂, không khí lần lượt là 483,641 và 13,152 m²/g. Kết quả chỉ ra rằng việc ngâm tẩm Fe ảnh hưởng đến sự kích hoạt lỗ rỗng và cấu trúc lỗ xốp của vật liệu nguyên sơ. Diện tích bề mặt mao quản không những là thông số chính tác động đến khả năng hấp phụ mà còn giúp tăng cường phản ứng giữa vật liệu và NO₃⁻ (Khan et al., 2020).

3.1.4 Quang phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và thành phần nguyên tố (EDS)



Hình 3.4 Quang phổ nhiễu xạ tia X của than sinh học nhiệt phân trong khí N₂

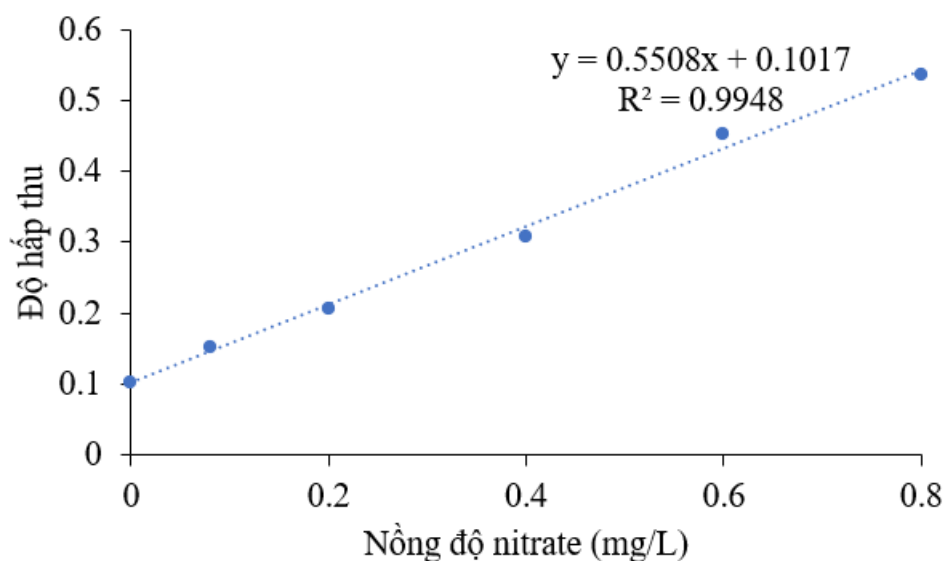


Hình 3.5 Quang phổ nhiễu xạ tia X của than sinh học nhiệt phân trong không khí

Quang phổ nhiễu xạ tia X của than sinh học nhiệt phân trong N₂ và trong không khí được thể hiện trên hình 3.4 và 3.5. Ở hình 3.4 các mũi nằm rải rác ở các góc nhiễu

xạ $2\theta = 30,3; 35,7; 43,3; 57,3; 62,8^\circ$ trong đó mũi nhọn nhất tại góc $35,7^\circ$ thể hiện sự hình thành của Fe_3O_4 . Ngoài ra phổ đồ còn cho thấy sự có mặt của NiO và Al_2O_3 . Phát hiện này khẳng định rằng Fe đã nạp thành công lên bề mặt than sinh học và có thể cung cấp nhiều vị trí hoạt động để cải thiện khả năng hấp phụ (Wu et al., 2021). Đối với hình 3.5 cho thấy phân tích chỉ ra cực đại hẹp và rất mạnh ở mũi $2\theta = 16^\circ$. Các đỉnh lân cận và rải rác khác như $21, 22, 30, 32^\circ$ đó là sự mở rộng cấu trúc khi các nhóm chứa oxy kết hợp với vật liệu trong quá trình oxy hóa mạnh. Than sinh học nhiệt phân trong không khí ở một số đỉnh $2\theta = 15, 18, 29, 39, 46, 50^\circ$ có sự hiện diện của $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (Ganesan et al., 2013). Theo Kang và cộng sự, khả năng quá trình hấp phụ tốt là do sử dụng chất hấp phụ vô định hình. Do các phản ứng nhiệt hóa giữa sắt và carbon trong quá trình nhiệt phân. Đỉnh carbon vô định hình trong mẫu than sinh học từ tính bị yếu đi rất nhiều tạo nên lỗ rỗng mạng tinh thể than chì ở dạng đa tinh thể (Saeed et al., 2021).

3.2. PHƯƠNG TRÌNH ĐƯỜNG CHUẨN DÙNG XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG NITRATE

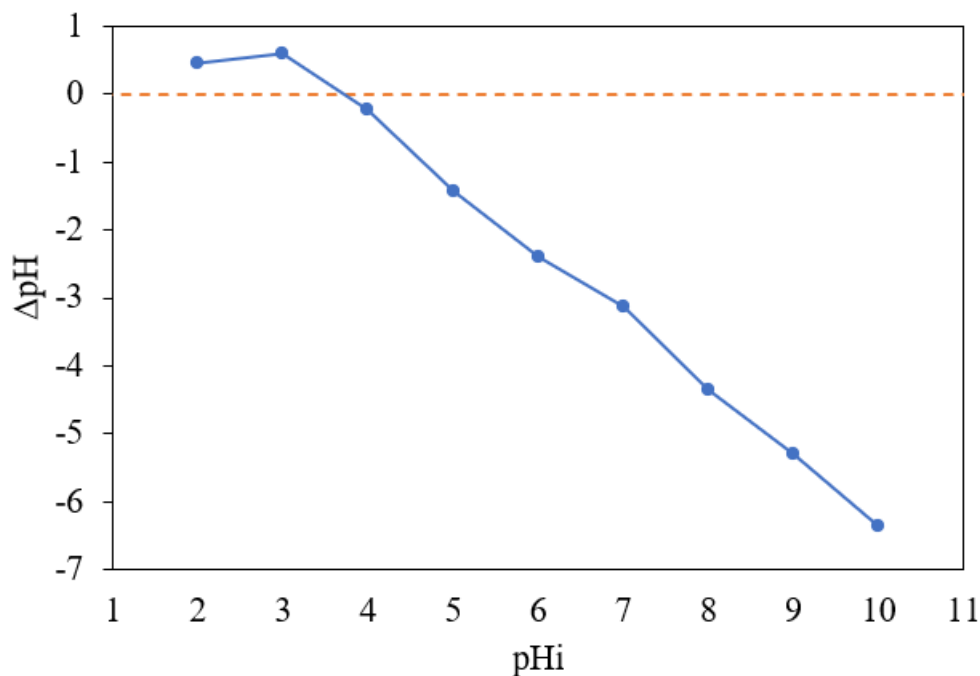


Hình 3.6 Đường chuẩn dùng xác định nồng độ nitrate

Đường chuẩn của các yếu tố khảo sát (pH, hàm lượng than, thời gian và nồng độ đầu) được thể hiện trên hình 3.6. Đường chuẩn được dựng trong khoảng nồng độ từ 0 đến 0,8 mg/L, nồng độ này phù hợp với kết quả nồng độ nitrate trong các mẫu khảo sát. Phương trình hồi quy tuyến tính thu được là $y = 0,5508x + 0,1017$ với hệ số tương quan

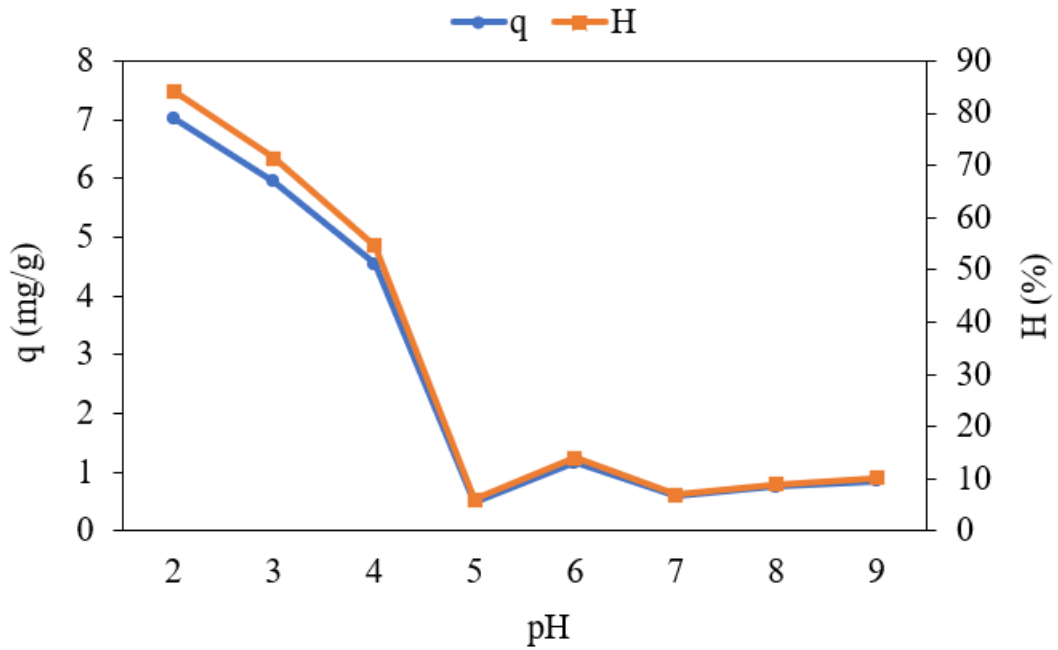
lớn ($R^2 = 0,9948$). Kết quả này cho thấy sắc ký ion là phương pháp ổn định, độ chính xác cao, thích hợp với nghiên cứu vi lượng trong dung dịch.

3.3. ẢNH HƯỞNG CỦA pH ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ NITRATE



Hình 3.7 Điểm điện tích không của vật liệu hấp phụ

Điểm điện tích không của vật liệu hấp phụ được thể hiện trên hình 3.7. Có thể thấy tại thời điểm pH bằng 3,7 mật độ các ion tích điện trên bề mặt đạt trạng thái cân bằng. Khi $pH < 3,7$ bề mặt vật liệu tích điện dương nên có khả năng hấp phụ cao các anion dư thừa. Ngược lại khi $pH > 3,7$ bề mặt vật liệu tích điện âm, lúc này thích hợp để hấp phụ các cation (Hafshejani et al., 2016).

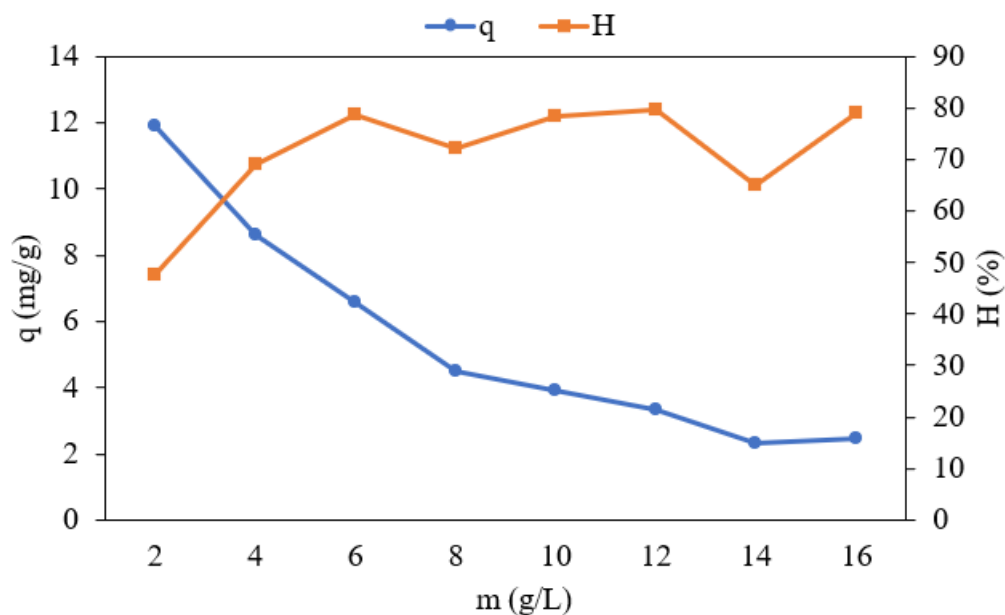


Hình 3.8 Dung lượng và hiệu suất hấp phụ của các mẫu ở các pH khác nhau

Hình 3.8 cho thấy sự ảnh hưởng của pH lên dung lượng và hiệu suất hấp phụ. Trong môi trường acid, dung lượng và hiệu suất hấp phụ giảm mạnh từ pH 2 đến pH 5. Cụ thể, hiệu suất giảm từ 84,24 còn 6,017% và dung lượng hấp phụ giảm từ 7,021 còn 0,501 mg/g. Đánh giá sự khác biệt bằng phần mềm SPSS cho thấy có sự thay đổi rất ít ở cả hai đại lượng từ pH 5 đến pH 9. Sự hấp phụ nitrate giảm khi pH tăng, có thể là do sự cạnh tranh giữa các ion nitrate và hydroxide ở cùng một vị trí trên bề mặt chất hấp phụ. Mặt khác, bề mặt than sinh học bị khử proton ở độ pH cao, dẫn đến tăng lực đẩy tĩnh điện và giảm khả năng hấp thu nitrate (Ao et al., 2020).

Hafshejani và cộng sự vào năm 2016 trên than sinh học bã mía biến tính cũng cho thấy rằng sự hấp phụ nitrate tăng ở pH axit và giảm ở các giá trị pH cao hơn (Hafshejani et al., 2016). Revilla và cộng sự cũng nghiên cứu vật liệu có nguồn gốc từ chất thải rắn đô thị. Kết quả tương tự được lý giải do có ion OH^- dư thừa bao quanh chất hấp phụ gây ra lực đẩy tĩnh điện với các ion nitrate vì cả hai đều tích điện âm. Mặt khác ở điều kiện acid, bề mặt được bao quanh bởi các ion H^+ tạo điều kiện cho sự hấp phụ nitrate được điều khiển bởi lực hút tĩnh điện. Việc loại bỏ nitrate được thúc đẩy ở pH thấp do có nhiều proton tích tụ ở bề mặt vật liệu (Revilla et al., 2020). Từ những phân tích trên, pH 2 được lựa chọn để thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG THAN ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ NITRATE

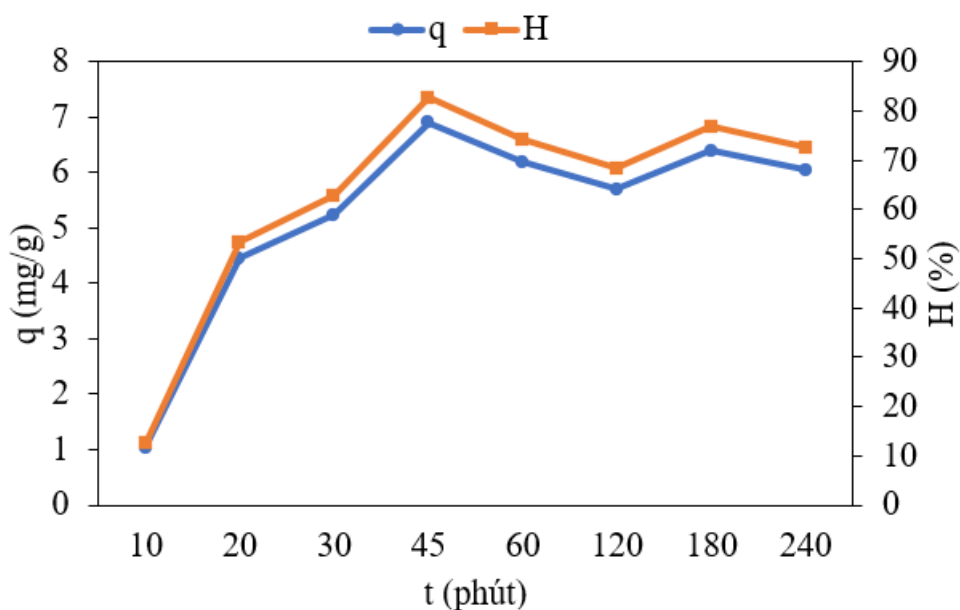


Hình 3.9 Dung lượng và hiệu suất hấp phụ của các mẫu ở các hàm lượng than khác nhau

Ảnh hưởng của hàm lượng than lên hiệu suất và dung lượng hấp phụ được thể hiện ở hình 3.9. Đồ thị cho thấy hàm lượng than tỷ lệ thuận với hiệu suất hấp phụ. Ở hàm lượng than từ 2 đến 6 g/L hiệu suất hấp phụ tăng mạnh, cụ thể là từ 47,63 đến 78,78%. Đánh giá sự khác biệt bằng phần mềm SPSS cho thấy hàm lượng than từ 6 g/L trở đi thì hiệu suất gần như không thay đổi. Bên cạnh đó, từ 2 đến 8 g/L dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm nhanh từ 11,908 đến 4,517 mg/g, từ 8 g/L trở đi dung lượng hấp phụ giảm chậm. Điều đó cho thấy khi tăng hàm lượng than thì số lượng tâm hấp phụ tăng dẫn đến tăng sự liên kết với ion NO_3^- do đó hiệu suất tăng. Ngược lại dung lượng hấp phụ giảm do cạnh tranh giữa các ion liên kết với tâm hấp phụ có sẵn của vật liệu.

Từ những phân tích trên có thể kết luận rằng hàm lượng 6 g/L là phù hợp để sử dụng cho những nghiên cứu thực nghiệm tiếp theo. Tác giả Phương cùng cộng sự và Thoa cùng cộng sự cũng đưa ra kết quả tương đồng (Thoa, 2021), (Phương, 2021). Trong một báo cáo về hấp phụ nitrate với bùn đỏ hoạt hóa cũng kết luận rằng hàm lượng chất hấp phụ cao hơn sẽ dẫn đến dung lượng hấp phụ thấp hơn. Các anion khác nhau trong nước uống và nước thải có khả năng cạnh tranh liên kết trên bề mặt vật liệu (Cengeloglu et al., 2006).

3.5. ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ NITRATE

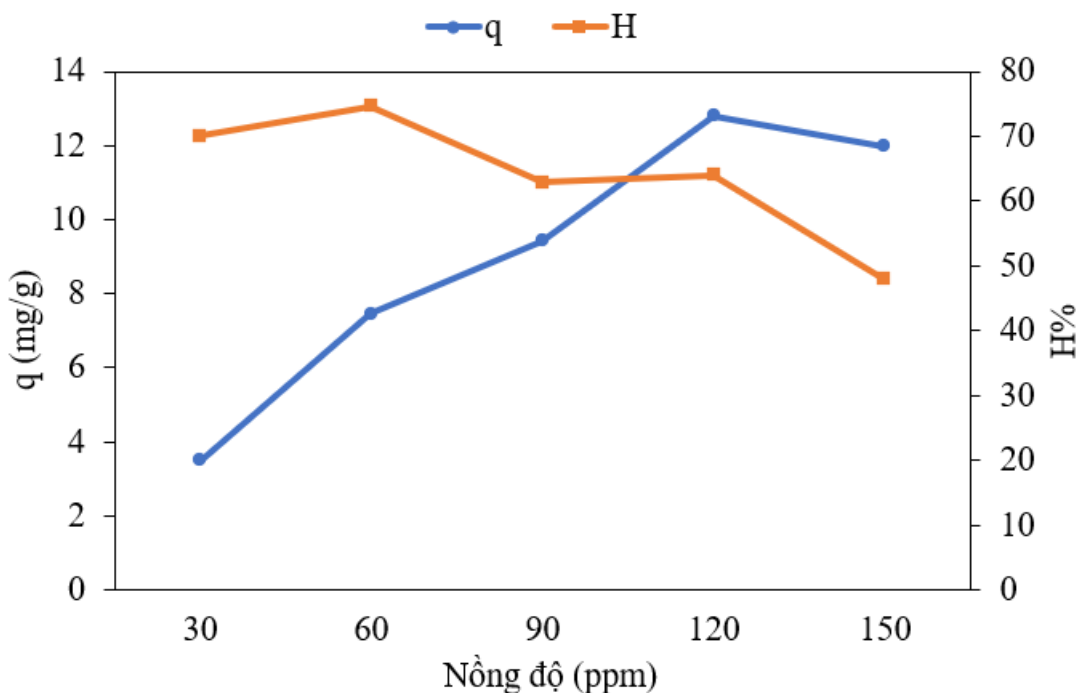


Hình 3.10 Hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các mẫu ở các thời gian khác nhau

Hình 3.10 thể hiện sự ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ. Từ biểu đồ có thể thấy dung lượng và hiệu suất hấp phụ tăng mạnh ở khoảng thời gian từ 10 đến 45 phút. Cụ thể, hiệu suất tăng từ 12,5 đến 82,74% và dung lượng hấp phụ tăng từ 1,042 đến 6,895 mg/g. Từ 45 phút trở đi, hai đại lượng này gần như không đổi. Phân tích dung lượng hấp phụ bằng phần mềm SPSS cho thấy sau 45 phút thì hiệu suất và dung lượng hấp phụ không có sự khác biệt đáng kể (phụ lục 3). Than sinh học từ tính từ vỏ bưởi loại bỏ nitrate nhanh trong giai đoạn đầu của quá trình tiếp xúc và sau 45 phút quá trình đạt trạng thái trung hoà. Hiện tượng này là do sự hiện diện lớn của các khu vực hoạt động trên bề mặt than sinh học có thể hấp phụ các ion nitrate trong giai đoạn đầu. Theo thời gian, tâm hoạt động bị giảm đi và quá trình dần ổn định. Do đó, tốc độ hấp phụ chậm lại rồi không thay đổi nữa (Viglašová et al., 2018).

Hafshejani cùng cộng sự khi nghiên cứu trên than sinh học bã mía biến tính đã cho thấy khả năng hấp phụ nitrate tăng lên khi thời gian tiếp xúc tăng, sau khi đạt đến trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ không đổi (Hafshejani et al., 2016). Từ những phân tích trên, 45 phút được lựa chọn là thời gian phù hợp đối với nồng độ nitrate ban đầu là 50 mg/L.

3.6. ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ ĐẦU ĐẾN QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ NITRATE

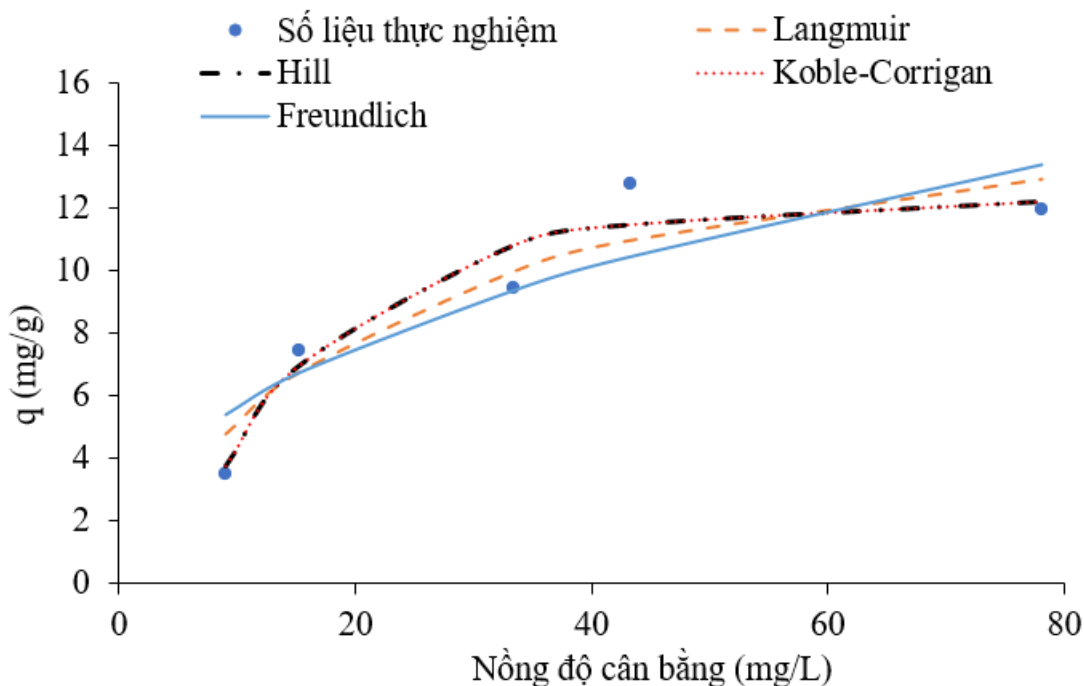


Hình 3.11 Dung lượng và hiệu suất hấp phụ của các mẫu ở các nồng độ đầu khác nhau

Nồng độ đầu của nitrate trong dung dịch nước ảnh hưởng lên hiệu suất và dung lượng hấp phụ được thể hiện trong hình 3.11. Biểu đồ cho thấy hiệu suất giảm dần từ 70,02 xuống 47,91% khi nồng độ đầu tăng lên. Ngược lại, dung lượng hấp phụ tăng mạnh từ nồng độ 30 đến 120 mg/L. Phân tích dung lượng hấp phụ bằng phần mềm SPSS cho thấy giữa 120 và 150 mg/L không có sự khác biệt đáng kể (12.79 và 11.98 mg/g). Kết quả chỉ ra rằng khả năng hấp phụ nitrate giảm do thiếu diện tích cần thiết cho nồng độ nitrate ban đầu cao. Quá trình hấp phụ nitrate cao hơn ở nồng độ thấp là do có nhiều diện tích hơn trên bề mặt chất hấp phụ cho số lượng chất hấp phụ ít hơn (Katal et al., 2012).

Phuong đã báo cáo tương tự về hiệu suất hấp thụ giảm khi nồng độ nitrate tăng dần, giải thích là vì nồng độ nitrate quá cao tạo ra sự đối kháng của các ion NO_3^- (Phuong, 2021). Thoa cùng cộng sự khi nghiên cứu vật liệu hấp phụ từ cây trà cũng đưa kết luận tương tự. Khi nồng độ đầu nitrate thấp, bề mặt vật liệu vẫn chưa được phủ kín bởi các ion NO_3^- . Khi nồng độ này tăng lên các vị trí trống trên bề mặt vật liệu bị bão hòa nên hiệu suất hấp phụ giảm nhanh (Thoa, 2021).

3.7. KIỂM TRA SỰ TƯƠNG THÍCH CỦA CÁC MÔ HÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT



Hình 3.12 Tương quan giữa số liệu thực nghiệm và các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Hình 3.12 thể hiện sự tương quan giữa số liệu thực nghiệm và các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt. Thông số tính toán được từ các mô hình được thể hiện trong bảng 3.2. Kết quả cho thấy hai phương trình Koble – Corrigan và Hill với hệ số tương quan $R^2 = 0,928$ thích hợp để mô tả sự hấp phụ nitrate trên vật liệu biến tính từ vỏ bưởi ở điều kiện đẳng nhiệt. Đặc trưng của phương trình Hill là hấp phụ kết hợp, có tính đến tác động giữa các phân tử bị hấp phụ. Phương trình Koble – Corrigan thường sẽ hấp phụ trên các bề mặt không đồng nhất. Trong đó, phương trình Hill có $q_m = 12,555$ (mg/g) gần với số liệu thực nghiệm (12,791 mg/g) hơn nên được lựa chọn để mô tả quá trình hấp phụ đẳng nhiệt.

Bảng 3.2 Thông số tính toán từ các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

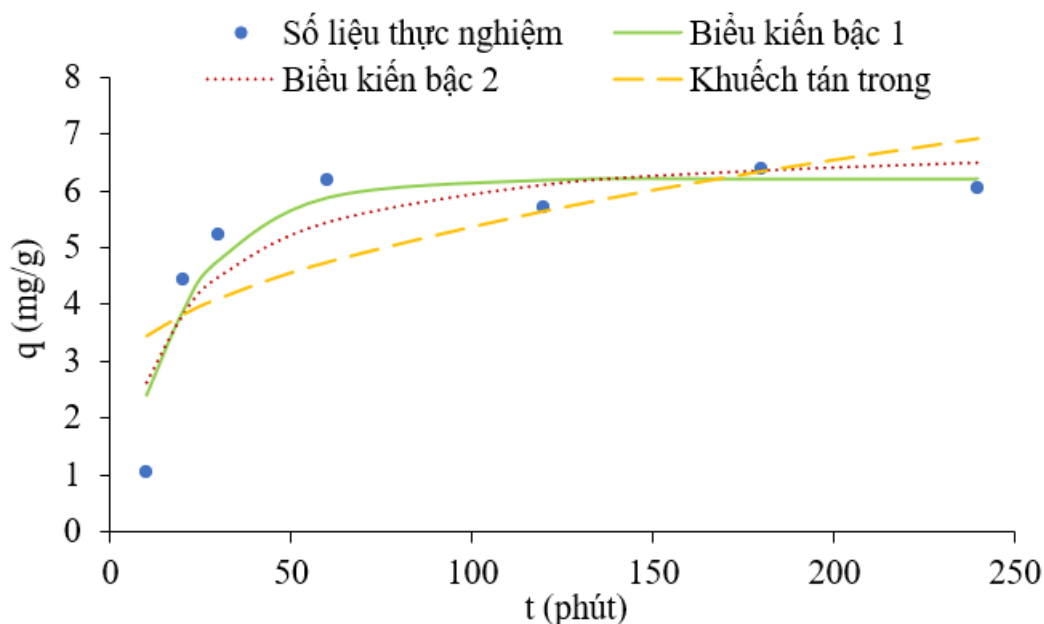
Mô hình	Langmuir			Freundlich			Hill				Koble-Corrigan				
Tham số	q_m	K_L	R^2	K_F	n_F	R^2	q_m	n_H	K_H	R^2	q_m	a_{KC}	b_{KC}	n_{KC}	R^2
	(mg/g)						(mg/g)				(mg/g)				
Giá trị	16,614	0,045	0,881	2,162	2,389	0,792	12,555	2,035	203,827	0,928	1,062	0,058	0,005	2,035	0,928

Abdelwaheb và cộng sự cũng đã kết luận mô hình Koble – Corrigan là mô hình có khả năng biểu diễn hiện tượng hấp phụ trên các bề mặt phức tạp như vật liệu đất sét. Trong đó, các tham số a_{KC} và b_{KC} là các hằng số hấp phụ ảnh hưởng đến sự ổn định nhiệt động, trong khi số mũ n_{KC} biểu thị ái lực giữa các chất hấp phụ. Báo cáo chỉ ra rằng mô hình thích hợp khi hằng số $n_{KC} > 1$ (Abdelwaheb et al., 2019). Trong nghiên cứu này, n_{KC} theo mô hình Koble – Corrigan là 2,035 hoàn toàn phù hợp với kết luận của tác giả Abdelwaheb và cộng sự.

Bảng 3.3 Thông số tính toán từ các mô hình động học hấp phụ

Mô hình	Biểu kiến bậc 1			Biểu kiến bậc 2			Khuếch tán trong			
Tham số	k_1 (phút ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	k_2	q_e	R^2	k_3	q_e	R^2	a
				(g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)	(mg/g)		(mg.g ⁻¹ .phút ⁻¹)	(mg/g)		
Giá trị	0,049	6,212	0,867	0,010	6,955	0,790	0,282	6,4	0,506	2,559

3.8. KIỂM TRA SỰ TƯƠNG THÍCH CỦA CÁC MÔ HÌNH ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ



Hình 3.13 Tương quan giữa số liệu thực nghiệm và các mô hình động học hấp phụ

Hình 3.13 thể hiện mối tương quan giữa số liệu thực nghiệm và các mô hình biểu kiến bậc 1, bậc 2 và khuếch tán trong. Thông số tính toán từ các mô hình động học hấp phụ được thể hiện trong bảng 3.3. Hệ số tương quan của mô hình biểu kiến bậc 1 ($R^2 = 0,867$) lớn hơn hai mô hình động học còn lại. Từ đó cho thấy mô hình biểu kiến bậc 1 tương thích với số liệu thực nghiệm hơn. Trong đó, $q_e = 6,212$ (mg/g) rất gần với số liệu thực nghiệm (6,191 mg/g) nên được lựa chọn để mô tả động học của quá trình hấp phụ. Vì vậy, có thể nói động học của quá trình hấp phụ tuân theo phương trình $q_t = 6,362 \cdot (1 - e^{-0,052 \cdot t})$. Mô hình này giả định rằng tốc độ hấp phụ giảm tuyến tính với việc tăng mức độ hấp phụ.

Một số công trình nghiên cứu khác thì cho rằng mô hình biểu kiến bậc 2 thích hợp hơn (Al-Zoubi et al., 2020) (Cho et al., 2011). Kết quả từ mô hình động học cho thấy rằng sự tương tác của các phân tử anion với chất hấp phụ chủ yếu liên quan đến cơ chế hấp phụ hóa học. Cơ chế này bao gồm lực hút tĩnh điện và liên kết hóa học với các nhóm chức trên bề mặt vật liệu (Al-Zoubi et al., 2020). Mô hình động học biểu kiến bậc 2 thường được sử dụng để mô tả sự hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ trên bề mặt vật liệu (Cho et al., 2011).

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, ion nitrate trong dung dịch nước được hấp phụ bằng than sinh học điều chế từ vỏ bưởi. Bột vỏ bưởi được trộn với dung dịch FeCl_3 2M trong 30 phút. Hỗn hợp được sấy khô ở $105\text{ }^\circ\text{C}$ trong 2 giờ rồi nhiệt phân trong môi trường khí N_2 ở $800\text{ }^\circ\text{C}$, 1 giờ, tốc độ gia nhiệt $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$ và lưu lượng dòng $200\text{ mL}/\text{phút}$. Xác định một số tính chất đặc trưng của vật liệu hấp phụ cho kết quả như sau: kích thước hạt $13,83\text{ nm}$, diện tích bề mặt (BET) $483,641\text{ m}^2/\text{g}$, thể tích mao quản (BET) $0,126\text{ cm}^3/\text{g}$ và kích thước mao quản (BJH) $1,0315\text{ nm}$.

Các yếu tố tác động đến quá trình hấp phụ bao gồm pH, hàm lượng than, thời gian và nồng độ đầu đã được xác định. Nồng độ nitrate sau khi hấp phụ được đánh giá thông qua phương pháp sắc ký ion. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ được dùng làm tiêu chí đánh giá.

Kết quả thu được ở điều kiện pH 2, hàm lượng than 6 g/L , thời gian 45 phút, nồng độ đầu 50 mg/L cho dung lượng và hiệu suất hấp phụ lần lượt là $6,9\text{ mg/g}$ và $82,74\%$. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt và mô hình động học hấp phụ cũng được đánh giá sự tương thích. Kết quả chỉ ra rằng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Hill và mô hình động học biểu kiến bậc 1 phù hợp hơn với số liệu thực nghiệm. Than sinh học biến tính từ vỏ bưởi có thể ứng dụng làm vật liệu hấp phụ để xử lý nitrate trong nước thải.

KIẾN NGHỊ

- Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình chế tạo than sinh học từ vỏ bưởi.
- Khảo sát ảnh hưởng một số yếu tố khác lên quá trình hấp phụ nitrate trong dung dịch nước như nhiệt độ, tốc độ lắc và sự cạnh tranh của các ion khác.
- Ứng dụng than sinh học sau khi hấp phụ làm phân bón giàu đạm.