

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Pb^{2+} TRONG NƯỚC CỦA THAN SINH HỌC CÓ NGUỒN GỐC TỪ PHÂN BÒ

Nguyễn Văn Phương*, Lê Thị Thùy Trang,
Nguyễn Thị Cẩm Nhung, Nguyễn Thanh Lam, Lâm Thị Mỹ Ngọc

Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

*Email: nvphccb@gmail.com

Ngày nhận bài: 10/01/2020; Ngày chấp nhận đăng: 06/3/2020

TÓM TẮT

Than sinh học có nguồn gốc từ chất thải chăn nuôi hiện đang thu hút nhiều sự chú ý về tiềm năng hấp phụ để xử lý môi trường nước. Khảo sát cơ chế hấp phụ Pb^{2+} và hiệu suất xử lý bằng than sinh học được điều chế từ phân bò ở các nhiệt độ 300, 450 và 600 °C đã được thực hiện. Than sinh học sau khi điều chế được cho cân bằng với dung dịch Pb^{2+} ở nhiều nồng độ khác nhau, dao động 0-160 mg/L trong khoảng 12 giờ và khảo sát động học khi than được tiếp xúc với dung dịch chứa 40 mg Pb^{2+} /L ở những thời gian khảo sát khác nhau. Quá trình hấp phụ Pb^{2+} của 3 loại than phù hợp với mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của Langmuir và Freundlich. Khả năng hấp phụ tối đa của Pb^{2+} cho than điều chế ở 300, 450 và 600 °C lần lượt là 40,5; 21,1 và 76,9 mg/g. Khảo sát động học cho thấy quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng sau 1 giờ và mô hình động học giả bậc 2 là phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ Pb^{2+} lên 3 dạng than sinh học. Kết quả chỉ ra rằng phân bò là chất thải có thể được chuyển đổi thành than sinh học có giá trị như một chất hấp phụ để loại bỏ Pb^{2+} khỏi môi trường nước.

Từ khóa: Cân bằng và động học, hấp phụ Pb^{2+} , phân bò, than sinh học.

1. GIỚI THIỆU

Kim loại nặng và các hợp chất của chúng tác dụng độc hại đến hệ thủy sinh và con người đang là một mối quan tâm đối với các nhà nghiên cứu môi trường trên thế giới trong những năm gần đây [1]. Chì (Pb) là một chất gây ô nhiễm phổ biến trong môi trường đất và nước, có thể được loại bỏ hiệu quả bằng phương pháp hấp phụ trên một loạt các chất hấp phụ môi trường [2]. Than sinh học là sản phẩm được sản xuất từ các phụ phẩm nông nghiệp bằng phương pháp nhiệt phân trong điều kiện yếm khí ở nhiệt độ > 300 °C. Các tính chất hóa học bề mặt và hiệu suất thu hồi của than sinh học có liên quan đến các thông số điều chế như: nhiệt độ, thời gian lưu và tốc độ gia nhiệt trong quá trình nhiệt, nguồn gốc nguyên liệu, kích cỡ vật liệu [3, 4]. Một số tính chất của nhóm chức bề mặt như pH, pH_{pzc} , số nhóm chức H^+/OH^- , CEC ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý [2]. Các cơ chế hấp phụ của than sinh học đối với kim loại nặng chỉ ra rằng các tính chất hóa học bề mặt là yếu tố chính ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ, bị chi phối rất nhiều bởi các điều kiện nhiệt phân đặc biệt là nhiệt độ và thời gian nung [5]. Nghiên cứu của Mandu *et al.* đã ghi nhận than sinh học làm từ phân động vật có hiệu quả hấp phụ trong Pb^{2+} cao hơn 6 lần so với than hoạt tính [6]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về ảnh hưởng của các dạng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò - ngành chăn nuôi phổ biến ở huyện Củ Chi, TP.HCM - lên cơ chế hấp phụ kim loại nặng, cụ thể là ion Pb, hiện còn rất thiếu thông tin. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu là khảo sát khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong nước của than sinh học đã được đặt ra.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Phương pháp thu mẫu

Mẫu phân bò được lấy trong tháng 12/2018 ở một hộ chăn nuôi bò ở huyện Củ Chi, TP.HCM ($10^{\circ}58'17,8''N$; $106^{\circ}34'29,8''E$), được làm khô sơ bộ, cắt nhỏ < 5 mm và sấy khô trong tủ sấy ở nhiệt độ $60^{\circ}C$ trong thời gian 24 giờ [7, 8].

2.2. Dụng cụ và hóa chất thí nghiệm

Các hóa chất sử dụng trong thí nghiệm loại tinh khiết của Merck và Trung Quốc bao gồm: $Pb(NO_3)_2$, KCl, HNO_3 , NaOH, H_2O_2 . Nồng độ dung dịch lưu trữ là Pb^{2+} 1000 mg/L. Nước sử dụng là nước cất qua lọc bằng máy lọc nước siêu sạch Model: EASYpure II RF của Thermo Scientific - USA. Dụng cụ thí nghiệm phải được làm sạch trước khi sử dụng bằng cách đổ đầy axit nitric 1M trong ít nhất 24 giờ và sau đó xả sạch bằng nước khử khoáng [9].

2.3. Bố trí thực nghiệm

2.3.1. Điều chế than sinh học

Điều chế than sinh học được mô phỏng theo nghiên cứu của Yoo *et al.* [10] và được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước đó [8]. Các mẫu than sinh học sau đó được sử dụng để xác định pH, pH_{pzc} [11], hàm lượng carbon hữu cơ tổng số (TOC) theo phương pháp Walkley Black [12], số nhóm H^+/OH^- theo phương pháp chuẩn độ [13], xác định dung lượng cation trao đổi (CEC) dựa theo TCVN 8568:2010, quang phổ hồng ngoại FT/IR-4700 type A được sử dụng để xác định các thành phần và cấu trúc phân tử trong vật liệu hữu cơ.

2.3.2. Bố trí thí nghiệm khảo sát cân bằng và động học

Khảo sát cân bằng hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học mô phỏng theo nghiên cứu của Xu *et al.* [14]. Thí nghiệm được thực hiện trong các ống polypropylen 60 mL bằng cách trộn 0,25 g than sinh học với 25 mL dung dịch KCl 0,01M chứa 0, 10, 20, 40, 80 và 160 mg Pb^{2+}/L . Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn trên máy lắc GFL 3015 của Đức ở tốc độ 100 vòng/phút trong 12 giờ (thời gian đủ để sự hấp phụ Pb^{2+} đạt đến trạng thái cân bằng, đã được xác định bằng các thí nghiệm sơ bộ) ở nhiệt độ phòng, pH giữ nguyên không điều chỉnh trong suốt thí nghiệm (dao động trong khoảng 5-6). Sau khi cân bằng, các pha rắn và lỏng được tách ra bằng cách ly tâm ở 4000 vòng/phút trong 15 phút bằng máy ly tâm DLAB DM0636 và dung dịch được lọc qua bộ lọc 0,22 μm . Dịch lọc ngay lập tức được axit hóa đến pH < 2 bằng HNO_3 đậm đặc để phân tích Pb bằng ICP-OES. Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm. Ngoài ra, kết quả dữ liệu còn sử dụng để đánh giá hiệu quả xử lý Pb^{2+} trong nước.

Khảo sát động học hấp phụ được thực hiện trong các ống polypropylen 60 mL bằng cách trộn 0,25 g than sinh học với 25 mL dung dịch KCl 0,01M chứa 120 mg Pb^{2+}/L . Hỗn hợp này sau đó được khuấy trộn trên máy lắc ở tốc độ 100 vòng/phút. Tất cả các mẫu được lắc ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, định kỳ thời gian rút mẫu ra ly tâm (4000 vòng/phút) trong 15 phút, được lọc và axit hóa đến pH < 2 bằng HNO_3 đậm đặc để phân tích Pb bằng ICP-OES. Các mô hình động học giả bậc 1 và bậc 2 đã được sử dụng để đánh giá sự phù hợp của dữ liệu thực nghiệm và tính toán hằng số động học [14].

2.4. Xử lý dữ liệu thí nghiệm

2.4.1. Tính toán kết quả

Tính toán hiệu suất thu hồi than:

$$\% \text{ hiệu suất thu hồi} = \frac{m_b}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: m_0 (g): khối lượng phân bón ban đầu trước khi nung; m_b (g): khối lượng than sinh học sau khi nung phân bón trong tủ Thermolyne của Mỹ.

Tính toán pH_{pzc} của than:

$$\Delta pH = (pH_f - pH_i) \quad (2)$$

Trong đó: pH_i : giá trị đo pH ban đầu; pH_f : giá trị đo pH sau khi cho than vào dung dịch muối KCl 0,1 M và KCl 0,01 M.

Vẽ ΔpH theo độ pH ban đầu, pH_{pzc} là điểm mà đường cong ΔpH theo độ pH vượt qua đường $\Delta pH = 0$ [11]

Tính toán hiệu suất xử lý Pb^{2+} :

$$\%H = \frac{(C_0 - C_i) \cdot 100}{C_0} \quad (3)$$

Tính toán cân bằng hấp phụ:

Dung lượng hấp phụ (mg/g):

$$q_i = \frac{(C_0 - C_i) \cdot V}{m} \quad (4)$$

Trong đó:

$\%H$: Hiệu suất xử lý Pb^{2+} của các mẫu than

C_0 (mg/L): nồng độ ban đầu của Pb^{2+}

C_i (mg/L): nồng độ Pb^{2+} trong dung dịch tại thời điểm cân bằng

V (L): thể tích dung dịch ion Pb^{2+}

m (g): khối lượng của than sinh học

q_i (mg/g): dung lượng hấp phụ Pb^{2+} tại thời điểm cân bằng.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir [15, 16]:

$$\frac{1}{q_i} = \frac{1}{K_L q_0} \frac{1}{C_i} + \frac{1}{q_0} \quad (5)$$

Vẽ $1/q$ theo $1/C$, qua đó có thể xác định q_0 và xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Phương trình đẳng nhiệt Freundlich [17]:

$$q = y/m = K_F \cdot C^{1/n_F}$$

Hay:

$$\text{Log} q_i = \frac{1}{n_F} \text{log} C_i + \text{log} K_F \quad (6)$$

Trong đó: K_L là hằng số hấp phụ Langmuir (L/mg); K_F và $1/n_F$ là các hằng số của phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich.

Vẽ $\text{log} q$ theo $\text{log} C$ để xem xét sự phù hợp của đường đẳng nhiệt hấp phụ.

Tính toán động học hấp phụ:

Để nghiên cứu cơ chế hấp phụ, mô hình động học bậc 1, mô hình động học bậc 2 đã được sử dụng để phân tích và mô hình hóa các dữ liệu hấp phụ động học [15].

Phương trình giả bậc 1:

$$\ln(q_e - q_t) - \ln q_e = -k_1 t \quad (7)$$

Hay $\ln(q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (8)$

Vẽ $\ln(q_e - q_t)$ theo t

Phương trình giả bậc 2:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{t} \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (9)$$

Vẽ $1/q_t$ theo $1/t$

q_e dung lượng hấp phụ Pb²⁺ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_t dung lượng hấp phụ Pb²⁺ tại thời điểm t

k_1 (1/giờ) và k_2 (g/mg.giờ) là hằng số vận tốc giả bậc 1, bậc 2

t (giờ): thời gian hấp phụ.

2.4.2. Xử lý số liệu

Các số liệu thu thập được tập hợp và xử lý thống kê bằng phần mềm có trong Exel. Để giảm thiểu các nguồn dẫn đến sai số, mẫu lặp đã được sử dụng trong các phân tích để đánh giá độ chính xác và sai lệch. Các công thức nghiên cứu và phân tích đều được lặp lại 3 lần. Trên SPSS 20.0 sử dụng phân tích ANOVA để xác định sự khác biệt các giá trị trung bình của các công thức nghiên cứu bằng trắc nghiệm (Tukey's test post hoc) khi giá trị xác suất < 0,05. Phân tích tương quan của Pearson đã được thực hiện cho các mối quan hệ giữa các tham số đo.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi, TOC, pH, pH_{pzc}, nhóm chức axit - bazo (H⁺/OH⁻), CEC của than sinh học

Kết quả nghiên cứu (Bảng 1) về ảnh hưởng của nhiệt độ điều chế lên hiệu suất thu hồi than, các thành phần hóa lý bề mặt than sinh học đã được trình bày chi tiết trong nghiên cứu trước đó [8].

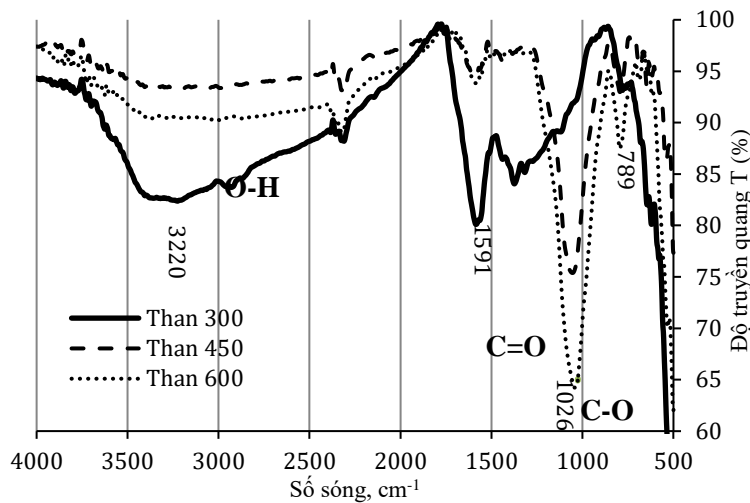
Bảng 1. Hiệu suất thu hồi và một số thành phần hóa lý bề mặt của than sinh học

t °C	% H	pH	pH _{pzc}	mmolH ⁺ /g	mmolOH ⁻ /g	% TOC	CEC, mmol/kg
300	63,0 ^b	7,91 ^a	7,4 ^a	5,1 ^b	11,3 ^a	36,7 ^b	113 ^a
SD	1,7	0,03	0,1	0,1	0,1	5,3	12
450	51,1 ^a	9,34 ^b	8,8 ^b	4,4 ^{a,b}	11, 6 ^b	61,2 ^c	144 ^b
SD	0,6	0,03	0,1	0,3	0,1	0,5	12
600	49,4 ^a	9,35 ^{a,b}	9,1 ^c	3,7 ^a	12,4 ^c	16,6 ^a	188 ^c
SD	0,1	0,22	0,1	0,2	0,2	1,8	12

SD: độ lệch chuẩn. Các chữ ^{a,b,c} trong cùng một cột thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê.

Kết quả phân tích trên máy quang phổ hồng ngoại FT/IR-4700 type A (Hình 1) cho thấy dãy đặc trưng mũi 3500-3000 cm⁻¹ của than ở 300 °C có sự hiện diện của nhóm -OH nhiều hơn [7], -OH giảm dần ở than 450 và 600 °C. Dãy mũi ở 1590-1520 cm⁻¹ quy cho liên kết nhóm carbocylat COO⁻, giảm dần khi tăng nhiệt độ điều chế than. Điều này được lý giải do

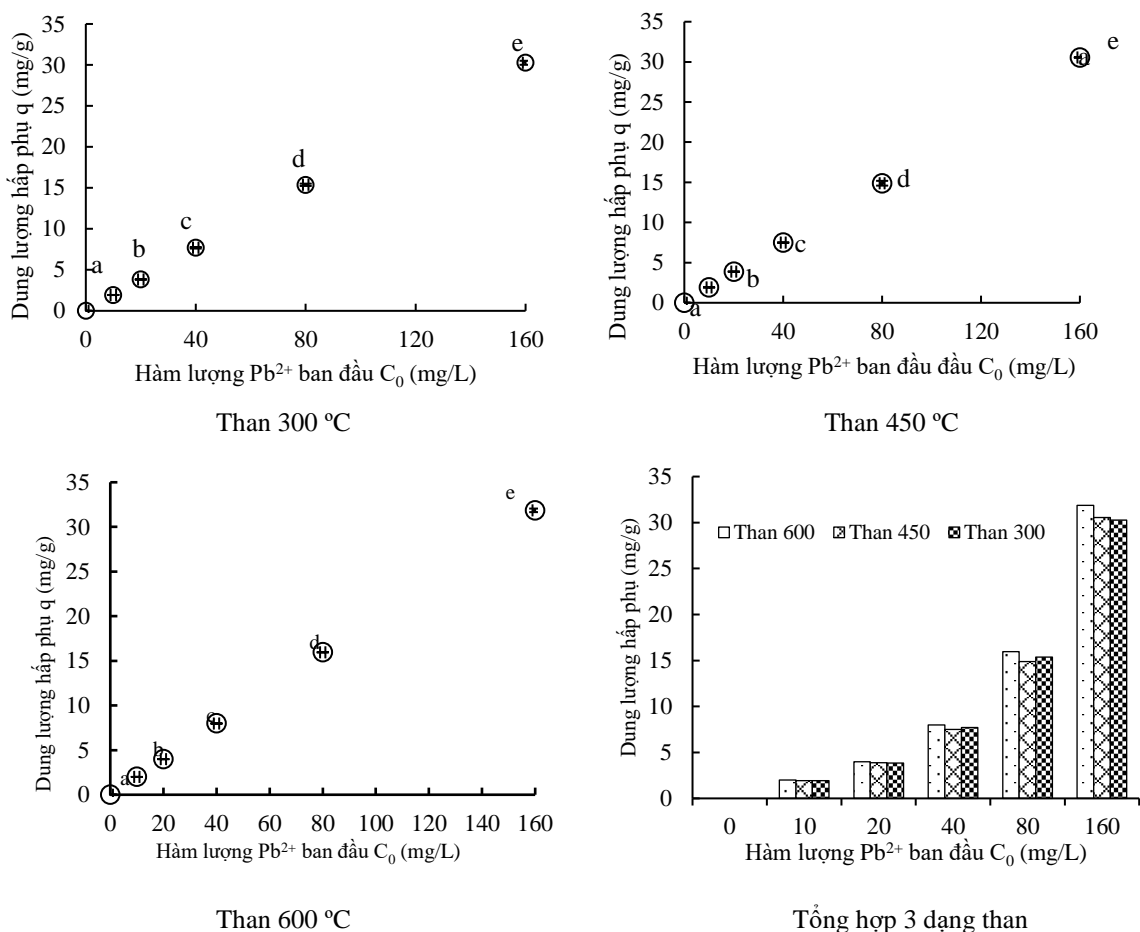
mất nước và khử carboxyl trong quá trình nhiệt phân. Những suy giảm này dẫn đến sự hình thành và ngưng tụ của các cấu trúc vòng thơm [18]. Dãy mũ ở $1160-1020\text{ cm}^{-1}$ có thể được quy cho rung động uốn cong của liên kết C-O của polysacarit hoặc cacbonat (CO_3^{2-}) [19], kết quả nghiên cứu cho thấy có dấu hiệu tăng khi nhiệt độ điều chế tăng (Hình 1), phù hợp với kết luận của các nghiên cứu trước cho rằng than sinh học được sản xuất ở nhiệt độ cao hơn được đặc trưng bởi carbon bền hơn và có độ ổn định cao hơn với đặc tính vòng thơm tăng [20]. Những kết quả này chỉ ra rằng cơ chế hấp phụ kim loại chủ yếu có liên quan cao đến các nhóm chức năng của than sinh học [19].



Hình 1. Phổ FTIR của than 300, 450 và 600 °C (tương ứng ở 300, 450 và 600 °C)

3.2. Khảo sát cân bằng hấp phụ Pb^{2+} trong nước của than sinh học

Kết quả khảo sát cân bằng hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở các nhiệt độ khác nhau (Hình 1) cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng theo nồng độ đầu C_0 của Pb^{2+} ở cả 3 dạng than, đường biểu diễn của than 300 và 450 °C có vẻ gần như nhau. Sự hấp phụ Pb^{2+} (Hình 1) đã cho thấy rõ ràng khả năng hấp phụ (hấp phụ tối, mg/g) của than chưa đạt được trạng thái bão hòa trong các điều kiện thí nghiệm, nhưng kết quả tính toán vẫn được chấp nhận, tương tự như trong nghiên cứu của Lu *et al.* [16]. Kết quả tính toán các thông số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Pb^{2+} (Bảng 2), cho thấy mô hình Langmuir và Freundlich phù hợp cho cả 3 dạng than ($R^2 > 0,9$). Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ Pb^{2+} tối đa theo Langmuir của than ở 300, 450 và 600 °C tăng lần lượt là 40,5; 43,9 và 76,9 mg/g cho thấy phù hợp với giá trị hấp phụ thực nghiệm, kết quả cũng tương đồng với nhận định trong nghiên cứu của Zhou *et al.*, là khả năng hấp phụ Pb^{2+} tăng nhanh khi tăng nhiệt độ điều chế than [5]. Hằng số n của đường đẳng nhiệt Freundlich đo cường độ trao đổi hoặc độ không đồng nhất bề mặt và cũng đã chỉ ra mức độ dễ hấp phụ khi $n > 1$ [21], trong nghiên cứu, giá trị của n đều lớn hơn 1 (1,15; 1,66; 1,7 tương ứng với 3 dạng than), điều này cho thấy điều kiện hấp phụ phù hợp. Nghiên cứu của Zhou *et al.* đã cho biết khả năng hấp phụ Pb^{2+} tăng nhanh khi tăng nhiệt độ điều chế than [5].



Hình 2. Dung lượng hấp phụ Pb^{2+} (mg/g) theo C_0 (mg/L) ở các nhiệt độ điều chế than khác nhau a,b,c,d,e: các chữ cái khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Theo Xu *et al.*, sự hấp phụ ion kim loại từ dung dịch nước thường bị chi phối bởi hóa học bề mặt và bởi các phản ứng kết tủa [14]. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ Pb^{2+} có thể do sự hiện diện của các vị trí hấp phụ tĩnh điện và các nhóm chức năng; theo Han *et al.*, than sinh học mang các nhóm chức năng bề mặt như $-COOH$ và $-OH$ (Bảng 1 và Hình 1) các nhóm chức năng này có thể tương tác với Pb^{2+} để tạo phức hay kết tủa trên bề mặt trên sinh học [22]. Than 300 °C ngoài tương tác tĩnh điện còn có hấp phụ tạo phức cho nhận với O-H, nhưng với than 450 °C liên kết tạo phức với O-H giảm mạnh và chuyển sang liên kết cho nhận e^- của liên kết C-O [19], với than 450 và 600 °C thì dung lượng hấp phụ tăng có thể do pH tăng sẽ tăng phần kết tủa của Pb^{2+} kết hợp với các thành phần khoáng chất trong than sinh học, như CO_3^{2-} và OH^- tạo thành các chất không tan trong nước [23] và khả năng đóng góp của liên kết cho nhận tăng mạnh (Hình 1). Kết quả này cũng tương đồng với báo cáo của Han *et al.* cho rằng nhiều nghiên cứu đã chứng minh khả năng hấp phụ Pb^{2+} cao của than sinh học, bao gồm trao đổi ion, tạo phức với các nhóm chức có chứa oxy, kết tủa với các thành phần vô cơ và tương tác với các electron π ($C = C$) [2].

Kết quả tính toán dung lượng hấp phụ Pb^{2+} tối đa (Bảng 2) cho kết quả q_0 dao động 40,5-76,9 mg/g, cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của Kołodynska *et al.* có q_0 dao động 76,1 đến 88,2 mg/g cũng trên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò [24]. So với kết quả nghiên cứu của Chen *et al.* cho q_0 là 50,4 mg/g với than sinh học có nguồn gốc cũng từ phân bò được điều chế ở 300 °C, là cao hơn trong nghiên cứu có thể do tốc độ lên nhiệt chậm hơn

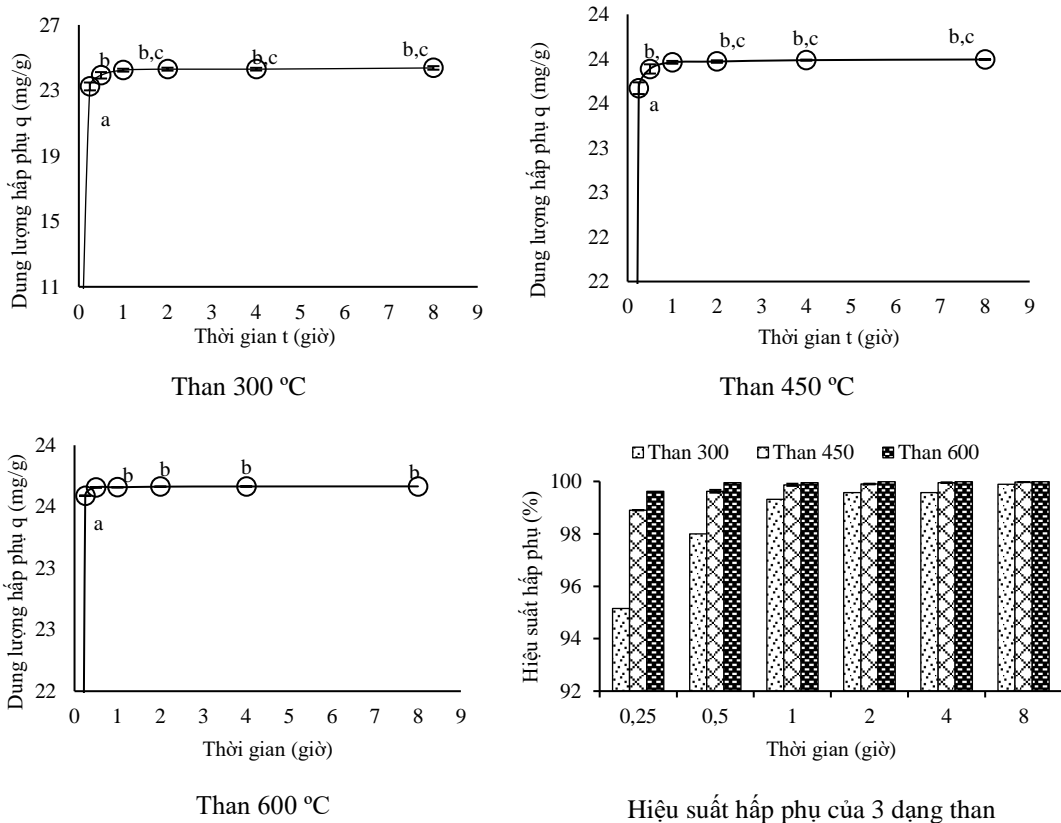
5 °C/phút so với 10 °C/phút và thời gian lưu dài hơn 4 giờ so với 2 giờ [23]. Các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} tối đa lên một số dạng than hoạt tính (là sản phẩm hoạt hóa của than sinh học) trong bài viết của Salih *et al.* cho kết quả trung bình 68,5 mg/g cũng không khác nhiều so với kết quả nghiên cứu [25]. Tuy nhiên, trong báo cáo cũng đề cập đến quá trình hoạt hóa than sinh học sau khi nung bằng hóa chất như axit sulfuric, axit photphoric, axit nitric, $ZnCl_2$... là phức tạp và tốn kém [25].

Bảng 2. Biểu diễn dung lượng hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học được điều chế ở các nhiệt độ

Mô hình	Vật liệu	Các thông số		R ²
Mô hình Langmuir	Than 300 °C	q_0 (mg/g) = 40,5	$K_L = 0,5$ L/mg	0,99
	Than 450 °C	q_0 (mg/g) = 43,9	$K_L = 0,13$ L/mg	0,93
	Than 600 °C	q_0 (mg/g) = 76,9	$K_L = 8,1$ L/mg	0,98
Mô hình Freundlich	Than 300 °C	$n_F = 1,15$	$K_F = 5,0$	0,99
	Than 450 °C	$n_F = 1,66$	$K_F = 5,6$	0,95
	Than 600 °C	$n_F = 1,71$	$K_F = 1,7$	0,95

3.3. Khảo sát động học hấp phụ Pb^{2+} trong nước của than sinh học

Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ có sự tăng nhanh trong 15 phút đầu tiên ở cả 3 dạng than 300, 450, 600 °C, cụ thể hiệu suất hấp phụ so với dung lượng tối đa q_e lần lượt là 95,2; 98,9; 99,6% (Hình 3).



Hình 3. Biểu diễn dung lượng hấp phụ q (mg/g) theo t (giờ)
a,b,c: các chữ cái khác nhau thể hiện sự sai khác có ý nghĩa thống kê

Sau đó quá trình hấp phụ chậm dần và sau 1 giờ xem như dừng lại, lần lượt là 99,3; 99,9; 99,9%. Sự hấp phụ Pb^{2+} ban đầu rất nhanh, có thể được kiểm soát bởi sự trao đổi cation, sự tạo phức, chủ yếu xảy ra trên các bề mặt bên ngoài của chất hấp phụ [23] và sau đó chậm lại, có thể là do sự khuếch tán bên trong [26].

Bảng 3. Thông số động học hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học

Mô hình	Nhiệt độ nung	q_e	Hằng số động học	q (thực nghiệm)	R^2
		mg/g	$k_1(1/giờ)$	mg/g	
Giả bậc 1	Than 300 °C	0,47	0,39	23,90	0,76
	Than 450 °C	0,09	0,41	24,00	0,75
	Than 600 °C	0,02	0,83	24,00	0,67
Mô hình	Nhiệt độ nung	q_e	Hằng số động học	q (thực nghiệm)	R^2
		mg/g	$k_2(g/(mg.giờ))$	mg/g	
Giả bậc 2	Than 300 °C	23,92	3,49	23,90	0,98
	Than 450 °C	24,04	17,31	24,00	0,97
	Than 600 °C	23,98	43,47	24,00	0,87

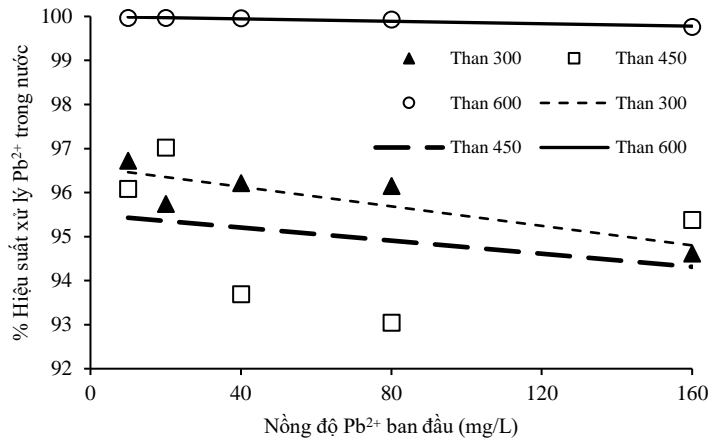
Kết quả tính toán các thông số động học trong nghiên cứu (Bảng 3) cho thấy, với mô hình động học giả bậc 1 có mối tương quan R^2 dao động trong khoảng 0,67-0,76, giá trị q_e tính toán hoàn toàn không phù hợp với giá trị thực nghiệm. Cụ thể, q_e tính toán cho 3 dạng than dao động 0,47-0,02 mg/g, trong khi giá trị thực nghiệm là 23,8 mg/g. Do đó, mô hình động học giả bậc 1 là không phù hợp để giải thích động học quá trình hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học trong nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu tương đồng với nghiên cứu của Kolodynska *et al.* cho rằng mô hình giả bậc 1 không phù hợp do các giá trị tính toán và giá trị thực nghiệm là rất khác nhau [24]. Kết quả cũng tương tự như trong nghiên cứu của Ding *et al.* [26].

Theo kết quả tính toán từ mô hình động học giả bậc 2 của nghiên cứu (Bảng 3) cho thấy có mối tương quan chặt ($R^2 = 0,87-0,98$) và kết quả tính toán q_e cũng phù hợp với kết quả thực nghiệm. Do đó, có thể sử dụng mô hình động học giả bậc 2 để giải thích động học quá trình hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò là phù hợp. Điều này cũng có nghĩa là quá trình động học được kiểm soát bởi sự hấp phụ hóa học [24], khi đó quá trình hấp phụ hóa học liên quan đến liên kết hóa trị thông qua việc chia sẻ hoặc trao đổi electron giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ [23]. Kết quả cũng cho thấy k_2 tăng theo nhiệt độ điều chế than sinh học, cụ thể k_2 có giá trị lần lượt là 3,5; 17,3; 43,5 (g/(mg.giờ)) tăng.

3.4. Hiệu suất xử lý Pb^{2+} trong nước theo nồng độ ban đầu

Kết quả nghiên cứu (Hình 4) cho thấy khi nồng độ ban đầu tăng từ 0 đến 160 mg/L thì hiệu suất xử lý Pb^{2+} trong nước giảm, cụ thể với than 300 giảm từ 97 về 94,6%, than 450 dao động 97-93%, than 600 gần như không đổi, dao động 99,9-99,7%. Điều này có thể được lý giải do nồng độ dung dịch ban đầu thấp, diện tích bề mặt và tính khả dụng của các vị trí hấp phụ tương đối cao và các ion Pb^{2+} dễ dàng bị hấp phụ và loại bỏ. Ở nồng độ dung dịch ban đầu cao hơn, tổng số vị trí hấp phụ có sẵn bị hạn chế, do đó dẫn đến giảm hiệu suất xử lý. Hơn nữa, khi tăng nồng độ ban đầu sẽ dẫn đến quá trình cạnh tranh giữa khả năng hòa tan các hợp chất hữu cơ trong than để hình thành phức, điều này sẽ làm giảm khả năng hấp phụ Pb^{2+} lên than. Lý giải này được minh chứng rõ nhất trong than 450 °C hơn 300 và 600 °C ứng với hàm lượng hữu cơ tương ứng là 61,2; 36,7 và 16,6% (Bảng 1). Kết quả cũng tương đồng với nghiên cứu của Mahdi *et al.*, cho rằng hiệu suất loại bỏ Pb^{2+} tăng khi tăng nhiệt độ điều chế than [27].

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy việc sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ phân bò được điều chế ở nhiệt độ 600 °C để xử lý Pb^{2+} cho kết quả rất khả quan với hiệu suất trên 99% trong khoảng hàm lượng ô nhiễm Pb^{2+} đến 160 mg/L.



Hình 4. Hiệu suất xử lý Pb^{2+} trong nước theo nồng độ ban đầu

4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên, cho phép rút ra một số kết luận như sau:

Kết quả cho thấy nhiệt độ điều chế than tương quan chặt chẽ và tỷ lệ thuận với các thông số $mmolOH$, pH_{pzc} , pH và tương quan yếu với TOC. Các thông số hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học ở các nhiệt độ điều chế như 300, 450 và 600 °C cho kết quả dung lượng hấp phụ tối đa lần lượt 40,5; 21,1 và 76,9 mg/g. Cả 2 mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của Langmuir và Freundlich phù hợp với quá trình hấp phụ Pb^{2+} . Kết quả nghiên cứu động học cho thấy tốc độ hấp phụ bão hòa Pb^{2+} lên than sinh học trong khoảng 1 giờ. Mô hình động học giả bậc 2 phù hợp để giải thích quá trình động học hấp phụ Pb^{2+} lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò ở các nhiệt độ điều chế. Qua nghiên cứu, cho thấy khả năng sử dụng than sinh học có nguồn gốc từ phụ phẩm chăn nuôi, cụ thể là phân bò được điều chế ở 600 °C để loại bỏ Pb^{2+} trong nước là có tính khả thi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Biati A., Moar M., Karbassi AR., Hassani A. - Role of saline water in removal of heavy elements from industrial wastewaters, *International Journal of Environmental Research* **4** (1) (2010) 177-182.
2. Han L., Qian L., Hu Q., Liu R. - Lead adsorption by biochar under the elevated competition of cadmium and aluminum, *Scientific Reports* **7** (1) (2017) 1-11.
3. Trazzi P.A., Leahy J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W. - Adsorption and desorption of phosphate on biochars, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4** (2016) 37-46.
4. Yang X., Zhang S., Ju M., Liu L. - Preparation and Modification of Biochar Materials and their Application in Soil Remediation, *Applied Sciences* **9** (2019) 1365.
5. Zhou Z., Xu Z., Feng Q., Yao D., Yu, J. - Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of lead, cadmium and copper on tobacco stem biochar, *Journal of Cleaner Production* **187** (2018) 1-26.

6. Mandu I., Bin G., Wenchuan D., Pullammanappallil, Andrew R. Z., Xinde C. - Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse, *Separation Science and Technology* **46** (12) (2011) 1950-1956.
7. Kiran Y K., Barkat A., Xiao-qiang C., Ying F., Feng-shan P., Lin T. - Cow manure and cow manure-derived biochar application as a soil amendment for reducing cadmium availability and accumulation by *Brassica chinensis* L. in acidic red soil, *Journal of Integrative Agriculture*, 16(3) (2017) 725-734.
8. Nguyễn Văn Phương, Nguyễn Thị Cẩm Nhung, Lâm Thị Mỹ Ngọc - Cân bằng và động học hấp phụ của đồng lên than sinh học có nguồn gốc từ phân bò, *Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm* **18** (2) (2019) 78-88.
9. CEN/TS 14429: 2005 - Characterization of waste – Leaching behaviour test – Influence of pH on leaching with initial acid/base addition, *Comite Europeen de Normalisation* (2005).
10. Yoo G., Kim H., Chen J., Kim Y. - Effects of biochar addition on nitrogen leaching and soil structure following fertilizer application to rice paddy soil, *Soil Science Society of America Journal* **78** (3) (2014) 852-861.
11. Trần Thị Tú - Đặc điểm hóa lý của than sinh học điều chế từ vỏ trấu, *Tạp chí Khoa học - Đại học Huế* **120** (6) (2016) 233-247.
12. TCVN 8941:2011 - Chất lượng đất - Xác định cacbon hữu cơ tổng số - Phương pháp Walkey Black, Hà Nội (2011).
13. Cheung W.H., Lau S.S.Y., Leung, S.Y., Ip A.W.M., McKay G. - Characteristics of chemical modified activated carbons from bamboo scaffolding, *Chinese Journal of Chemical Engineering* **20** (3) (2012) 515-523.
14. Xu X., Cao X., Zhao L., Wang H. - Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar, *Environ Sci Pollut Res* **20** (58) (2013) 358-368.
15. Jain C. K. - Adsorption of zinc onto bed sediments of the River Ganga: adsorption models and kinetics, *Hydrological Sciences-Journal-des Sciences Hydrologiques* **46** (3) (2001) 419-434.
16. Lu Xue Q., Bibby R.L., Ford R.B., Webster-Brown J.G. - Creating metal-spiked bed sediments: A case study from Orewa estuary, New Zealand, *Environmental Toxicology and Chemistry* **27** (10) (2008) 2088-2096.
17. Sangiumsak N., Punrattanasin P. - Adsorption behavior of heavy metals on various Soils, *Pol. J. Environ. Stud* **23** (3) (2014) 853-865.
18. Zhang H., Chen C., Gray E.M., Boyd S.E. - Effect of feedstock and pyrolysis temperature on properties of biochar governing end use efficacy, *Biomass and Bioenergy* **105** (2017) 136-146.
19. Ding Y., Liu Y., Li Z., Tan X., Huang X. - Competitive removal of Cd (II) and Pb (II) by biochars produced from water hyacinths: performance and mechanism, *RSC Advances* (2016) 1-28.
20. Singh B., Arbertain Marta C., Lehmann J. - Biochar: A guide to analytical methods, *CRC Press/Taylor and Francis Group* (2017).

21. Khalil A., Sergeevich N., Borisova V. - Removal of ammonium from fish farms by biochar obtained from rice straw: Isotherm and kinetic studies for ammonium adsorption, *Adsorption Science & Technology* **36** (5-6) (2018) 1294-1309.
22. Han L., Sun H., Ro K.S., Sun K., Libra J.A. - Removal of antimony (III) and cadmium (II) from aqueous solution using animal manure-derived hydrochars and pyrochars, *Bioresource Technology* **234** (2017) 77-85.
23. Chen Z.-L., Zhang J.-Q., Huang L., Yuan Z.-H., Li Z.-J., Liu, M.-C. - Removal of Cd and Pb with biochar made from dairy manure at low temperature, *Journal of Integrative Agriculture* **18** (1) (2019) 201-210.
24. Kołodynska D., Wnetrzak R., Leahy J.J., Hayes M.H.B., Kwapinski W., Hubicki, Z. - Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chemical Engineering Journal* **197** (2012) 295-305.
25. Salih H.; Musaad, S.; Sorial, G.; Patterson, Craig L.; Schock, M., Lead Adsorption into Activated Carbon: A Critical Review of the Literature. Chapter 1, *Advances in Environmental Research*, Vol.34, Nova Science Publishers, Inc, Hauppauge, NY, (2014) 1-24.
26. Ding W., Dong X., Ime I M., Gao B., Ma L Q. - Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars, *Chemosphere* **105** (2014) 68-74.
27. Mahdi Z., Yu Q J., Hanandeh A E. - Removal of lead (II) from aqueous solution using date seed-derived biochar: batch and column studies, *Applied Water Science* **8** (181) (2018) 1-13.

ABSTRACT

ASSESSMENT OF Pb²⁺ ABSORPTION CAPACITY IN WATER OF COW MANURE DERIVED BIOCHAR

Nguyen Van Phuong*, Le Thi Thuy Trang,
Nguyen Thi Cam Nhung, Nguyen Thanh Lam, Lam Thi My Ngoc
Industrial University of Ho Chi Minh City
*Email: nvphccb@gmail.com

Biochar derived from animal waste is currently attracting much attention on the adsorption potential for water environment treatment. Investigation of adsorption mechanism and treatment efficiency of Pb²⁺ in water by cow manure derived biochar at 300, 450 and 600 °C temperatures was conducted. The biochar was equilibrated with Pb²⁺ solution at different concentrations, ranging from 0 to 160 mg/L for about 12 hours, and kinetic survey was conducted by exposing biochar to a solution containing 40 mgPb²⁺/L. Pb²⁺ adsorption process is suitable for Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for all 3 types of biochar. The maximum adsorption capacity of Pb²⁺ for biochar prepared at 300, 450 and 600 °C is 40.5; 21.1 and 76.9 mg/g, respectively. The kinetic survey shows that the adsorption process reaches equilibrium after 1 hour and the second pseudo model is suitable to explain the Pb²⁺ adsorption kinetics to 3 types of biochar. The results indicate that cow manure is a waste that can be converted into valuable biochar as an adsorbent to remove Pb²⁺ from the water environment.

Keywords: Equilibrium and kinetics, adsorption of Pb²⁺, cow manure, biochar.