

## REMOVAL OF AMMONIUM USING CLINOPTILOLITE MODIFIED BY NaCl AND ULTRASOUND

Nguyen Thi Tuyet, Nguyen Dinh Vinh\*

TNU - University of Sciences

| ARTICLE INFO                                                                                                     | ABSTRACT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Received:</b> 27/01/2021</p> <p><b>Revised:</b> 02/5/2021</p> <p><b>Published:</b> 11/5/2021</p>           | <p>Water sources polluted by ammonium negatively affect human health and the ecosystem, so the removal of this compound is essential. This paper focused on the ability of clinoptilolite modified by NaCl and ultrasonic waves (SNa-CL) in treating ammonium. The effect of factors such as pH, initial ammonium concentration and contact time on removal efficiency have been studied in detail. The results showed that the treatment reached the highest efficiency at pH=6 and after 90 minutes. The first, second-order and Elovich kinetic models were used to analyze the experimental data and it was found that the kinetics of the adsorption process was most suitable for the second-order kinetic. The adsorption isotherm was investigated using the Langmuir, Freundlich and Temkin models. Experimental data were consistent with the Langmuir and Temkin models. The maximum adsorption capacity calculated according to the Langmuir model was 24.42 mg/g.</p> |
| <p><b>KEYWORDS</b></p> <p>Ammonium</p> <p>Clinoptilolite</p> <p>Adsorption</p> <p>Efficiency</p> <p>Modified</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |

## LOẠI BỎ AMONI BẰNG CLINOPTILOLITE BIẾN TÍNH BỞI NaCl VÀ SÓNG SIÊU ÂM

Nguyễn Thị Tuyết, Nguyễn Đình Vinh\*

Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

| THÔNG TIN BÀI BÁO                                                                                                   | TÓM TẮT                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>Ngày nhận bài:</b> 27/01/2021</p> <p><b>Ngày hoàn thiện:</b> 02/5/2021</p> <p><b>Ngày đăng:</b> 11/5/2021</p> | <p>Nguồn nước bị ô nhiễm bởi amoni có ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người và hệ sinh thái, do đó việc loại bỏ hợp chất này là rất cần thiết. Bài báo này tập trung vào việc đánh giá khả năng xử lý amoni của vật liệu clinoptilolite được biến tính bởi NaCl và sóng siêu âm (SNa-CL). Sự ảnh hưởng của các yếu tố như pH, thời gian và nồng độ amoni ban đầu đến hiệu suất loại bỏ đã được nghiên cứu chi tiết. Kết quả cho thấy quá trình xử lý đạt hiệu suất cao nhất ở pH=6 và sau 90 phút. Các mô hình động học bậc 1, bậc 2 và Elovich được sử dụng để phân tích dữ liệu thực nghiệm và thấy rằng động học của quá trình hấp phụ phù hợp nhất với mô hình động học bậc 2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu bằng việc sử dụng mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Temkin. Dữ liệu thực nghiệm đều phù hợp với mô hình Langmuir và Temkin. Dung lượng hấp phụ cực đại tính toán theo mô hình Langmuir đạt 24,42 mg/g.</p> |
| <p><b>TỪ KHÓA</b></p> <p>Amonium</p> <p>Clinoptilolite</p> <p>Hấp phụ</p> <p>Hiệu suất</p> <p>Biến tính</p>         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.3955>

\* Corresponding author. Email: vinhnd@tnu.edu.vn

## 1. Giới thiệu

Nitơ (N) là nguyên tố thiết yếu cho sự phát triển của sinh vật và các hợp chất phổ biến chứa N là amoni ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrat ( $\text{NO}_3^-$ ) và nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ). Chúng cung cấp nguồn dinh dưỡng cho cây. Tuy nhiên, khi nồng độ của các hợp chất này vượt ngưỡng cho phép, chúng sẽ ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe của con người và hệ sinh thái [1]. Vì vậy việc loại bỏ các hợp chất chứa N ra khỏi nguồn nước là rất cần thiết. Amoni tồn tại ở dạng cation, nguồn phát thải đa dạng (phân bón, nước thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp) và dễ dàng chuyển hóa thành các hợp chất độc hại chứa N nên việc loại bỏ hợp chất này thu hút được nhiều sự quan tâm [2].

Trong những năm gần đây có nhiều phương pháp được đề xuất để xử lý amoni như lọc màng, thẩm thấu ngược, sinh học, hóa học và hấp phụ. Trong đó phương pháp hấp phụ được nghiên cứu nhiều bởi vì thiết bị đơn giản, dễ vận hành, giá thành rẻ và vật liệu hấp phụ đa dạng [3]. Trong các loại vật liệu được sử dụng thì clinoptilolite (CL) được nghiên cứu nhiều, bởi vì CL có dung lượng trao đổi ion lớn, cấu trúc xốp và diện tích bề mặt lớn [4]. Đặc biệt, CL là loại vật liệu phổ biến trong tự nhiên và có độ bền hóa học và vật lý cao [5]. Việc sử dụng CL trong việc loại bỏ amoni đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu và các kết quả chỉ ra rằng, CL là vật liệu phù hợp cho việc loại bỏ amoni ra khỏi nước [6], [7]. Tuy nhiên, theo tìm hiểu của chúng tôi thì chưa có công trình nào đề cập đến việc sử dụng CL biến tính hóa học kết hợp với siêu âm (SNa-CL) để hấp phụ amoni.

Nghiên cứu này sẽ tập trung vào việc đánh giá hiệu quả của vật liệu SNa-CL trong việc loại bỏ amoni ra khỏi dung dịch nước. Sự ảnh hưởng của các yếu tố đến quá trình hấp phụ như pH của dung dịch, thời gian hấp phụ, nồng độ amoni sẽ được nghiên cứu chi tiết. Động học và nhiệt động của quá trình hấp phụ cũng sẽ được nghiên cứu thông qua việc phân tích dữ liệu thực nghiệm bằng các mô hình lý thuyết.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  đều có độ tinh khiết phân tích và được sử dụng trực tiếp. Bột zeolite tự nhiên chứa 80% CL được mua từ công ty Zeochem (Slovakia). Các dung dịch sử dụng trong thí nghiệm đều được pha bằng nước cất hai lần.

### 2.2. Biến tính CL

Vật liệu CL được biến tính bằng phương pháp hóa siêu âm theo như tài liệu [8]. Cụ thể, trộn 10g CL với 50mL  $\text{NaCl}$  2M và hỗn hợp được tác động bằng sóng siêu âm với tần số 35 Hz ở 60°C trong 30 phút. Chất rắn được tách ra khỏi chất lỏng bằng cách ly tâm với tốc độ 4000 vòng/phút và được rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần cho đến khi dung dịch nước rửa không tạo kết tủa với dung dịch bạc nitrat 0,1M. Cuối cùng, mẫu thu được được làm khô ở 100°C trong 24h và được ký hiệu là SNa-CL.

### 2.3. Nghiên cứu hấp phụ

Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện bằng cách trộn 0,5g SNa-CL với 50 ml dung dịch amoni ở 25°C. Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH, các thí nghiệm được tiến hành trong khoảng pH từ 3,0 đến 8,0. Trong thí nghiệm về ảnh hưởng của nồng độ, nồng độ amoni trong dung dịch được thay đổi từ 30 đến 500 mg/l. Các thí nghiệm nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ được tiến hành với thời gian phản ứng từ 10 đến 120 phút. Sau khi hấp phụ, chất rắn được tách ra khỏi dung dịch bằng phương pháp ly tâm với tốc độ 6000 vòng/phút. Nồng độ amoni trong dung dịch được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ (UV-Vis) ở bước sóng 655 nm trên thiết bị V-770.

Dung lượng hấp phụ amoni tại thời điểm cân bằng ( $q_e$ ) và ở thời điểm t sau hấp phụ ( $q_t$ ) được xác định qua công thức:

$$q_e = \frac{c_o - c_e}{w} V \quad (1)$$

$$q_t = \frac{c_o - c_t}{w} V \quad (2)$$

Trong đó:  $C_e$  và  $C_t$  là nồng độ amoni tại thời điểm cân bằng và sau  $t$  phút (mg/L);  $V$  (L) là thể tích làm việc của dung dịch chất hấp phụ và  $w$  (g) là khối lượng của chất hấp phụ đã sử dụng cho thí nghiệm. Mỗi thí nghiệm được lặp lại và kết quả tính giá trị trung bình với sai số được chấp nhận dưới 2%. Hiệu suất xử lý amoni ( $RE$ , %) bằng SNa-CL được tính theo công thức:

$$RE = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} 100 \quad (3)$$

Trong đó:  $C_o$ ,  $C_t$  là nồng độ amoni đầu vào và đầu ra của dung dịch hấp phụ (mg/L)

- Các mô hình động học hấp phụ để đánh giá kết quả thực nghiệm [9]:

Mô hình động học bậc 1: thường được sử dụng để mô tả quá trình hấp phụ đối với hệ hấp phụ rắn - lỏng. Theo mô hình này, quá trình hấp phụ thiên về dạng vật lý, lực hấp phụ yếu. Phương trình động học bậc 1 có dạng sau:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

Mô hình động học bậc 2: mô hình này có liên quan đến quá trình hấp phụ hóa học và phương trình động học bậc 2 có dạng:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (5)$$

Trong đó:  $q_e$  là dung lượng hấp phụ ở thời điểm cân bằng;  $q_t$  (mg/g) là dung lượng hấp phụ ở thời điểm  $t$  bất kỳ;  $k_1$  (thời gian<sup>-1</sup>);  $k_2$  (g/mg.thời gian) là các hằng số tương ứng của mô hình động học bậc 1 và mô hình động học bậc 2.

Mô hình Enlovich: mô hình này thường được sử dụng để nghiên cứu quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm như kim loại nặng, photpho, thuốc nhuộm trong môi trường nước. Phương trình của mô hình có dạng:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (6)$$

Trong đó:  $\alpha$  (mg/g.thời gian) và  $\beta$  (g/mg) là các hằng số của mô hình. Hằng số  $\beta$  có liên quan đến mức độ bao phủ bề mặt và năng lượng hoạt hóa hóa học bề mặt chất hấp phụ.

- Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ để đánh giá kết quả thực nghiệm [10]:

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir: phương trình có dạng:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Trong đó:  $C_e$  là nồng độ amoni tại thời điểm cân bằng (mg/L);  $K_L$  là hằng số (cân bằng) hấp phụ Langmuir (L/mg),  $q_m$  là dung lượng hấp thụ tối đa của chất hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ). Từ giá trị  $K_L$  có thể xác định được tham số cân bằng  $R_L$ .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o(max)} \quad (8)$$

Trong đó:  $C_o(max)$  là nồng độ ban đầu tối đa của dung dịch hấp phụ,  $R_L$  là hằng số cho biết mức độ thuận lợi của quá trình hấp phụ, cụ thể là:  $R_L > 1$ , không thuận lợi;  $0 < R_L < 1$ , thuận lợi và  $R_L = 0$ , không thể đảo ngược.

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich: là mô hình mô tả số liệu thực nghiệm trên cơ sở giả thuyết sự hấp phụ nhiều lớp trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu hấp phụ. Phương trình có dạng:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Trong đó:  $K_F$  là hằng số hấp phụ Freundlich (mg/g) và là đại lượng có thể dùng để đặc trưng cho khả năng hấp phụ của hệ, giá trị  $K_F$  lớn đồng nghĩa với hệ có khả năng hấp phụ cao, hệ số  $1/n$  đặc trưng cho cường độ hấp phụ của hệ, cụ thể là với hệ hấp phụ lỏng - rắn,  $n$  có giá trị nằm trong khoảng từ 1-10 thể hiện sự thuận lợi của mô hình.

Mô hình Temkin: thường được sử dụng để chỉ ra sự tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ dựa trên giả thuyết nhiệt hấp phụ giảm một cách tuyến tính. Phương trình của mô hình có dạng sau:

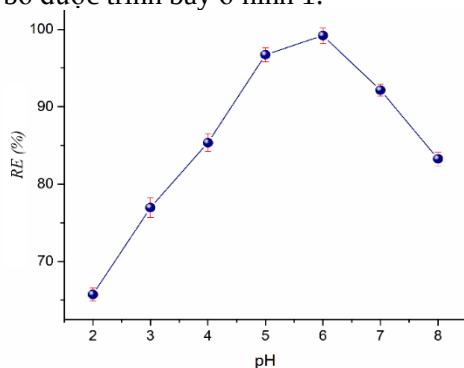
$$q_e = B \ln(K_T C_e) \quad (10)$$

Trong đó:  $K_T$  là hằng số liên kết cân bằng (L/mg) tương ứng với năng lượng liên kết cực đại và hằng số  $B$  liên quan đến nhiệt hấp phụ.

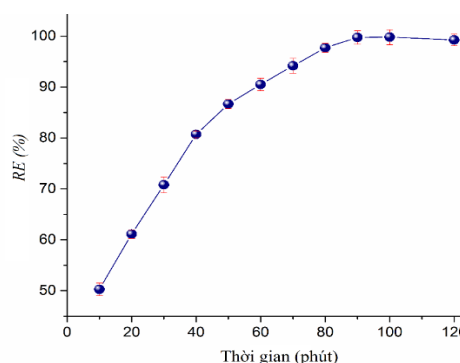
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hấp phụ amoni bởi SNa-CL

Thí nghiệm được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch amoni đến hiệu quả hấp phụ bằng SNa-CL với nồng độ amoni đầu vào là 100 mg/L tại 298K trong thời gian 120 phút. Giá trị pH thay đổi trong khoảng từ 2,0 - 8,0. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến hiệu suất loại bỏ được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ amoni của SNa-CL



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu quả xử lý amoni bằng SNa-CL

Từ hình 1 có thể thấy rằng, hiệu suất loại bỏ amoni bằng vật liệu SNa-CL phụ thuộc đáng kể vào pH của dung dịch. Cụ thể,  $RE$  tăng từ 65,73% tại pH=2 và đến 99,21% tại pH=6. Tuy nhiên, khi giá trị pH tiếp tục tăng đến 7 hoặc 8 thì hiệu suất có xu hướng giảm xuống. Kết quả này cho thấy pH=6 là giá trị tối ưu cho quá trình loại bỏ  $\text{NH}_4^+$  bằng SNa-CL. Sự phụ thuộc của  $RE$  vào pH có thể được giải thích từ khả năng trao đổi ion của  $\text{NH}_4^+$  và sự biến đổi của ion này. Ở giá trị pH thấp, sự trao đổi cation của  $\text{NH}_4^+$  sẽ bị cạnh tranh bởi ion  $\text{H}^+$ , dẫn đến hiệu suất xử lý thấp. Mặc dù ở giá trị pH cao (7, 8), sự cạnh tranh của ion  $\text{H}^+$  không còn nữa, nhưng ion  $\text{NH}_4^+$  sẽ bị chuyển hóa sang dạng phân tử  $\text{NH}_3$  nên làm giảm khả năng hấp phụ của SNa-CL [2].

#### 3.2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu quả xử lý amoni bằng SNa-CL

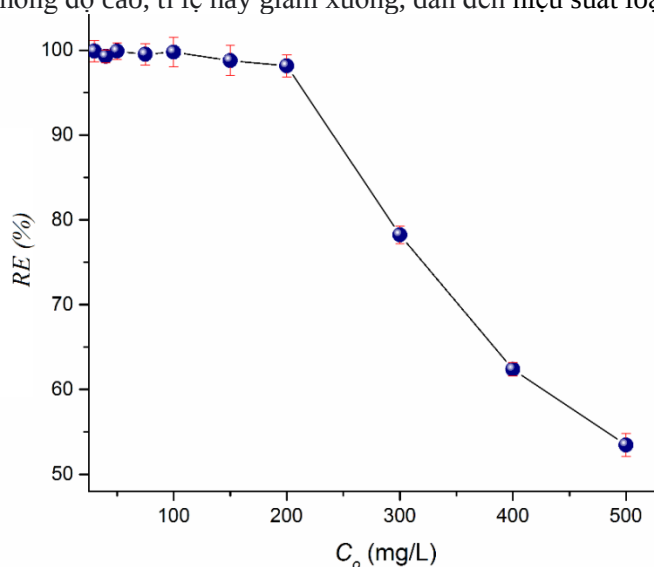
Nhằm đánh giá ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ  $\text{NH}_4^+$  của SNa-CL các thí nghiệm được tiến hành ở pH=6, nồng độ  $\text{NH}_4^+$  bằng 100 mg/L và thời gian hấp phụ được thay đổi từ 10 đến 120 phút. Kết quả thí nghiệm được thể hiện trong hình 2.

Từ hình 2 có thể thấy rằng trong khoảng thời gian từ 10 đến 40 phút, tốc độ loại bỏ amoni tăng nhanh sau đó giảm dần (từ 40 đến 90 phút) và gần như không biến đổi khi thời gian hấp phụ đạt 90 phút hoặc 120 phút. Nguyên nhân có thể được giải thích là: theo thuyết hấp phụ đẳng nhiệt ngay từ đầu, các vị trí hoạt động trên bề mặt của SNa-CL đã có sẵn nên các quá trình hấp phụ xảy ra với tốc độ nhanh hơn. Sau 90 phút tiếp xúc, các ion  $\text{NH}_4^+$  đã chiếm giữ các vị trí hoạt động đáng kể trên bề mặt SNa-CL và nếu để thời gian dài khi mà lượng  $\text{NH}_4^+$  hấp phụ tích tụ trên bề mặt vật liệu càng nhiều, tốc độ di chuyển ngược lại của  $\text{NH}_4^+$  vào trong nước càng lớn, hiệu suất hấp phụ gần như không tăng (hoặc tăng rất chậm). Trong trường hợp của nghiên cứu này, thời gian hấp phụ tối ưu là 90 phút.

#### 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ amoni đầu vào đến hiệu quả xử lý amoni bằng SNa-CL

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ amoni ban đầu đến  $RE$ , các thí nghiệm được tiến hành ở pH=6, thời gian hấp phụ là 90 phút và nồng độ ban đầu ( $C_0$ ) của  $NH_4^+$  trong dung dịch nằm trong khoảng 30-500 mg/L. Kết quả thực nghiệm được trình bày trên hình 3.

Từ hình 3 cho thấy hiệu suất xử lý đạt trên 99% khi nồng độ ban đầu của  $NH_4^+$  nằm trong khoảng từ 30 đến 100 mg/L và giảm nhẹ xuống 98% khi nồng độ đạt đến 200 mg/L và giảm nhanh khi nồng độ tăng đến 300, 400 và 500 mg/L. Nguyên nhân dẫn đến điều này là khi nồng độ  $NH_4^+$  thấp, tỉ lệ tâm hấp phụ trên bề mặt vật liệu hấp phụ SNa-CL so với số lượng ion  $NH_4^+$  lớn nên hiệu suất cao. Ở nồng độ cao, tỉ lệ này giảm xuống, dẫn đến hiệu suất loại bỏ giảm.



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ amoni đầu vào đến hiệu quả xử lý amoni bằng SNa-CL

### 3.4. Mô hình động học hấp phụ $NH_4^+$ bằng SNa-CL

Động học của sự hấp phụ amoni lên SNa-CL được nghiên cứu bằng cách phân tích dữ liệu thực nghiệm trong thí nghiệm ảnh hưởng của thời gian bằng ba mô hình động học bao gồm mô hình động học bậc 1, bậc 2 và Elovich. Các thông số tính toán từ các mô hình được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số của các mô hình động học của quá trình hấp phụ amoni bằng SNa-CL

| Mô hình động học       | Thông số                    |                |       |
|------------------------|-----------------------------|----------------|-------|
| Mô hình động học bậc 1 | $k_1$ (phút <sup>-1</sup> ) | $q_e$ (mg/g)   | $R^2$ |
|                        | 0,049                       | 9,79           | 0,916 |
| Mô hình động học bậc 2 | $k_2$ (g/mg.phút)           | $q_e$ (mg/g)   | $R^2$ |
|                        | $5,51 \cdot 10^{-3}$        | 10,04          | 0,970 |
| Mô hình Elovich        | $\alpha$ (mg/g.phút)        | $\beta$ (g/mg) | $R^2$ |
|                        | 1,98                        | 0,447          | 0,965 |

Sự tương quan giữa dữ liệu thực nghiệm và dữ liệu mô hình được đánh giá thông qua hệ số tương quan  $R^2$ . Giá trị  $R^2$  của cả 3 mô hình động học bậc 1, bậc 2 và mô hình Elovich đều khá cao ( $R^2 > 0,9$ ), điều này cho thấy cả 3 mô hình đều phù hợp với miêu tả dữ liệu thực nghiệm hấp phụ  $NH_4^+$  lên bề mặt SNa-CL. Tuy nhiên, trong 3 mô hình động học thì hệ số tương quan  $R^2$  từ mô hình động học bậc 2 ( $R^2 = 0,970$ ) cao hơn hệ số tương quan của mô hình Elovich ( $R^2 = 0,965$ ) và mô hình động học bậc 1 ( $R^2 = 0,916$ ). Thêm vào đó, giá trị tính toán  $q_e$  của mô hình động học bậc 2 cũng đạt giá trị cao nhất ( $q_e = 10,04$  mg/g) trong 3 mô hình nghiên cứu. Điều này chỉ ra quá trình hấp phụ tuân theo động học hấp phụ bậc 2 và sự hấp phụ hóa học chiếm ưu thế.

### 3.5. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ $NH_4^+$ bằng SNa-CL

Đường đẳng nhiệt hấp phụ của quá trình hấp phụ được khảo sát thông qua phân tích số liệu thực nghiệm trong nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Temkin. Các thông số tính toán theo các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ được trình bày trong bảng 2. Có thể thấy rằng, giá trị  $R_L$  (tính toán từ mô hình Langmuir) nằm trong khoảng 0-1 và giá trị  $n$  của mô hình Freundlich nằm trong khoảng 1-10. Điều này chứng tỏ sự hấp phụ  $\text{NH}_4^+$  lên SNa-CL là thuận lợi. Giá trị hệ số tương quan  $R^2$  của mô hình Langmuir và Temkin khá cao ( $>0,9$ ), chứng tỏ đường đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ có thể được mô tả bằng hai mô hình này. Ngược lại, với  $R^2=0,861$  mô hình Freundlich ít phù hợp hơn với kết quả thực nghiệm. Dung lượng hấp phụ cực đại theo Langmuir đạt 24,42 mg/g.

**Bảng 2.** Các tham số của các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ trong quá trình hấp phụ amoni bằng SNa-CL

| Mô hình đẳng nhiệt |                 |       |                     |                 |      |       |             |       |       |
|--------------------|-----------------|-------|---------------------|-----------------|------|-------|-------------|-------|-------|
| Langmuir           |                 |       |                     | Freundlich      |      |       | Temkin      |       |       |
| $K_L$<br>(L/mg)    | $q_m$<br>(mg/g) | $R^2$ | $R_L$               | $K_F$<br>(mg/g) | $n$  | $R^2$ | $K_T$ (L/g) | $B$   | $R^2$ |
| 1,265              | 24,42           | 0,958 | $5,4 \cdot 10^{-3}$ | 10,848          | 5,83 | 0,861 | 12,06       | 2,685 | 0,923 |

### 3.6. So sánh khả năng hấp phụ của SNa-CL

Để đánh giá khả năng hấp phụ của SNa-CL, dung lượng hấp phụ của SNa-CL đối với amoni được so sánh với các vật liệu hấp phụ tiết kiệm chi phí khác (bảng 3).

**Bảng 3.** Khả năng hấp phụ của một số vật liệu tiết kiệm chi phí

| Chất hấp phụ                                  | Nồng độ $\text{NH}_4^+$<br>(mg/l) | Dung lượng hấp<br>phụ (mg/g) | pH | Thời gian<br>hấp phụ | Tài liệu tham<br>khảo |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|----|----------------------|-----------------------|
| Sinh khối thực vật (thực vật<br>ngập nước)    | 5-100                             | 13,40                        | -  | -                    | [11]                  |
| Sinh khối thực vật (Hạt bơ<br>hoạt hóa axit)  | 50-450                            | 5,40                         | 5  | -                    | [12]                  |
| Than sinh học từ vỏ trấu                      | 250-1400                          | 39,80                        | 7  | 8h                   | [13]                  |
| Than sinh học từ rơm rạ<br>biến tính          | 3-25                              | 2,90                         | 8  | 60 phút              | [14]                  |
| Phế thải công nghiệp (Xi)                     | 10-300                            | 3,10                         | 7  | 2,5h                 | [15]                  |
| Hydrogel                                      | 13-130                            | 42,74                        | 3  | 30 phút              | [16]                  |
| Vật liệu nano (Nano $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) | 80-140                            | 133,21                       | 10 | 40 phút              | [17]                  |
| Khoáng clinoptilolite tự<br>nhiên             | 10-300                            | 9,47                         | 6  | 3h                   | [18]                  |
| SNa-CL                                        | 30-500                            | 24,42                        | 6  | 90 phút              | <b>Nghiên cứu này</b> |

Từ bảng 3 tổng hợp một số kết quả nghiên cứu trước về các vật liệu hấp phụ tiết kiệm chi phí khác như sinh khối tự nhiên, phế phụ phẩm nông nghiệp, phế thải công nghiệp, hydrogel, vật liệu nano cho thấy khi xét yếu tố pH ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ thì kết quả nghiên cứu trong bài báo này cũng phù hợp với nghiên cứu trước của các tác giả Zhu.Y *et al*, 2016 [12], Zeng.Y *et al* [16] và B.C. Erdoğan *et al* [18] đã xác định giá trị pH cho hấp phụ  $\text{NH}_4^+$  đều ở pH thấp. Về thời gian tiếp xúc tối ưu để hoàn thành loại bỏ  $\text{NH}_4^+$  trong nghiên cứu này diễn ra nhanh hơn so với các nghiên cứu của tác giả S. Kizito *et al* [13], L. Zhang *et al* [15] và B.C. Erdoğan *et al* [18]. Kết quả về xu hướng ảnh hưởng của nồng độ amoni đầu vào cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu ở bảng 3 (tức là trong giai đoạn đầu khi tăng nồng độ  $\text{NH}_4^+$  thì làm tăng khả năng hấp phụ của vật liệu). Khi so sánh khả năng hấp phụ amoni của SNa-CL với các vật liệu khác thì dung lượng hấp phụ amoni tuy có thấp hơn vật liệu hấp phụ từ than sinh học vỏ trấu [13], hydrogel [16] và vật liệu nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [17] nhưng so với các vật liệu hấp phụ từ sinh khối tự nhiên [11], phế thải công nghiệp [15] đặc biệt so với clinoptilolite tự nhiên chưa biến tính [18] thì dung lượng hấp phụ của SNa-CL cao hơn. Điều này cho thấy, với sự biến tính clinoptilolite bằng



phương pháp hóa siêu âm đã cải thiện khả năng hấp phụ amoni của vật liệu và từ đó làm tăng hiệu quả xử lý amoni trong nguồn nước.

#### 4. Kết luận

Clinoptilolite được biến tính bằng phương pháp hóa siêu âm đã cho thấy hiệu quả xử lý amoni trong dung dịch. Khả năng hấp phụ của SNa-CL phụ thuộc vào pH, nồng độ dung dịch và thời gian hấp phụ. Hiệu suất xử lý  $\text{NH}_4^+$  của SNa-CL ở điều kiện pH=6 là tối ưu mà tại đó hiệu suất xử lý là trên 99%. Thời gian cần thiết cho quá trình hấp phụ  $\text{NH}_4^+$  đạt đến trạng thái cân bằng là 90 phút. Nồng độ  $\text{NH}_4^+$  đầu vào càng nhỏ thì khả năng hấp phụ  $\text{NH}_4^+$  của SNa-CL càng cao. Động học của quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc 2. Đường đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir và Temkin. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 24,42 mg/g chứng tỏ vật liệu SNa-CL có nhiều tiềm năng ứng dụng trong việc xử lý amoni.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ giáo dục và đào tạo thông qua đề tài có mã số B2019-TNA-17.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. Esteban, I. Ariz, C. Cruz, and J. F. Moran, "Mechanisms of ammonium toxicity and the quest for tolerance," *Plant Sci.*, vol. 248, pp. 92-101, 2016.
- [2] J. Huang, N. R. Kankanamge, C. Chow, D. T. Welsh, T. Li, and P. R. Teasdale, "Removing ammonium from water and wastewater using cost-effective adsorbents: A review," *J. Environ. Sci.*, vol. 63, pp. 174-197, 2018.
- [3] B. Han, C. Butterly, W. Zhang, J. He, and D. Chen, "Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review," *J. Clean. Prod.*, vol. 283, no. 2, 2020, Art. no. 124611.
- [4] P. Ambrozova, J. Kynicky, T. Urubek, and V. D. Nguyen, "Synthesis and modification of Clinoptilolite," *Molecules*, vol. 22, no. 7, 2017, Art. no. 1107.
- [5] V. D. Nguyen, Q. M. Bui, J. Kynicky, and D. Vsiansky, "Effect of Milling Methods on Particulate Properties and Structure of Clinoptilolite," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 55, no. 4, pp. 1-6, 2020.
- [6] M. Zieliński, M. Zielińska, and M. Dębowski, "Ammonium removal on zeolite modified by ultrasound," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 19, pp. 8748-8753, 2016.
- [7] V. K. Jha and S. Hayashi, "Modification on natural clinoptilolite zeolite for its  $\text{NH}_4^+$  retention capacity," *J. Hazard. Mater.*, vol. 169, no. 1-3, pp. 29-35, 2009.
- [8] V. D. Nguyen *et al.*, "Removal of cadmium from aqueous solution using sonochemically modified clinoptilolite: Optimization and modeling," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, 2020, Art. no. 101166.
- [9] J. P. Simonin, "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics," *Chem. Eng. J.*, vol. 300, pp. 254-263, 2016.
- [10] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa, "Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement," *Appl. geochemistry*, vol. 22, no. 2, pp. 249-275, 2007.
- [11] X. Cui, H. Hao, C. Zhang, Z. He, and X. Yang, "Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars," *Sci. Total Environ.*, vol. 539, pp. 566-575, 2016.
- [12] Y. Zhu, P. Kolar, S. B. Shah, J. J. Cheng, and P. K. Lim, "Avocado seed-derived activated carbon for mitigation of aqueous ammonium," *Ind. Crops Prod.*, vol. 92, pp. 34-41, 2016.
- [13] S. Kizito *et al.*, "Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digestate slurry," *Sci. Total Environ.*, vol. 505, pp. 102-112, 2015.
- [14] A. Khalil, N. Sergeevich, and V. Borisova, "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, 2018.
- [15] L. Y. Zhang, H. Y. Zhang, W. Guo, and Y. L. Tian, "Sorption characteristics and mechanisms of ammonium by coal by-products: slag, honeycomb-cinder and coal gangue," *Int. J. Environ. Sci.*

- Technol.*, vol. 10, no. 6, pp. 1309-1318, 2013.
- [16] Y. Zheng, Y. Liu, and A. Wang, "Fast removal of ammonium ion using a hydrogel optimized with response surface methodology," *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 1201-1208, 2011.
- [17] K. Zare *et al.*, "Equilibrium and kinetic study of ammonium ion adsorption by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles from aqueous solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 213, pp. 345-350, 2016.
- [18] B. C. Erdoğan and S. Ülkü, "Ammonium sorption by Gördes clinoptilolite rich mineral specimen," *Appl. Clay Sci.*, vol. 54, no. 3-4, pp. 217-225, 2011.