



Original Article

# Adsorption of N and P in Piggery Wastewater by $\text{CaCl}_2$ Impregnated Activated Carbons Produced from Coconut Pitch

Le Thi Hoang Oanh, Nguyen Thi Hien, Nguyen Thi Ha, Tran Thi Hong\*

*VNU University of Science, 334 Nguyen Trai, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 11<sup>th</sup> November 2025

Revised 12<sup>th</sup> February 2026; Accepted 26<sup>th</sup> March 2026

**Abstract:** Sample Piggery wastewater contains high content of N and P, which are the primary cause of surface water eutrophication. Removal of N and P is less superior than recovery of them as important nutrients for crops. This study assessed activated carbons (ACs) produced from coconut pitch in adsorption of N and P from piggery wastewater toward utilization as fertilizer. The ACs were produced by impregnation method using  $\text{CaCl}_2$  1M (pre-impregnated, and post impregnated products were compared with not-impregnated product). The saturated adsorption time was strongly dependent on target ions ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ ) and type of modification methods. This time was shortest for  $\text{NO}_3^-$  and longest for  $\text{NH}_4^+$ . Optimal pH for adsorption were 9, 4 and 6-7 for  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{NH}_4^+$ , respectively and was slightly affected by modification method. Corresponding maximum adsorption capacity was higher for  $\text{NH}_4^+$  than for  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NO}_3^-$ ; However no improvement effect was observed for modified ACs by  $\text{CaCl}_2$  impregnation. Application of  $\text{CaCl}_2$  impregnation method in AC production for N and P recovery from piggery wastewater needs further investigation.

**Keywords:** Piggery wastewater, N and P adsorption, activated carbon, coconut pitch.

\* Corresponding author.

E-mail address: [tranthihong@hus.edu.vn](mailto:tranthihong@hus.edu.vn)

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuces.5440>

# Hấp phụ N và P trong nước thải chăn nuôi lợn bằng than hoạt tính chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm $\text{CaCl}_2$ từ xơ dừa

Lê Thị Hoàng Oanh, Nguyễn Thị Hiền, Nguyễn Thị Hà, Trần Thị Hồng\*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,  
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 11 tháng 11 năm 2025

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 02 năm 2026; Chấp nhận đăng ngày 26 tháng 3 năm 2026

**Tóm tắt:** Nước thải chăn nuôi lợn có hàm lượng N và P cao, là một trong những nguyên nhân chính yếu gây phú dưỡng nước mặt. Loại bỏ N và P không ưu việt bằng thu hồi chúng như một nguồn dinh dưỡng quan trọng trong trồng trọt. Nghiên cứu này đánh giá than hoạt tính chế tạo từ xơ dừa trong việc hấp phụ N và P trong nước thải chăn nuôi lợn định hướng áp dụng làm phân bón. Than hoạt tính được chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm với  $\text{CaCl}_2$  1M (ngâm tẩm trước, ngâm tẩm sau được so sánh với không ngâm tẩm). Thời gian hấp phụ bão hòa phụ thuộc nhiều vào loại ion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) và phương pháp biến tính vật liệu. Thời gian này ngắn nhất đối với  $\text{NO}_3^-$  và dài nhất đối với  $\text{NH}_4^+$ . pH hấp phụ tối ưu lần lượt là 9, 4, và 6-7 theo trình tự các ion nêu trên và ít bị ảnh hưởng bởi phương pháp biến tính. Hiệu suất hấp phụ lớn nhất cao hơn đối với  $\text{NH}_4^+$  so với  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{NO}_3^-$ ; tuy vậy không thể hiện hiệu ứng cải thiện khi ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$ . Ứng dụng chế tạo than hoạt tính theo phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  trong thu hồi N và P từ nước thải chăn nuôi lợn cần có những nghiên cứu tiếp theo.

*Từ khóa:* Nước thải chăn nuôi lợn, hấp phụ N, P, than hoạt tính, xơ dừa.

## 1. Mở đầu

Bên cạnh lợi ích kinh tế, ngành chăn nuôi đã và đang gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng và hệ sinh thái tự nhiên [1]. Đặc biệt, nước thải chăn nuôi lợn chứa hàm lượng chất hữu cơ, N, P và vi khuẩn coliform cao [2, 3]. Trong đó, tổng N (TN) có thể lên tới 6000 mg/L đối với nước thải lắng sơ bộ [3] và 1129 mg/L đối với nước thải đã qua quá trình phân hủy kỵ khí [2]; Trong khi đó, tổng P (TP) dao động trong khoảng 46-1400 mg/L đối với cả hai loại nước thải.

Ở Việt Nam, nước thải chăn nuôi lợn chủ yếu được xử lý bằng hầm biogas và ao hồ xử lý chất thải [4]. Ưu điểm của hầm biogas là có thể sản

xuất biogas thay thế một phần năng lượng đầu vào và xử lý một phần ô nhiễm trong nước thải. Tuy nhiên, nước thải sau biogas vẫn còn chứa một lượng lớn các chất ô nhiễm và vi sinh vật không đạt yêu cầu của QCVN 62: 2025/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải chăn nuôi). Kết quả khảo sát cho thấy giá trị COD, TN, TP trong nước thải chăn nuôi lợn lần lượt là 2500-12120 mg/L, 185-4539 mg/L, 28-831 mg/L [5].

Hồ ổn định có thể xử lý N và P nhưng đòi hỏi diện tích lớn và thời gian lưu dài. Chi phí xử lý cao trong khi N và P là các nguyên tố dinh dưỡng cần được thu hồi để sử dụng cho mục đích nông nghiệp. Để thu hồi N và P từ nước thải giàu hữu cơ, có nhiều biện pháp công nghệ đã được nghiên cứu và áp dụng như: kết tủa, hấp phụ, trao đổi

\* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: tranthihong@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5440>

ion [6, 7]. Trong đó, phương pháp hấp phụ được đánh giá là phù hợp để thu hồi N và P.

Ngày nay, than hoạt tính (biochar) đang trở thành một chất hấp phụ giá thành thấp, nhận được nhiều sự quan tâm do tiềm năng ứng dụng trong môi trường và những lợi ích mà vật liệu này mang lại. Không chỉ được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm vô cơ và hữu cơ [8-11]; than hoạt tính còn được ứng dụng trong nông nghiệp như một loại phân bón thế hệ mới, cải thiện độ phì nhiêu của đất, tăng khả năng giữ nước và dinh dưỡng [12-14]. Nguyên liệu sản xuất than hoạt tính là các phụ phẩm nông nghiệp bị loại bỏ trong quá trình sử dụng. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của than hoạt tính không cao, đặc biệt là đối với anion, do đó cần phải biến tính để nâng cao hiệu suất hấp phụ.

Cation hóa than sinh học là một phương pháp hiệu quả để tăng cường khả năng hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{NO}_3^-$  [15-17]. Biện pháp này dựa trên khả năng hấp phụ kim loại bởi than hoạt tính do nó có nhiều nhóm chức mang điện tích âm (-OH, -COOH).  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  đã được tải nạp lên than sinh học có nguồn gốc từ các phụ phẩm nông nghiệp trong quá trình biến tính.  $\text{Ca}^{2+}$  có ưu điểm với chi phí thấp, không độc hại và là một nguyên tố có lợi cho đất và cây trồng. Đánh giá khả năng hấp phụ của than hoạt tính xơ dừa chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  là một chủ đề chưa được báo cáo.

Nghiên cứu này nhằm đánh giá khả năng hấp phụ N và P trong nước thải chăn nuôi lợn từ bể biogas bằng than hoạt tính chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  hướng tới ứng dụng trong nông nghiệp.

## 2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Nguyên liệu

Nước thải từ bể biogas xử lý nước thải chăn nuôi lợn được thu gom tại một trang trại chăn nuôi lợn (61 con lợn, 5 m<sup>3</sup>/ngày) ở huyện Bình Lục, tỉnh Hà Nam, Việt Nam.

Xơ dừa được thu mua từ các đại lý bán hàng tại xã Bình Lục, tỉnh Ninh Bình.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Chế tạo và đánh giá than hoạt tính chế tạo từ xơ dừa theo phương pháp ngâm tẩm $\text{CaCl}_2$

Xơ dừa được rửa bằng nước sạch, tráng qua nước cát để loại bỏ tạp chất, sau đó sấy khô ở nhiệt độ phòng. Xơ dừa khô được nghiền và sàng qua rây có kích thước lỗ 1 mm. Từ vật liệu thu được, 3 loại than hoạt tính đã được sản xuất bằng ba phương pháp biến tính: ngâm tẩm trước - BTT (tẩm  $\text{CaCl}_2$  trước khi cacbon hóa), ngâm tẩm sau - BTS (tẩm  $\text{CaCl}_2$  sau khi cacbon hóa) và không ngâm tẩm - KBT. Các phương pháp tẩm này được thực hiện theo Yokoyama và cộng sự (2007) [15] và áp dụng các điều kiện tối ưu đã được kết luận.

Phương pháp biến tính ngâm tẩm trước - BTT được thực hiện từng bước, bao gồm: i) Nguyên liệu thô được ngâm trong dung dịch  $\text{CaCl}_2$  1M với tỷ lệ 1/5 trọng lượng/thể tích ở nhiệt độ phòng và khuấy trên máy khuấy từ trong vòng 24 giờ. Sau đó, hỗn hợp được lọc và sấy trong tủ sấy ở 105 °C cho đến khi khối lượng không đổi; ii) Vật liệu đầu ra sau đó được nén vào cốc sứ có nắp đậy kín, được bọc bằng giấy bạc để hạn chế quá trình cacbon hóa hiếu khí. Quá trình cacbon hóa được thực hiện trong 1 giờ, ở 700 °C, và để nguội bên trong lò nung kín đến nhiệt độ phòng; và iii) Vật liệu đã cacbon hóa được hoạt hóa bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 6M trong 24 giờ, sau đó rửa sạch bằng nước cất cho đến khi pH trung tính và cuối cùng sấy ở 105 °C cho đến khi khối lượng không đổi.

BTS được sản xuất theo quy trình tương tự nhưng bước (2) được thực hiện trước bước (1). Trong quá trình sản xuất KBT, bước (1) không được thực hiện.

Trong phạm vi nghiên cứu này, hiệu suất chế tạo và hình thái bề mặt của than hoạt tính được đánh giá bằng phương pháp khối lượng và kính hiển vi điện tử quét Hitachi TM400Plus.

#### 2.2.2. Đánh giá tác động của điều kiện môi trường lên khả năng hấp phụ N và P

Quá trình hấp phụ được thực hiện theo quy trình chung. Đầu tiên, cân chính xác 0,1 g than hoạt tính vào bình nón dung tích 100 mL. Thêm 50 mL nước thải có pH xác định (điều chỉnh

bằng HCl hoặc NaOH), sau đó lọc với tốc độ 150 vòng/phút ở nhiệt độ phòng ( $25 \pm 2$  °C) trong thời gian xác định. Sau đó, than hoạt tính được tách ra bằng cách lọc và hàm lượng  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  trong dịch lọc được phân tích bằng các phương pháp tiêu chuẩn theo APHA (2017) [18].

Các điều kiện môi trường quan tâm bao gồm thời gian tiếp xúc, pH và nồng độ ion ban đầu trong nước thải. Dải giá trị của các điều kiện theo thứ tự tương ứng là 0,5-24 h, 4-9 và pha loãng nồng độ ion ban đầu trong nước thải 1-20 lần.

Khả năng hấp phụ N và P được tính toán bằng cách áp dụng mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir, phù hợp với cơ chế hấp phụ đơn lớp đối với số lượng điểm hấp phụ xác định, có phương trình biểu diễn là:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 K_L} + \frac{C_e}{q_0}$$

$C_e$ : nồng độ ion ở trạng thái cân bằng;

$q_e$ : lượng ion hấp phụ trên than hoạt tính (mg/g);

$q_0$  và  $K_L$  là hằng số Langmuir liên quan đến dung lượng hấp phụ (mg/g) và năng lượng hấp phụ (L/mg).

Đường đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn với phương trình:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

$K_F$  (mg/g) và  $n$  là các hằng số của đường đẳng nhiệt Freundlich, phản ánh dung lượng hấp phụ và cường độ hấp phụ.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Đặc điểm của than hoạt tính sản phẩm

##### 3.1.1. Hiệu suất chế tạo

Hiệu suất chế tạo than hoạt tính cao hơn đối với than hoạt tính được sản xuất bằng phương pháp ngâm tẩm khoảng 1,7 lần (Bảng 1). Do quá trình ngâm tẩm, một lượng Ca nhất định bám vào than hoạt tính. Sự gia tăng hiệu suất chế tạo do phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  tương tự cũng được quan sát thấy đối với sinh khối cây gai [16]. Ngoài ra, việc ngâm tẩm với  $\text{CaCl}_2$  có thể ức chế

quá trình cacbon hoá nên nhiều nhóm chức còn tồn tại ở loại than hoạt tính này, có lợi cho quá trình hấp phụ.

Bảng 1. Hiệu suất chế tạo than hoạt tính

Phương pháp chế tạo	Nguyên liệu đầu vào (g)	Sản phẩm (g)	Hiệu suất chế tạo (%)
BTT	90	$43,18 \pm 0,53$	$47,98 \pm 0,59$
BTS	90	$43,40 \pm 0,45$	$48,22 \pm 0,50$
KBT	90	$25,34 \pm 0,70$	$28,16 \pm 0,77$

##### 3.1.2. Cấu trúc bề mặt

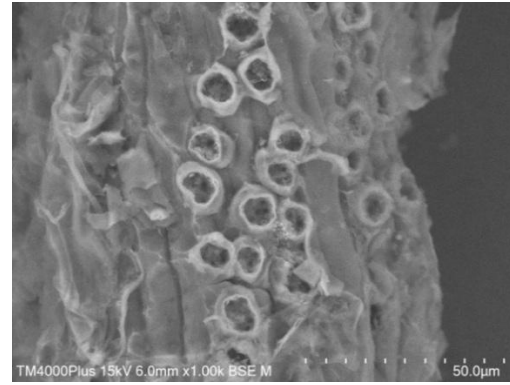
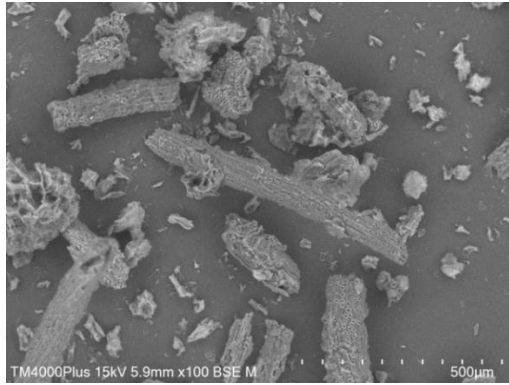
Hình thái bề mặt của than hoạt tính được sản xuất từ xơ dừa được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 1).

Liu & cộng sự (2026) đã nghiên cứu chuyên sâu về đặc tính hoá lý của vật liệu than hoạt tính chế tạo bằng cách ngâm tẩm sinh khối cây gai và  $\text{CaCl}_2$  [16]. Hình ảnh SEM cho thấy cấu trúc bề mặt không đồng đều với các lỗ rỗng có hình dạng, kích thước khác nhau. Kết quả SEM-EDS cho thấy sự phân bố không đồng đều của Ca trên bề mặt vật liệu một cách tron mướt. Vật liệu than hoạt tính chế tạo theo phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  có tổng diện tích bề mặt ( $S_{\text{BET}}$ ) và tổng thể tích các lỗ rỗng ( $V_p$ ) cao hơn so với than hoạt tính không ngâm tẩm. Các lỗ rỗng trên vật liệu ngâm tẩm chủ yếu thuộc loại trung bình (mesopore) và lớn (macropore). Nguyên nhân của hiện tượng này do sau quá trình nhiệt phân,  $\text{Ca}^{2+}$  biến đổi thành  $\text{CaO}$  dạng nano tạo thành vật liệu composite với than sinh học. Sự tồn tại của  $\text{CaO}$  trên bề mặt than hoạt tính làm tăng đáng kể diện tích và vị trí hoạt động nhằm hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  từ trong dung dịch. Phổ FTIR cho thấy vật liệu có nhiều nhóm chức ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{COO}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  và  $\text{M}-\text{O}$ ) hơn, do nhiều thành phần hữu cơ (cellulose, lignin và axit béo) có xu hướng vẫn tồn tại trong vật liệu do tác dụng của tải nạp Ca.

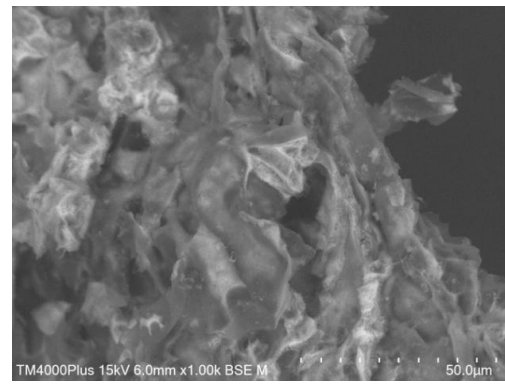
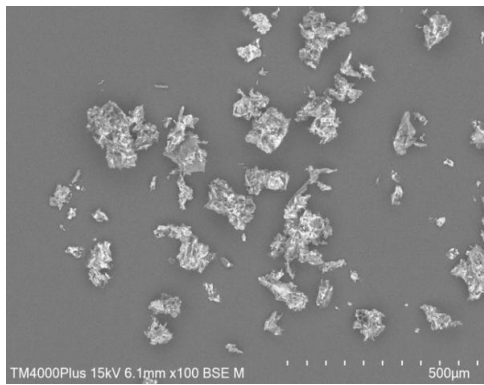
Việc loại bỏ N/P khỏi nước bằng than hoạt tính chủ yếu đạt được thông qua hấp phụ vật lý; Tuy nhiên, nó không chỉ phụ thuộc vào diện tích bề mặt của than hoạt tính [19]. Với nhiệt độ nhiệt phân cao (ví dụ: 700 °C), lỗ rỗng của than hoạt tính phát triển cao vì nhiều chất dễ bay hơi được giải phóng khỏi cấu trúc sinh khối [20, 21]. Cấu

trúc lỗ rỗng phát triển và diện tích bề mặt lớn cung cấp đủ không gian để hấp phụ N/P trong dung dịch lên bề mặt của than hoạt tính, cụ thể là quá trình truyền khối. Gắn kim loại lên bề mặt than hoạt tính bằng cách ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  giúp

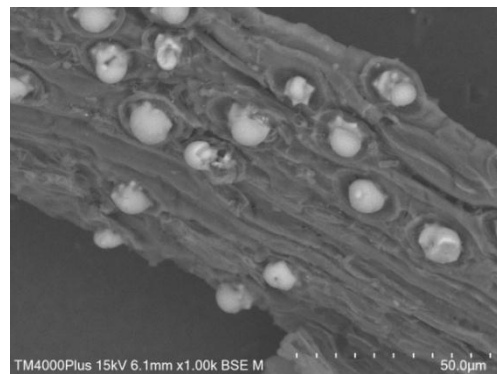
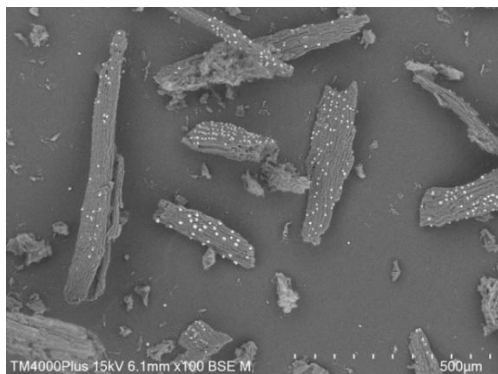
cải thiện khả năng hấp phụ các anion như  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{NO}_3^-$  [16, 17] do diện tích, diện tích bề mặt, thể tích lỗ rỗng và khả năng kết tủa  $\text{PO}_4^{3-}$  của vật liệu tăng lên.



(a) BTT



(b) BTS



(c) KBT

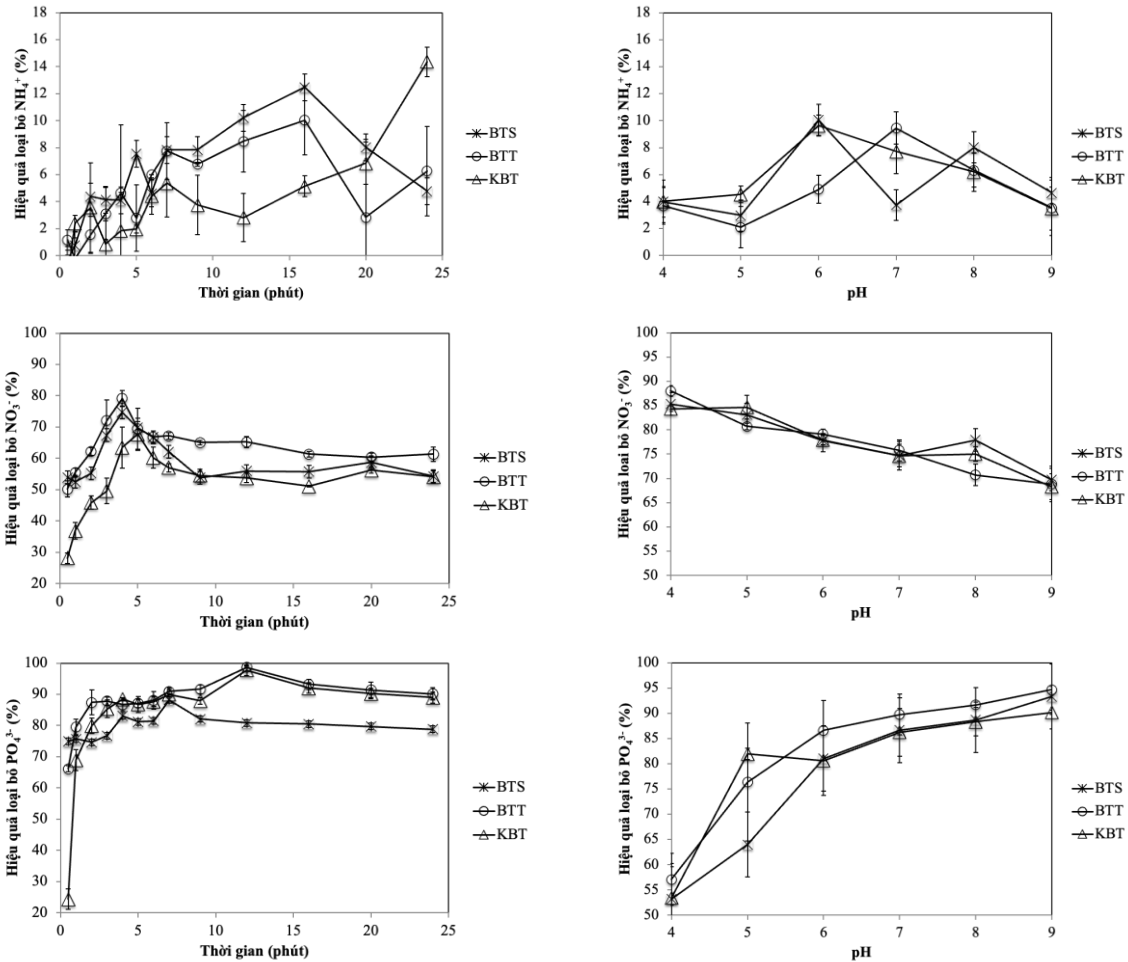
Hình 1. Hình ảnh SEM của than hoạt tính được sản xuất bằng phương pháp ngâm tẩm trước (a), ngâm tẩm sau và (c) không ngâm tẩm.

### 3.2. Tác động của điều kiện môi trường lên khả năng hấp phụ N và P

#### 3.2.1. Tác động của thời gian hấp phụ và pH

Tác động của thời gian tiếp xúc đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính được nghiên cứu trong khoảng thời gian từ 0,5-24 h đối với ba ion (Hình 2). Thời gian hấp phụ bão hòa khác nhau

đối với các ion nghiên cứu và loại phương pháp biến tính để tạo ra than hoạt tính (Bảng 2). BTT cần ít thời gian nhất trong khi KBT cần nhiều thời gian nhất để đạt hấp phụ bão hòa. Thời gian cân bằng hấp phụ ngắn nhất với  $\text{NO}_3^-$  và dài nhất với  $\text{NH}_4^+$ . Hiệu suất hấp phụ theo thứ tự từ thấp đến cao tương ứng đối với ion  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  (Hình 2).



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và pH đến hiệu quả hấp phụ N, P của than hoạt tính nghiên cứu.

Trong thời gian hấp phụ bão hòa, ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính đã được đánh giá (Hình 2). Sự tương đồng được quan sát thấy ở tất cả các loại ion, cũng như các phương pháp chế tạo than hoạt tính (Bảng 2). Than hoạt tính được chế tạo bằng phương pháp ngâm tẩm trước với  $\text{CaCl}_2$  có pH tối ưu cao hơn

một chút so với than hoạt tính được chế tạo bằng phương pháp ngâm tẩm sau và không ngâm tẩm.

Kumar và cộng sự (2010) cho rằng giá trị pH khoảng 6-10 là tối ưu để hấp phụ  $\text{PO}_4^{3-}$  lên than hoạt tính làm từ xơ dừa, được hoạt hóa bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [23]. Giá trị pH 4-9 đã được Xu và cộng sự (2011) xác nhận là khoảng pH hiệu quả nhất

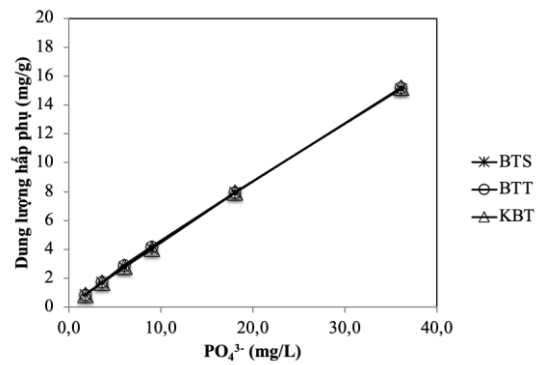
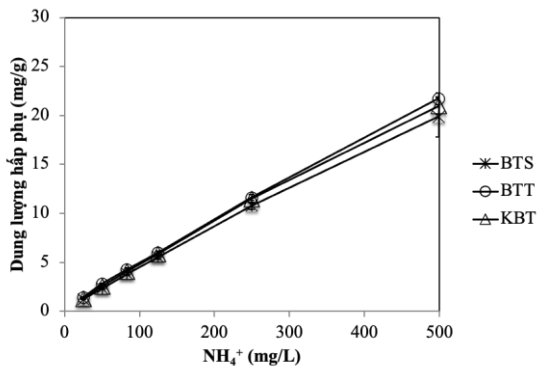
để loại bỏ  $PO_4^{3-}$  bằng than hoạt tính làm từ thân cây lúa mì [22]. Giá trị pH có ảnh hưởng đáng kể đến khả năng trao đổi ion của than hoạt tính vì nó làm thay đổi điện tích bề mặt và ảnh hưởng đến thế zeta của vật liệu [16, 24, 25]. Trong điều kiện axit yếu hoặc trung tính, có hiện tượng trao đổi ion giữa  $NH_4^+$  và các loại cation trên bề mặt than hoạt tính ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) [25]. Kizito và cộng sự (2015) đã quan sát thấy sự gia tăng hấp phụ  $NH_4^+$  khi pH tăng từ 4-8, sau đó hấp phụ có xu hướng giảm ở  $pH > 8$  [26]. Bề mặt than hoạt

tính có nhiều điện tích dương hơn ở pH thấp, thúc đẩy sự hấp phụ  $NO_3^-$  và  $PO_4^{3-}$  [27, 28]. Do đó,  $NO_3^-$  khó hấp phụ trong điều kiện kiềm vì các ion  $OH^-$  cạnh tranh với các ion  $NO_3^-$  để hấp phụ trên bề mặt than [29]. Tuy nhiên,  $NO_3^-$  không thể kết tủa với  $Ca^{2+}$ , trong khi  $PO_4^{3-}$  có thể. Dạng kết tủa tạo thành bao gồm  $CaHPO_4$ ,  $Ca(H_2PO_4)_2$  tinh thể, dễ bị hoà tan trong điều kiện axit nhưng càng khó tan khi pH tăng. Do đó, pH 9 dẫn đến sự hấp phụ  $PO_4^{3-}$  cao nhất.

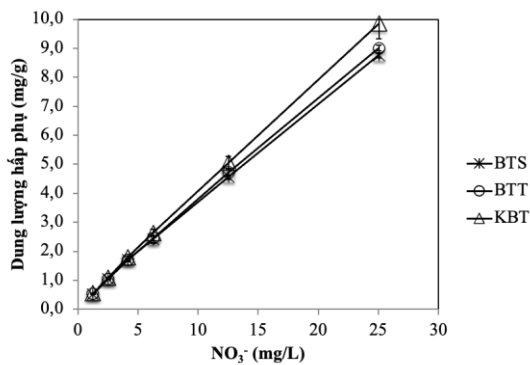
Bảng 2. Thời gian và pH tối ưu cho quá trình hấp phụ

Loại ion	$PO_4^{3-}$		$NH_4^+$		$NO_3^-$	
	Thời gian hấp phụ bão hòa	pH	Thời gian hấp phụ bão hòa	pH	Thời gian hấp phụ bão hòa	pH
Điều kiện tối ưu						
Phương pháp chế tạo than hoạt tính						
BTS	7	9	16	6	4	4
BTT	12	9	16	7	4	4
KBT	12	9	24	6	5	4

3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ ion trong nước thải đầu vào đến dung lượng hấp phụ



Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ ion trong nước thải đầu vào đến dung lượng hấp phụ của than hoạt tính nghiên cứu.



Ảnh hưởng của nồng độ ion trong nước thải lên khả năng hấp phụ của than hoạt tính đã được đánh giá khi pha loãng nước thải (36 mg/L  $PO_4^{3-}$ ; 25 mg/L  $NO_3^-$ ; 499 mg/L  $NH_4^+$ ) 2, 4, 6, 10, 20 lần (Hình 3). Không có sự khác biệt đáng kể về khả năng hấp phụ của than hoạt tính được tạo ra từ 3 phương pháp khác nhau.  $NH_4^+$  được hấp phụ với dung lượng cao hơn so với  $NO_3^-$  và  $PO_4^{3-}$ .

Bề mặt của vật liệu gốc carbon thường mang điện tích âm, và rất khó hấp phụ các ion mang điện tích âm [30-32]. Quá trình tẩm  $CaCl_2$  tạo

điều kiện cho việc nạp ion kim loại lên bề mặt than hoạt tính và do đó làm giảm điện tích âm của nó. Theo đó,  $\text{NH}_4^+$  được hấp phụ tốt nhất trên than hoạt tính so với  $\text{NO}_3^-$  và  $\text{PO}_4^{3-}$ . Khả năng hấp phụ của  $\text{NO}_3^-$  tốt hơn  $\text{PO}_4^{3-}$  do điện tích âm thấp hơn.

### 3.3. Dung lượng hấp phụ $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ và $\text{PO}_4^{3-}$ trong nước thải đầu vào

Quá trình hấp phụ cả ba ion đều tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir hoặc mô hình đẳng nhiệt Freundlich ( $R^2 > 0,7$ ) (Bảng 3). Mô hình đẳng nhiệt Freundlich phù hợp hơn cho quá trình hấp phụ với  $R^2$  cao hơn và tiệm cận giá trị 1. Điều này cho thấy cả ba loại than hoạt tính đều có khả năng hấp phụ đa lớp đối với cả 3 loại ion. Theo mô hình Freundlich, vật liệu BTT thể hiện dung lượng hấp phụ lớn hơn so với hai vật liệu BTS và KBT. Tuy nhiên, kết quả từ mô hình Langmuir không cho thấy phương pháp tẩm  $\text{CaCl}_2$  mang lại hiệu quả vượt trội hơn trong quá trình hấp phụ cả ba loại ion.

Mặc dù không có kết quả phân tích trực tiếp đặc tính hoá lý của vật liệu than hoạt tính được chế tạo nhưng kết quả nghiên cứu hiệu suất chế tạo đã cung cấp minh chứng cho việc tải nạp thành công Ca lên than hoạt tính. Vì thế, BTT và BTS có các đặc điểm của vật liệu than sinh học

được biến tính bằng phương pháp tải nạp kim loại như tăng diện tích bề mặt, tổng thể tích lỗ rỗng, điện tích bề mặt và kết tủa  $\text{PO}_4^{3-}$  trên bề mặt vật liệu. Việc không cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ 3 loại ion của vật liệu biến tính gợi ý rằng sự cạnh tranh của các ion có mặt đồng thời trong nước thải thực tế là yếu tố hạn chế [33].

Kizito và cộng sự (2015) phát hiện ra rằng lượng  $\text{NH}_4^+$ -N hấp phụ tối đa từ bùn thải kỵ khí từ phân chuồng lợn ở mức 1400 mg N/L là  $44,64 \pm 0,602$  mg/g và  $39,8 \pm 0,54$  mg/g đối với than hoạt tính từ gỗ và trấu, thấp hơn so với lượng quan sát được trong nghiên cứu này [26]. Tương tự như vậy, lượng hấp phụ photpho tối đa của than hoạt tính phủ Mg được tìm thấy là 239 mg P/g đối với nước thải từ chăn nuôi lợn [33].

$\text{PO}_4^{3-}$  được hấp phụ ở phạm vi lớn từ 13-200 mg P/g tùy thuộc vào loại chất thải nông nghiệp, loại nước thải cũng như loại phương pháp chế tạo [17]. Khả năng hấp phụ này đối với  $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$  lần lượt nằm trong khoảng 25-1400 và 10-20 mg N/g [19]. Khả năng hấp phụ thường cao hơn đối với nước thải tổng hợp so với nước thải thực tế [26, 33]. Điều này được giải thích bởi các ion cùng tồn tại cạnh tranh các vị trí hoạt động hoặc phản ứng của chúng với than hoạt tính để tạo thành kết tủa (ví dụ: struvite hoặc  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , chiếm các vị trí hấp phụ hoặc chặn các lỗ rỗng [33].

Bảng 3. Thời gian và pH tối ưu cho quá trình hấp phụ

Ion	Phương pháp chế tạo	Mô hình đẳng nhiệt Langmuir			Mô hình đẳng nhiệt Freundlich		
		$Q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_F$ (mg/g)	$R^2$
$\text{NH}_4^+$	BTS	106,029	0,001	0,887	1,080	0,069	0,999
	BTT	83,339	0,001	0,785	1,128	0,094	0,999
	KBT	101,020	0,001	0,931	1,082	0,075	0,999
$\text{NO}_3^-$	BTS	15,591	0,151	0,868	1,312	1,889	0,994
	BTT	17,275	0,141	0,881	1,286	1,987	0,998
	KBT	19,827	0,173	0,885	1,262	2,623	0,998
$\text{PO}_4^{3-}$	BTS	23,932	0,263	0,913	1,389	4,344	0,997
	BTT	18,209	0,614	0,908	1,718	5,449	0,982
	KBT	23,885	0,278	0,913	1,385	4,471	0,988

## 4. Kết luận

Nghiên cứu cho thấy quá trình chế tạo than hoạt tính bằng phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$

(BTT, BTS) làm tăng đáng kể (~1,7 lần) lượng than hoạt tính thu được so với trường hợp không ngâm tẩm (KBT). Thời gian cân bằng hấp phụ, phụ thuộc nhiều vào loại ion ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )

cũng như phương pháp chế tạo và ngắn nhất với  $\text{NO}_3^-$  (4-5 h) và dài nhất với  $\text{NH}_4^+$  (16-24 h). Ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  làm giảm thời gian cân bằng hấp phụ với tất cả các ion nghiên cứu. pH tối ưu và hiệu suất hấp phụ tối đa khác biệt khi hấp phụ các ion khác nhau bằng than hoạt tính đã chế tạo. pH tối ưu lần lượt là 9, 4 và 6-7 theo trình tự các ion nêu trên. Hiệu suất hấp phụ tối đa lớn nhất với  $\text{NH}_4^+$  (đến 106 mg/g) so với  $\text{PO}_4^{3-}$  (đến 23 mg/g) và  $\text{NO}_3^-$  (đến 19 mg/g). Tuy vậy, pH tối ưu và hiệu suất hấp phụ tối đa với từng ion không khác biệt đáng kể khi sử dụng 3 loại than hoạt tính nghiên cứu. Do vậy, ứng dụng phương pháp ngâm tẩm  $\text{CaCl}_2$  trong chế tạo than hoạt tính nhằm mục đích thu hồi N, P từ nước thải chăn nuôi cần có thêm các nghiên cứu đối với điều kiện chế tạo và nguyên liệu đầu vào.

### Tài liệu tham khảo

- [1] T. Lotti, M. Cordola, R. Kleerebezem, S. Caffaz, C. Lubello, M. C. M. V. Loosdrecht, Inhibition Effect of Swine Wastewater Heavy Metals and Antibiotics on Anammox Activity, *Water Science and Technology*, Vol. 66, No. 7, 2012, pp. 1519-1526.
- [2] W. Shuang, L. Wang, L. Deng, D. Zheng, Y. Zhag, Y. Jiang, H. Yang, Y. Lei, Performance of Autotrophic Nitrogen Removal from Digested Piggery Wastewater, *Bioresource Technology*, Vol. 241, 2017, pp. 465-472.
- [3] C. A. Villamar, T. Cañuta, M. Belmonte et al., Characterization of Swine Wastewater by Toxicity Identification Evaluation Methodology (TIE), *Water Air Soil Pollut*, Vol. 223, 2012, pp. 363-369, <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0864-z>.
- [4] N. V. Anh, L. T. H. Oanh, N. T. Quan, Y. Hidenari, N. M. Khai, N. T. Ha, Kinetics of Organics Removal in Swine Wastewater Treatment Using Anaerobic Moving Bed Biofilm Reactor, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 212, 2021, pp. 112-120.
- [5] Institute of Environmental Science & Technology, Hanoi University of Science and Technology, Survey and Evaluation of Medium-scale Biogas Models, Summary Report on Development and Implementation Results, Hanoi, 2009 (in Vietnamese).
- [6] Y. H. Ahn, Sustainable Nitrogen Elimination Biotechnologies: A Review, *Process Biochemistry*, Vol. 41, No. 8, 2006, pp. 1709-1721.
- [7] I. M. Nasir, T. I. M. Ghazi, R. Omar, Anaerobic Digestion Technology in Livestock Manure Treatment for Biogas Production: A Review, *Engineering in Life Sciences*, Vol. 12, No. 3, 2012, pp. 258-269.
- [8] Xie, Chen, Xu, Zheng, Zhu, Adsorption of Sulfonamides to Demineralized Pine Wood Biochars Prepared Under Different Thermochemical Conditions, *Environmental Pollution*, Vol. 186, 2014, pp. 187-194.
- [9] Wang, Guo, Shen, Yang, Zhang, Zeng, Wang, Xiao, Deng, Biochar Produced from Oak Sawdust by Lanthanum (La)-involved Pyrolysis for Adsorption of Ammonium  $\text{NH}_4^+$  nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), and phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). *Chemosphere*, Vol. 119, 2015, pp. 646-653.
- [10] A. R. A. Usman, Chemically Modified Biochar Produced from Conocarpus Waste Increases  $\text{NO}_3^-$  Removal From Aqueous Solutions, *Environmental Geochemistry and health*, Vol. 38, 2016, pp. 511-521.
- [11] C. A. Takaya, L. A. Fletcher, S. Singh, U. C. Okwuosa, A. B. Ross, Recovery of Phosphate with Chemically Modified Biochars, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4, 2016, pp. 156-1165.
- [12] H. Asai, B. K. Samson, H. M. Stephan, K. Songyikhangsuthor, K. Homma, Y. Kiyono, Y. Inoue, T. Shiraiwa, T. Horie, Biochar Amendment Techniques for Upland Rice Production in Northern Laos: 1. Soil physical properties, Leaf SPAD and Grain Yield, *Field Crops Research*, Vol. 111, No. 1-2, 2009, pp. 81-84.
- [13] H. Schulz, B. Glaser, Effects of Biochar Compared to Organic and Inorganic Fertilizers on Soil Quality and Plant Growth in a Greenhouse Experiment, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, Vol. 175, No. 3, 2012, pp. 410-422.
- [14] B. Glaser, K. Wiedner, S. Seelig, H. P. Schmidt, H. Gerber, Biochar Organic Fertilizers from Natural Resources as Substitute for Mineral Fertilizers, *Agronomy for Sustainable Development*, Vol. 35, No. 2, 2015, pp. 667-678.
- [15] R. Yokoyama, S. Hayashi, M. Nakanishi, J. Takada, Nitrate Nitrogen Adsorption of the Functional Charcoal Prepared from Plant Waste, *International Symposium on EcoTopia Science*, International Symposium on EcoTopia Science, 2007, pp. 161-165.
- [16] L. Shao-bo, T. Xiao-fei, L. Yun-guo, G. Yan-ling, Z. Guang-ming, H. Xin-jiang, W. Hui, Z. Lu, J. Lu-hua, Z. Bin-bin, Production of Biochars from Ca Impregnated Ramie Biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their Phosphate Removal Potential,

- RSC Adv., Vol. 2, 2016, pp. 5871, <https://doi.org/10.1039/c5ra22142k>.
- [17] T. A. H. Nguyen, H. H. Ngo, W. S. Guo, J. Zhang, S. Liang, D. J. Lee, P. D. Nguyen, X. T. Bui, Modification of Agricultural Waste/by-Products for Enhanced Phosphate Removal and Recovery: Potential and Obstacles, *Bioresource Technology*, Vol. 169, 2014, pp. 750-762.
- [18] APHA (American Public Health Association), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Washington DC, USA), 2017.
- [19] Q. Yin, B. Zhang, R. Wang, Z. Zhao, Biochar as an Adsorbent for Inorganic Nitrogen and Phosphorus Removal from Water: A Review, *Environ Sci Pollut Res*, Vol. 24, 2017, pp. 26297-26309, <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0338-y>.
- [20] Y. C. Chen, C. Lu, Kinetics, Thermodynamics and Regeneration of Molybdenum Adsorption in Aqueous Solutions with NaOCl-oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Ind. Eng. Chem*, Vol. 20, No. 4, 2014, pp. 2521-2517.
- [21] X. Liu, Y. Zhang, Z. F. Li, R. Feng, Y. Z. Zhang, Characterization of Corn-cob-derived Biochar and Pyrolysis Kinetics in Comparison with Corn Stalk and Sawdust, *Bioresour Technol*, Vol. 170, 2014, pp. 76-82.
- [22] R. K. Xu, S. C. Xiao, J. H. Yuan, A. Z. Zhao, Adsorption of Methyl Violet from Aqueous Solutions by the Biochars Derived from Crop Residues, *Bioresource Technology*, Vol. 102, No. 22, 2011, pp. 10293-10298.
- [23] P. Kumar, S. Sudha, S. Chand, V. C. Srivastava, Phosphate Removal from Aqueous Solution Using Coir Pith Activated Carbon, *Separation Science and Technology*, Vol. 45, No. 10, 2010, pp. 1463-1470, <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.485604>.
- [24] A. Silber, I. Levkovitch, E. R. Graber, pH-Dependent Mineral Release and Surface Properties of Cornstraw Biochar: Agronomic Implications, *Environ Sci Technol*, Vol. 44, 2010, pp. 9318-9323.
- [25] A. Mukherjee, A. R. Zimmerman, W. Harris, Surface Chemistry Variations Among a Series of Laboratory-Produced Biochars, *Geoderma*, Vol. 163, 2011, pp. 247-255.
- [26] K. Simon, W. Shubiao, K. W. Kipkemoi, L. Ming, L. Qimin, B. Hamidou, D. Renjie, Evaluation of Slow Pyrolyzed Wood and Rice Husks Biochar for Adsorption of Ammonium Nitrogen from Piggery Manure Anaerobic Digestate Slurry, *Science of the Total Environment*, Vol. 505, 2015, pp. 102-112.
- [27] C. H. Cheng, J. Lehmann, Ageing of Black Carbon Along a Temperature Gradient, *Chemosphere*, Vol. 75, 2009, pp. 1021-1027.
- [28] C. H. Cheng, J. Lehmann, M. H. Engelhard, Natural Oxidation of Black Carbon in Soils: Changes in Molecular form and Surface Charge Along a Climosequence. *Geochim Cosmochim Acta*, Vol. 72, 2008, pp. 1598-1610.
- [29] T. Iida, Y. Amano, M. Machida, F. Imazeki, Effect of Surface Property of Activated Carbon on Adsorption of Nitrate Ion, *Chem Pharm Bull*, Vol. 61, 2013, pp. 1173.
- [30] Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A. R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappallil, L. Yang, Removal of Phosphate from Aqueous Solution by Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugar Beet Tailings, *J. Hazard. Mater*, Vol. 190, No. 1-3, 2011, pp. 501-507.
- [31] K. A. Krishnan, A. Haridas, Removal of Phosphate from Aqueous Solutions and Sewage Using Natural and Surface Modified Coir Pith, *J. Hazard. Mater*, Vol. 152, 2008, pp. 527-535.
- [32] T. L. Eberhardt, S. H. Min, Biosorbents Prepared from Wood Particles Treated with Anionic Polymer and Iron Salt: Effect of Particle Size on Phosphate Adsorption, *Bioresour. Technol.*, Vol. 99, 2008, pp. 626-630.
- [33] C. Fang, T. Zhang, P. Li, R. F. Jiang, Y. C. Wang, Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater, *Int J Environ Res Public Health*, Vol. 11, 2014, pp. 9217-9237, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2014.08.019>.