

CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP PHỤ ASEN TRONG NƯỚC SINH HOẠT TỪ VỎ TRÁU VÀ OXIT SẮT TỪ

Vũ Thành Công

Khoa Toán và Khoa học tự nhiên

Email: congvt@dhhp.edu.vn

Ngày nhận bài: 09/4/2023

Ngày PB đánh giá: 05/5/2023

Ngày duyệt đăng: 15/5/2023

TOM TẮT: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu quá trình than hóa vỏ trấu và hoạt hóa than thu được bằng oxit sắt từ để xử lý As trong nguồn nước sinh hoạt. Kết quả cho thấy khi than hóa trấu ở nhiệt độ 800⁰C trong khoảng thời gian 2 giờ thì lượng than thu được bằng khoảng 5% lượng trấu. Mang oxit sắt từ lên than với các hàm lượng thay đổi đã thu được các vật liệu tương ứng. Quá trình nghiên cứu khả năng hấp phụ As của các vật liệu này cho thấy khi than chưa được hoạt hóa thì khả năng hấp thụ As kém, nhưng khi được hoạt hóa bằng cách phủ lên lớp oxit sắt từ thì khả năng hấp phụ As cao hơn. Vật liệu có khả năng hấp phụ tối ưu là VL3%, với trọng tải hấp phụ 0,109mg/g. Với kết quả này, VL3% có thể được sử dụng làm vật liệu xử lý As trong nước sinh hoạt.

Từ khóa: Asen, Nước sinh hoạt, Oxit sắt, Vỏ trấu, Vật liệu

MANUFACTURING OF ADSORBENT MATERIALS OF ARSENIC FROM DOMESTIC WATER USING RICE HUSK AND IRON OXIDE

ABSTRACT: The article presents the research results on the process of charring rice husks and activating coal obtained with iron oxide to treat As in domestic water. The findings indicate that when charring rice husks at 800⁰C for a period of 2 hours, the amount of coal obtained is about 5% of rice husks. Iron oxide was mixed with charcoal in varying concentrations to obtain the corresponding materials. The study of the adsorption capacity of these materials showed that the adsorption capacity of As is poor for non-activated charcoal, but improved significantly after activation with coating of iron oxide. The material with optimal adsorption capacity has been identified as VL3%, with an adsorption capacity of 0.109 mg/g. Based on these results, VL3% can be used as a promising material for As treatment in domestic water.

Keywords: Arsenic, Domestic water, Iron oxide, Rice husk, Materials.

1. MỞ ĐẦU

Asen còn gọi là thạch tín, một nguyên tố có tính độc cao, có khả năng gây ung thư ở nồng độ từ 10ppb [2]. Ô nhiễm asen trong nước ngầm gây ảnh hưởng nghiêm trọng ở các nước Đông Á và Đông Nam Á. Theo ước tính có khoảng 60 triệu người đang sử dụng nguồn nước ngầm làm nước sinh hoạt chứa asen có nồng độ lớn hơn 10ppb [3]. Đã có nhiều phương pháp xử lý Asen như phương pháp tạo kết tủa: FeAsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$... phương pháp trao đổi ion - cho nước nhiễm Asen chảy qua cột chứa anion Cl^- , phương pháp sinh học - sử dụng thực vật như cây dương xỉ có khả năng hấp thụ, tích lũy asen [4] hay phương pháp hấp phụ vật liệu hấp phụ là một số oxit kim loại như Al_2O_3 , Fe_3O_4 hay hỗn hợp các oxit trên để hấp phụ asen trên chất bề mặt. Tuy nhiên phương pháp kết tủa hay trao đổi ion thường đòi hỏi về công nghệ khá phức tạp, khó áp dụng tại các hộ gia đình, phương pháp sinh học thường áp dụng để hấp phụ asen tại các vùng bị nhiễm có nồng độ cao và chỉ đạt hiệu quả giảm nồng độ Asen xuống mà chưa đạt tới tiêu chuẩn cho phép của nước sinh hoạt. Với mục đích tạo ra vật liệu gọn nhẹ, linh động, dễ sử dụng từ các nguyên liệu tận dụng, sẵn có với khả năng xử lý Asen tốt, hiệu suất sử lý cao, tác giả đã nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ asen từ vỏ trấu và oxit sắt từ.

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VÀ TIẾN HÀNH THỰC NGHIỆM

Việt Nam là đất nước xuất khẩu gạo thuộc hàng đầu thế giới, cùng với đó là lượng vỏ trấu được tạo ra hàng năm lên tới 5 đến 6 triệu tấn. Thành phần hóa học của trấu có trong bảng 1

Bảng 1: Thành phần hóa học của trấu[1]

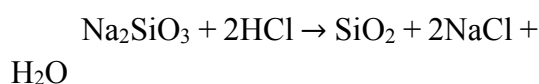
Thành phần	Lượng (khoảng%)
Sợi thô	31,8 - 49,8
Tro	12,3 - 29,8
Dầu trấu	0,42 - 3,1
Dịch chiết không N	24,5 - 39,8
Celluloso	34,5 - 43,9
Pentosan	17,1- 21,9
Protein	1,7 - 7,5

Thành phần hóa học của tro trấu trong bảng 2:

Bảng 2: Thành phần hóa học của tro đốt trấu [1]

Thành phần	Lượng (khoảng%)
SiO_2	86,9 - 97,2
K_2O	0,6 - 2,5
Na_2O	0,3 - 1,8
CaO	0,2 - 1,5
MgO	0,1 - 2,0
Fe_2O_3	0,2 - 0,9
P_2O_5	0,2 - 2,9
SO_3	0,1 - 1,1
Cl^-	0,1 - 1,4

Than hóa trấu và tách silic (Si) từ tro trấu được tiến hành như sau: Trộn 50 gam trấu với dung dịch Na₂CO₃ theo các tỉ lệ % Na₂CO₃/trấu theo những tỉ lệ thay đổi từ 0 đến 60%, phơi khô và tiến hành nhiệt phân với thời gian thay đổi từ 1 giờ đến 5 giờ, nhiệt độ thay đổi từ 500 đến 1000°C trong điều kiện yếm khí. Sau mỗi thí nghiệm, xác định hàm lượng SiO₂ bằng cách cho Na₂SiO₃ tạo thành tác dụng với dung dịch HCl:



Than tạo thành, được sử dụng tính % tro và chỉ số Iod từ đó đánh giá được diện tích bề mặt riêng và khả năng hấp phụ của than. Đồng thời, cũng tìm ra điều kiện tối ưu cho quá trình sản xuất than từ vỏ trấu.

Cân 24,138 gam Fe₂(SO₄)₃ và 16,776 gam FeSO₄.7H₂O, cho vào bình định mức 200ml, thêm vào H₂O cất đến vạch, lắc đều tạo thành 200 ml dung dịch hỗn hợp (A) đúng tỉ lệ Fe²⁺ và Fe³⁺ trong oxit sắt từ.

Phủ Fe₃O₄ lên than bằng cách ngâm than trong dung dịch hỗn hợp A, hút chân không, sau đó dùng dung dịch NH₄OH 10% để kết tủa 2 hidroxit, ngâm tiếp hỗn hợp trong thời gian 2 giờ. Tiến hành rửa cọt đưa pH về 7, đồng thời loại bỏ hết

(NH₄)₂ SO₄ rồi nung chân không ở 500°C trong vòng 5 giờ ta thu được vật liệu.

Khảo sát sơ bộ khả năng hấp thụ As của vật liệu bằng cách cân 1 gam vật liệu khi chưa được hoạt hóa và sau khi hoạt hóa bằng bằng Fe₃O₄ rồi cho vào bình 500ml. Cho tiếp vào bình 100ml dung dịch As (V) 2ppm. Tiến hành lắc bình với vận tốc 200 vòng/phút trong thời gian 90 phút. Từ đó xác định được trọng tải hấp phụ theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Với:

q_e: tải trọng hấp phụ mg/g

q_{max}: tải trọng hấp phụ cực đại tính theo lý thuyết (mg/g)

C_e: nồng độ chất bị hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng mg/l

b: hằng số hấp phụ Langmuir.

3. KẾT QUẢ

3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình than hóa trấu

Cân 100g trấu, tẩm với dung dịch Na₂CO₃ với tỉ lệ phần trăm Na₂CO₃/trấu bằng 16%. Phơi khô, nung ở điều kiện yếm khí trong 2 giờ với nhiệt độ thay đổi 500 đến 1000°C. Sản phẩm được sử dụng tính lượng SiO₂ tách ra, độ tro và chỉ số Iod, kết quả được cho trong bảng 3:

Bảng 3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình than hóa trấu

Nhiệt độ	500	600	700	800	900	1000
SiO ₂ mg/g trấu	71,2	74,2	79,4	82,1	83,7	83,9
Độ tro %	27,5	20,7	13,1	5,2	5,1	5,1
Chỉ số Iod mg/g than	282,1	307,5	391,1	493,2	496,2	498,2

Từ bảng kết quả trên cho thấy nhiệt độ phù hợp dùng để than hóa trấu là 800°C. Tại nhiệt độ thấp hơn 800°C, độ tro giảm dần khi nhiệt độ tăng, nhưng qua 800°C thì độ tro gần như không đổi, điều này cho thấy tới 800°C thì quá trình than hóa đã diễn ra gần như hoàn toàn. Xác định chỉ số Iod với các mẫu than thu được, kết quả cho thấy chỉ số Iod có giá trị 493,2 mg/g khi nung mẫu tại 800°C, giá trị này gần như không đổi với các mẫu khi nung ở nhiệt độ cao hơn. Giá trị này tuy thấp hơn than hoạt tính (500-1200). Tuy nhiên, do tính chất của

nguyên liệu có thể tận dụng, dễ làm do vậy, việc nghiên cứu vẫn được cho là có giá trị thực tiễn. Từ những phân tích trên nhận thấy 800°C là nhiệt độ dùng để nghiên cứu tạo các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của % Na_2CO_3 đến quá trình than hóa trấu

Cách thức tiến hành thí nghiệm như mục 3.1. Tuy nhiên tỉ lệ phần trăm Na_2CO_3 /trấu thay đổi lần lượt bằng các giá trị 0; 4; 8; 12; 16; 18; 20; 30. Sản phẩm của mỗi mẫu được sử dụng tính lượng SiO_2 tách ra, độ tro và chỉ số Iod, kết quả được ghi trong bảng 4:

Bảng 4: Ảnh hưởng của tỉ lệ phần trăm Na_2CO_3 /trấu đến quá trình than hóa trấu

Tỉ lệ % Na_2CO_3 /trấu	0	4	8	12	16	18	20	30
SiO_2 mg/g trấu		75,2	79,4	82,1	83,7	83,9	83,8	83,7
Độ tro %	37,5	25,7	13,5	8,2	5,2	5,1	5,2	5,3
Chỉ số Iod mg/g trấu	182,1	287,5	341,1	453,1	486,2	488,2	487,2	489,7

Kết quả trên cho thấy: Khi tỉ lệ phần trăm Na_2CO_3 /trấu bằng 0, nghĩa là chưa cho Na_2CO_3 thì không tách được Si ra khỏi trấu. Khi tỉ lệ phần trăm Na_2CO_3 /trấu từ 16% trở lên thì hàm lượng SiO_2 tách ra không thay đổi, độ than hóa cũng đạt tới giá trị cực đại (5,2%), do vậy tỉ lệ Na_2CO_3 /trấu bằng 16% được chọn làm cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình than hóa trấu

Cách thức tiến hành thí nghiệm như mục 3.1 với tỉ lệ phần trăm Na_2CO_3 /trấu bằng 16%, nung ở nhiệt độ 800°C, trong những khoảng thời gian 1; 2; 3; 4; 5 giờ. Sản phẩm của mỗi mẫu được sử dụng tính lượng SiO_2 tách ra, độ tro và chỉ số Iod, kết quả được ghi trong bảng 5:

Bảng 5: Ảnh hưởng thời gian đến quá trình than hóa tro

Thời gian nung (giờ)	1	2	3	4	5
SiO ₂ mg/g trấu	42,2	82,6	83,1	82,6	82,9
Độ tro %	8,5	5,1	5,0	5,1	5,2
Chỉ số Iod mg/g trấu	292,1	488,2	481,1	483,1	482,5

Kết quả trên cho thấy: Thời gian đạt hiệu quả cao nhất cho quá trình than hóa và tách SiO₂ là 2h. Qua thời gian này, lượng SiO₂ ra thêm không đáng kể. Như vậy, tỉ lệ Na₂CO₃/trấu bằng 16%, nung tại nhiệt độ 800^oC trong thời gian 2h được sử dụng tạo than từ vỏ trấu để tiến hành các thí nghiệm sau.

3.4. Mang oxit sắt từ lên than

Than trấu thu được từ những điều kiện tối ưu ở các thí nghiệm trên được

đem mang Fe₃O₄ lên bằng cách cân những mẫu 100 gam, được ngâm lần lượt trong H₂O; 1,5ml; 15,2ml; 57,5ml và 71,5ml dung dịch A, tương ứng với tỉ lệ Fe₃O₄/than là 0%, 0,1%. 1%. 3% và 5%, sau đó tiến hành thí nghiệm như đã trình bày tại mục 2, ta sẽ được các vật liệu VL0%, VL 0,1%, VL1%, VL3%, VL5%. Xác định kết quả mang Fe₃O₄ lên than bằng cách sử dụng giản đồ EDS. Hàm lượng % các nguyên tố trong các mẫu vật liệu cho trong bảng 6:

Bảng 6: Hàm lượng %Fe trong các mẫu vật liệu

VL	VL 0%	VL 0,1%	VL1%	VL3%	VL5%
%C	93,12	92,32	91,32	90,24	89,23
%O	6,88	7,47	7,95	8,92	9,42
%Fe	0	0,21	0,53	0,84	1,35

Kết hợp với việc sử dụng nam châm để kiểm tra từ tính của vật liệu, có thể kết luận đã phủ thành công oxit sắt từ lên bề mặt than. Các mẫu vật liệu được sử dụng để thử khả năng hấp phụ As.

3.5. Khả năng hấp phụ As của than trước và sau khi hoạt hóa

Cân 1 gam các loại vật liệu VL 0%; VL 0,1%; VL 1%; VL 3%; VL 5% rồi tiến hành thí nghiệm như đã trình bày tại mục 2. Kết quả trọng tải hấp phụ và nồng độ As lúc cân bằng được cho trong bảng 7:

Bảng 7: Khả năng hấp thụ As của các mẫu vật liệu

VL	VL 0%	VL 0,1%	VL1%	VL3%	VL5%
q _e	0,014	0,032	0,075	0,109	0,107
C _e	0,194	0,165	0,093	0,052	0,056

Kết quả trên cho thấy: khi chưa mang sắt từ lên than thì khả năng hấp phụ của than với As là rất thấp. Khi hàm lượng sắt từ mang trên than tăng dần tới 3% thì khả năng hấp phụ As tăng dần, nhưng khi vượt quá 3% thì khả năng hấp phụ lại giảm dần. Điều này có thể được giải thích là do hàm lượng sắt từ dư, che lấp 1 phần lỗ xốp nên khả năng hấp phụ bị giảm. Do vậy, VL3% được chọn để tiến hành các nghiên cứu tiếp theo.

3.6. Thời gian cân bằng hấp phụ As của than sau khi hoạt hóa

Cân 1 gam loại vật liệu VL 3%; rồi tiến hành thí nghiệm như đã trình bày ở mục 2. Tuy nhiên, thay đổi thời ngâm lãc bằng các giá trị 15”; 30”; 60”; 90”; 120”; 150”. Kết quả trọng tải hấp phụ và nồng độ As lúc cân bằng được cho trong bảng 8:

Bảng 8: Sự phụ thuộc trọng lượng hấp phụ và nồng độ cân bằng vào thời gian

Thời gian (Phút)	C _e	q _e
15	0,103	0,035
30	0,094	0,061
60	0,068	0,092
90	0,053	0,108
120	0,052	0,109
150	0,052	0,109

Từ kết quả trên cho thấy: trong khoảng thời gian nhỏ hơn 90 phút thì khả năng hấp phụ tăng dần, nồng độ As giảm dần, đạt cực đại tại thời gian 90 phút. Nhưng khi vượt quá 90 phút, độ hấp phụ của vật liệu không tăng, nồng độ As cân bằng không giảm. Điều đó chứng tỏ khoảng thời gian 90 phút là khoảng thời

gian đạt được cân bằng hấp phụ. Đó cũng là thời gian để tiến hành nghiên cứu các thí nghiệm tiếp theo.

4. KẾT LUẬN

- Nhiệt độ tối ưu cho quá trình than hóa vỏ trấu tạo thành than cho chỉ số Iod cao là 800°C với thời gian nung yếm khí là 2 giờ, tỉ lệ Na₂CO₃/trấu bằng 16%.

- Mang Fe₃O₄ lên than với tỉ lệ 3 sẽ tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ As tốt nhất

- Độ hấp phụ tối đa của vật liệu được tạo ra là 0,108 mg/gam.

Kết quả các nghiên cứu về độ hấp phụ của VL3% phụ thuộc vào các yếu tố khác như pH, các kim loại khác... sẽ được trình bày trong bài báo tiếp theo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Beagle, E.C. (1978) Rice Husk Conversion to Energy. Rome, FAO. Agricultural Services Bulletin No. 31.

2. Dinesh Mohan, Pittman Jr. (2007), “Arsenic Removal from Water/Wastewater Using Adsorbent-A Critical Review”, *J.Hazard Mater*, 142.

3. Matthew Polizzoto, Benjamin D.Kocar, Shawn G. Benner, Michael Sampson and Scott Fredorf (2008), “Near Surface Wetland Sediments as a Source of Arsenic Release to Ground Water in Asia”, *Nature*, 454, pp. 505-508.

4. Virender K. Sharma, Mary Sohn (2009), “Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation”, *Environment International*, 35, tr 743-759