

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THAN THỦY NHIỆT TỪ BÃ THẢI SẢN ĐỂ XỬ LÝ PHOT PHAT TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Vũ Thị Mai, Trịnh Thị Thủy

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Tóm tắt

Bã thải sắn là một phụ phẩm sinh ra trong quá trình sản xuất tinh bột sắn, với thành phần chứa hàm lượng chất hữu cơ cao dễ gây ô nhiễm môi trường. Vì vậy, đã có nhiều nghiên cứu để tận dụng bã thải sắn. Nghiên cứu này đã khảo sát điều kiện phù hợp tạo than thủy nhiệt không biến tính và biến tính với $MgCl_2$ từ bã thải sắn là $200^\circ C$ trong 1h. Kết quả ảnh SEM-EDX cho thấy các hạt nano Mg đã dính được trên bề mặt than thủy nhiệt, điều này đã làm cho hiệu suất hấp phụ photphat của than biến tính $MgCl_2$ (75,24%) cao hơn so với than thủy nhiệt thông thường (54,91%). Quá trình hấp phụ photphat của than thủy nhiệt dính Mg đạt tối ưu tại $pH = 4$, thời gian lưu tối ưu là 150 phút. Dung lượng hấp phụ cực đại của than thủy nhiệt dính $MgCl_2$ theo Langmuir là 15,15 mg/g. Điều này mở ra hướng nghiên cứu triển vọng vì vừa tận dụng được bã thải sắn vừa tạo ra được nguồn than thủy nhiệt có khả năng hấp phụ photphat trong nước thải.

Từ khóa: Phốt phát; Bã thải sắn; Than thủy nhiệt; Loại bỏ phốt phát

Abstract

Study on hydrochar production from bagasse residue for phosphate removal from water

Cassava bagasse is a by product generated from starch-manufacturing and it contains high levels of organic matter that likely to cause environmental pollution. Hence, there have been many studies on the utilization of cassava residue. This study investigated the suitable condition for creating hydrochar and modified hydrochar with $MgCl_2$ from cassava bagasse and found that the optimum heating temperature were $200^\circ C$ for 1 hour. Studied SEM-EDX image showed that Mg nanoparticles were attached on hydrochar surface, which made the phosphate adsorption efficiency of the modified $MgCl_2$ (75.24%) higher than that of normal hydrochar (54.91%). The phosphate adsorption of Mg-attached hydrochar were optimal at $pH 4$ and the optimal retention time of 150 minutes. The maximum adsorption capacity of modified hydrochar based on Langmuir were 15.15 mg/g. This is a promising orientation for the use of waste cassava bagasse to produce hydrochar for phosphate removal from wastewater.

Keywords: Cassava bagasse; Hydrochar; Phosphate removal

1. Đặt vấn đề

Trong hơn hai thập kỷ qua, nhiều công trình xử lý nước thải đã được đầu tư xây dựng và đưa vào vận hành nhằm giải quyết vấn đề ô nhiễm cấp bách ở Việt Nam. Tuy nhiên, các công nghệ áp dụng phổ biến dựa trên quá trình sinh học truyền thống,

chủ yếu nhằm loại bỏ các chất rắn không tan, chất hữu cơ và vi sinh vật trong nước thải mà thực tế các hệ thống xử lý không có công trình loại bỏ N, P nên trong nhiều trường hợp không đạt yêu cầu xả thải. Rất khó có thể tách những chất này khỏi nước bằng cách lọc thông thường.

Nghiên cứu

Xử lý phốt pho hiện nay có phương pháp kết tủa khi hàm lượng cao, phương pháp sinh học [1], hấp phụ và trao đổi ion [2, 3, 4, 5, 7, 8, 9] với nồng độ phốt pho thấp. Trong đó phương pháp hấp phụ từ các vật liệu có nguồn gốc từ phế thải nông nghiệp đang là hướng đi khả thi vì vừa giải quyết vấn đề ô nhiễm chất thải rắn vừa tạo được nguồn chất hấp phụ an toàn. Trong số các phương pháp tạo than cacbon hóa, phương pháp pháp thủy nhiệt là phương pháp triển vọng do chế tạo được vật liệu chứa các hạt có kích cỡ micro, nanomet [5].

Bã sắn có độ ẩm lớn trên 80% nên khi phơi dễ bị phát sinh mùi hôi thối khó chịu, nước thải ô nhiễm nặng bởi chất hữu cơ ảnh hưởng đến con người và môi trường xung quanh.

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Tổng hợp vật liệu

2.1.1. Tổng hợp than thủy nhiệt

Cân 10 gam bã sắn đã nghiền nhỏ và 60 ml nước cất hai lần cho vào autoclave, nung thủy nhiệt ở 180°C trong 24h. Sấy thành phẩm ở 105°C để bay hết hơi nước tới khối lượng không đổi.

2.1.2. Tổng hợp than thủy nhiệt biến tính Mg^{2+}

Cân tỉ lệ bã sắn và $MgCl_2$ là 3:1 (12 gam bã sắn và 4 gam $MgCl_2$) chuyển vào beaker 1000 ml, thêm 60ml nước cất hai lần, khuấy trộn đều cho $MgCl_2$ tan hết rồi ngâm trong 6h. Sau đó chuyển vào autoclave để tiến hành nung thủy nhiệt ở 180°C trong 24h. Sấy thành phẩm ở 105°C để bay hết hơi nước tới khối lượng không đổi.

2.1.3. Khảo sát nhiệt độ tạo than tối ưu với than thủy nhiệt đính Mg^{2+}

Chuẩn bị mẫu bã thải sắn đã nghiền nhỏ và đã ngâm với $MgCl_2$, cân 10 g mỗi

mẫu rồi đem nung thủy nhiệt ở các điểm nhiệt độ 180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C trong 1 giờ. Quá trình cacbon hóa thủy nhiệt (HTC) đại diện cho quá trình cacbon hóa chất hữu cơ trong điều kiện ẩm ướt dưới áp suất tự nhiên và nhiệt độ thấp hơn nhiệt phân, từ 170 đến 260°C [10]. Do đó tác giả chọn khoảng thời gian để nghiên cứu ảnh hưởng thời gian tạo than thủy nhiệt được nghiên cứu trong khoảng thời gian từ 180°C đến 260°C.

Sấy khô than thành phẩm ở 105°C tới khối lượng không đổi. Đánh giá nhiệt độ tạo than phù hợp bằng thí nghiệm hấp phụ PO_4^{3-} có nồng độ 100 mgP/l, tỉ lệ R/L là 1g/0,25ml.

2.2. Khảo sát khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của than thủy nhiệt đính Mg^{2+}

Khảo sát lượng than tối ưu: Thí nghiệm đánh giá lượng than tối ưu được tiến hành tại nồng độ 100 mg P/l. Khối lượng than được khảo sát tại các giá trị: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25 g trong 250 ml dung dịch.

Khảo sát ảnh hưởng của pH: Than thủy nhiệt biến tính tối ưu được thử nghiệm khả năng hấp phụ PO_4^{3-} trong dung dịch KH_2PO_4 có nồng độ 20 mgP/l, tỉ lệ R/L là 0,5g/250 ml, pH của dung dịch thử nghiệm thay đổi [2, 4, 6, 7, 8, 10].

2.3. Phương pháp phân tích trong phòng thí nghiệm

Phương pháp phân tích: Quy trình xác định hàm lượng photphat được tiến hành theo TCVN 6202: 2008 - Chất lượng nước - Phương pháp trắc phổ dùng amoni molipdat

Phương pháp đánh giá đặc tính của vật liệu: Xác định sự tồn tại của các hạt nano trên bề mặt vật liệu thông qua kính hiển vi điện tử (SEM) và phương pháp xác định nguyên tố (EDX).

2.4. Phương pháp xử lý số liệu

a. Xác định hiệu suất hấp phụ

Hiệu suất hấp phụ hay hiệu suất xử lý của vật liệu được xác định bằng công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó: H là hiệu suất hấp phụ PO_4^{3-} (%), C_0 là nồng độ PO_4^{3-} ban đầu trước khi xử lý (mg/l), C_f là nồng độ PO_4^{3-} sau khi xử lý (mg/l).

b. Đánh giá khả năng hấp phụ

Đánh giá khả năng hấp phụ PO_4^{3-} từ dung dịch theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại và hằng số đẳng nhiệt được xác định bằng phương pháp hồi quy. Mối tương quan các số liệu thực nghiệm giữa nồng độ PO_4^{3-} còn lại trong dung dịch (C_f , mg/l) theo dung lượng hấp phụ bão hòa (q , mg/g). Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được áp dụng thành công vào nhiều quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm và được sử dụng rộng rãi nhất trong việc mô tả quá trình hấp phụ các chất tan từ dung dịch theo phương trình Langmuir có dạng:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \times V}{m}$$

Trong đó: q : dung lượng hấp phụ (mg/g), C_0 , C_f : nồng độ ban đầu và đầu ra (mg/l), V : thể tích dung dịch đem hấp phụ (l) và m là khối lượng than (g)

c. Xác định dung lượng hấp phụ cực đại

Mô hình tính toán cho các phương pháp hấp phụ, trao đổi ion thường sử dụng phương trình Langmuir hoặc Freundlich.

Khi thiết lập phương trình hấp phụ Langmuir, người ta xuất phát từ các giả thuyết: Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với

bề mặt tại những trung tâm xác định, mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân. Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các trung tâm như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân trên các trung tâm bên cạnh.

$$q = \frac{V \times (C_0 - C_1)}{1000}$$

Trong đó: q : Dung lượng hấp phụ trung bình (g), V : Thể tích dung dịch (l), C_0 , C_1 : Nồng độ dung dịch đầu vào/ra (mg/l)

Thuyết hấp phụ Langmuir được mô tả bởi phương trình:

$$\frac{q}{q_{\max}} = \frac{b \times C_{cb}}{1 + C_{cb}} (*)$$

Trong đó, q : Dung lượng hấp phụ trung bình, $q_{\max}$: Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g), b : Hằng số Langmuir, C_{cb} : Nồng độ chất bị hấp phụ khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

Khi nồng độ chất bị hấp phụ nằm giữa hai giới hạn $b \times C_{cb} \ll 1$ và $b \times C_{cb} \gg 1$ thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đường cong. Để xác định các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt Langmuir, đưa phương trình (*) về dạng đường thẳng:

$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{b q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_{cb}$$

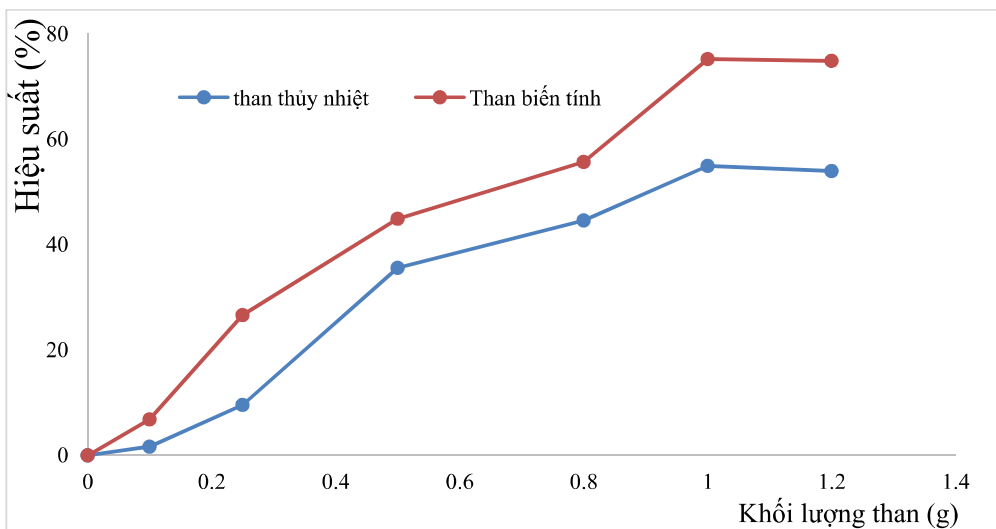
Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của $\frac{C_{cb}}{q}$ vào C_{cb} sẽ xác định được các hằng số b , $q_{\max}$ trong phương trình. Trong đó:

$$\text{ó: } a = \tan \alpha = \frac{1}{q_{\max}} \Rightarrow q_{\max} = \frac{1}{\tan \alpha}$$

Kết quả thực nghiệm được tổng hợp, tính toán và xử lý số liệu bằng phần mềm Microsoft Excel 2013.

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. So sánh hiệu quả xử lý giữa than thủy nhiệt thông thường và than thủy nhiệt đính $MgCl_2$

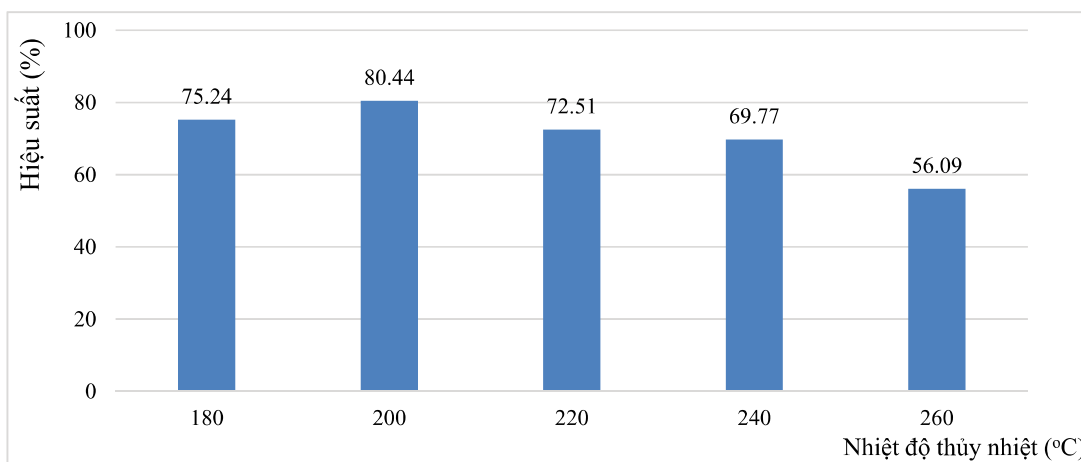


Hình 1: Hiệu suất xử lý của than thủy nhiệt thông thường và than thủy nhiệt đính Mg^{2+} tại mỗi hàm lượng than khác nhau

Để so sánh hiệu quả hấp phụ PO_4^{3-} của than thủy nhiệt và than thủy nhiệt biến tính, thí nghiệm hấp phụ PO_4^{3-} được tiến hành tại pH = 4, thời gian hấp phụ là 24h, khối lượng than được thay đổi từ 0,2 đến 1,2 gam trong 250 ml. Kết quả trong Hình 1 cho thấy rằng ở cùng hàm lượng than là 1 gam, than thủy nhiệt đính Mg^{2+} có hiệu quả xử lý PO_4^{3-} là 75,24%; than

thủy nhiệt không biến tính có hiệu quả xử lý PO_4^{3-} là 54,91%. Từ đó có thể thấy rằng khả năng loại bỏ PO_4^{3-} của than thủy nhiệt đính Mg^{2+} tốt hơn so với than thủy nhiệt không biến tính và sau biến tính, hiệu quả xử lý PO_4^{3-} của than thủy nhiệt tăng lên đáng kể. Như vậy ta chọn than thủy nhiệt đính Mg^{2+} để làm đối tượng cho những nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Khảo sát nhiệt độ thủy nhiệt tối ưu



Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung tới hiệu suất xử lý PO_4^{3-}

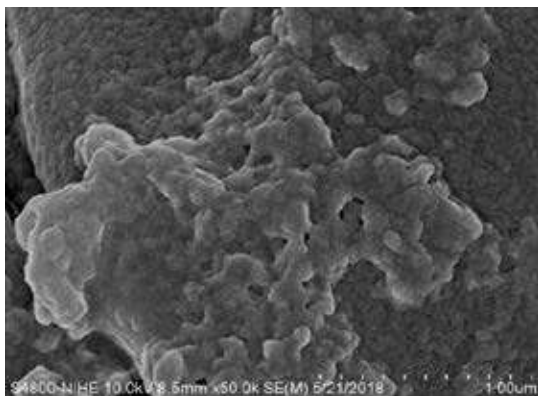
Sau khi tiến hành thí nghiệm ở mỗi nhiệt độ nung khác nhau: 180°C, 200°C, 220°C, 240°C, 260°C với dung dịch có nồng độ 100 mgP/l, lượng than phản ứng là 1 gam và lắc trong 24h, ta thu được kết quả như Hình 2.

Từ kết quả thực nghiệm, ta thấy rằng các loại than trên đều có khả năng xử lý photphat trên 50%, tại các điều kiện nhiệt độ nung khác nhau, khả năng xử lý PO_4^{3-}

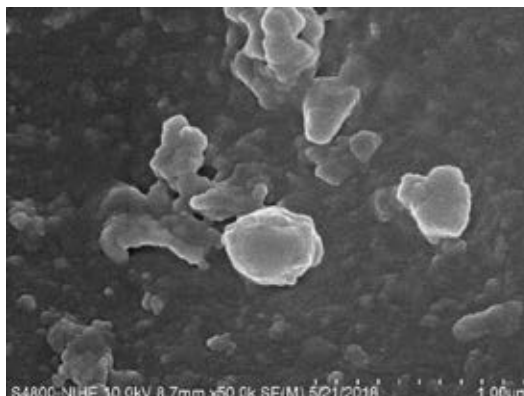
của than thủy nhiệt đỉnh Mg^{2+} là khác nhau. Và loại than nung ở 200°C trong 1 giờ có hiệu quả xử lý PO_4^{3-} cao nhất (đạt tới 80,44%). Từ 220°C trở lên, hiệu suất phản ứng có dấu hiệu giảm dần, điều này có thể giải thích rằng khi nhiệt độ tăng thì làm cho các nhóm chức axit trên bề mặt than bị phân hủy nên khả năng hấp phụ giảm. Như vậy nhiệt độ nung tối ưu là 200°C

3.3. Đánh giá đặc tính của vật liệu

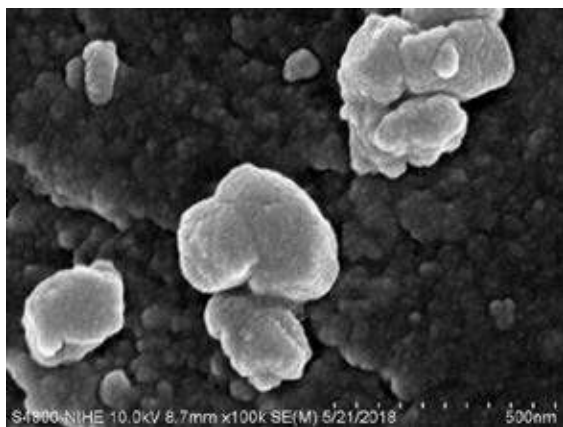
3.3.1. Kết quả chụp SEM



a) Ảnh SEM than T200



b) Ảnh SEM than T200-Mg



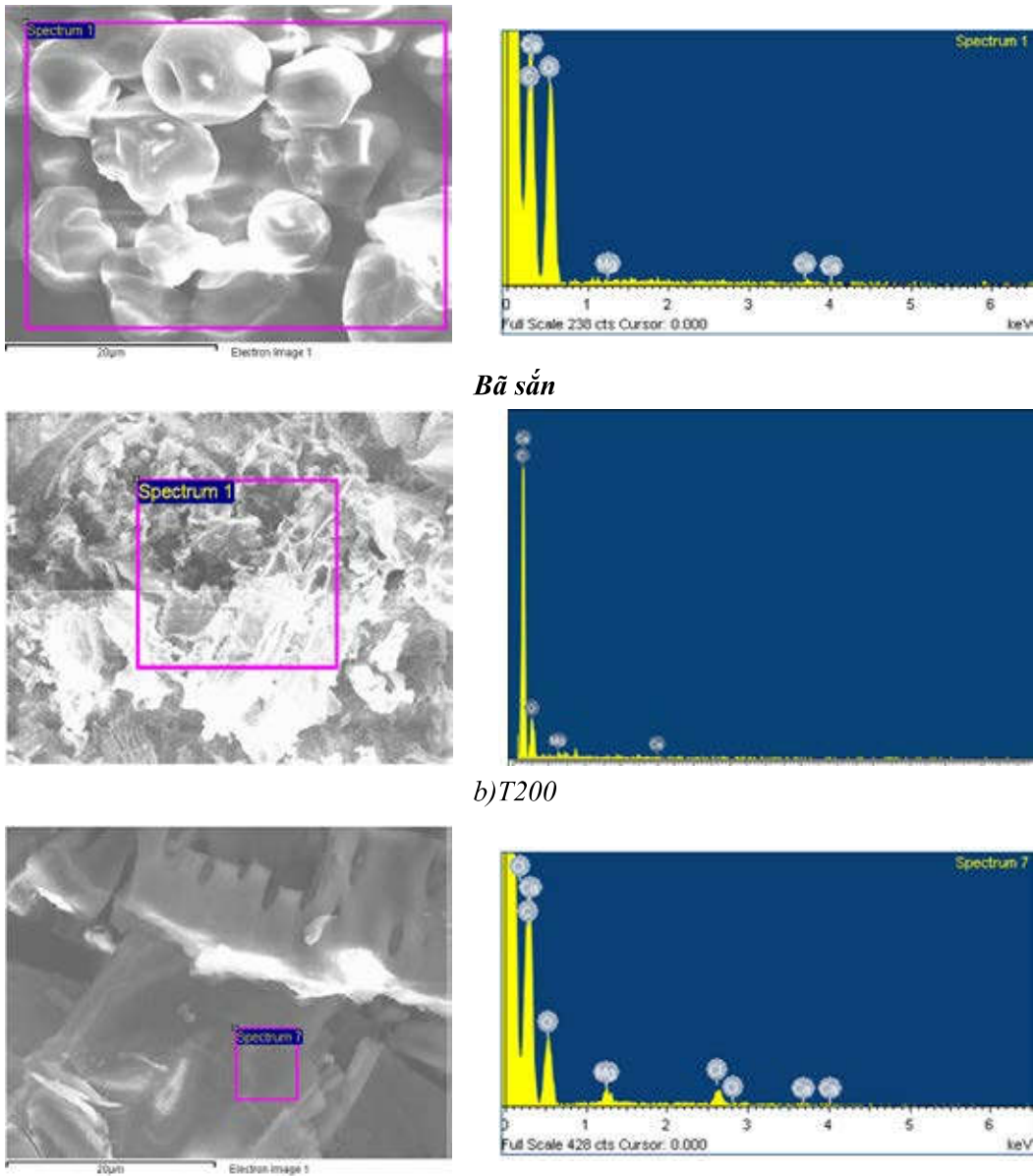
c) Ảnh SEM than T200-Mg

Hình 3: Ảnh chụp SEM của mẫu T200 và T200-Mg

Nhìn vào hình ảnh SEM của than T200-Mg thấy rõ sự xuất hiện của Mg trên bề mặt, điều này cho thấy quá trình đính kèm Mg lên than T200 đã thành công.

Nghiên cứu

3.3.2. Kết quả chụp EDX



Bã sắn

b)T200

c)T200-Mg

Hình 4: Ảnh đo EDX của các mẫu bã sắn, than nung 200 và than nung 200 đính kèm

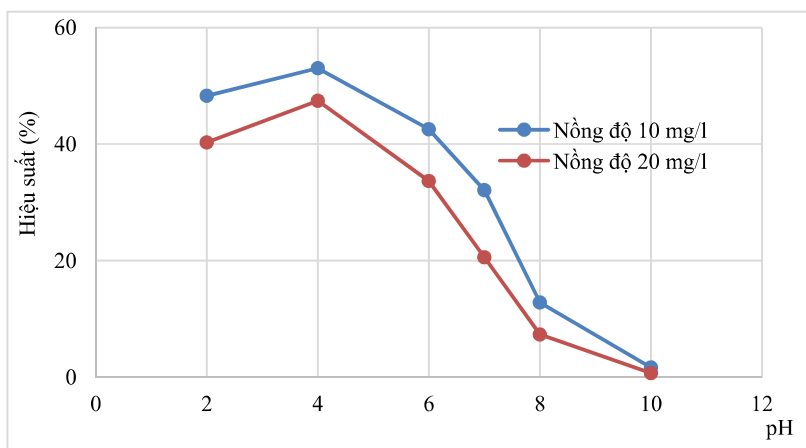
Bảng 1: Thành phần các nguyên tố khi đo EDX của các mẫu bã sắn, than nung 200 và than nung 200 đính kèm

Nguyên tố	% Khối lượng		
	Bã thải sắn	T200	T200-Mg
C	42.59	73.55	45.64
O	56.87	25.63	48.50
Mg	0.05	0.34	1.97
Ca	0.49	0.48	0.29
Cl	-	-	3.60

Nhìn vào kết quả đo EDX của các mẫu bã sắn, than 200 và than 200 đính kèm Mg thể hiện trong Bảng 1. Ta thấy quá trình đính kèm Mg trên than 200 đã thành công khi mẫu T200-Mg có thành phần Mg cao hơn trong than T200.

3.4. Đánh giá khả năng hấp phụ của than thủy nhiệt đính kèm Mg

3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

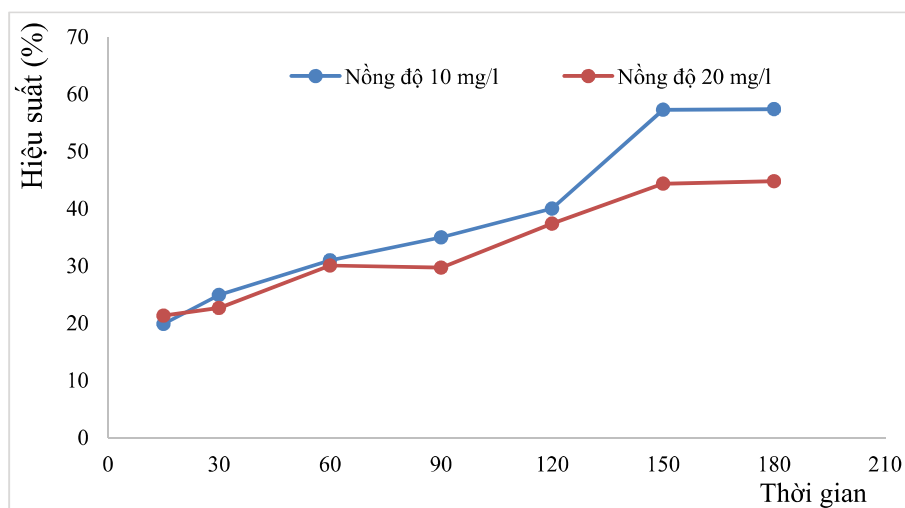


Hình 5: Ảnh hưởng của pH tới khả năng xử lý PO_4^{3-}

Dựa vào kết quả Hình 5, ta nhận thấy rằng tại các giá trị pH khác nhau trong khoảng từ 2 đến 10, khả năng loại bỏ PO_4^{3-} của than thủy nhiệt đính kèm Mg^{2+} tăng dần trong khoảng pH từ 2 đến 4 rồi giảm dần khi tiếp tục tăng pH đến 10. Cụ thể, tại giá trị pH = 4, khả năng xử lý photphat của than là lớn nhất: 53,02% với trong khi đó tại giá trị pH = 10, lượng ion PO_4^{3-} bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu là không đáng kể. Có thể giải thích rằng khi pH thấp, ion $H_2PO_4^-$ tồn tại bền trong môi trường axit

và không bị chuyển đổi thành HPO_4^{2-} và PO_4^{3-} , do đó than thủy nhiệt đính kèm Mg^{2+} sẽ giữ chúng lại tại các lỗ mao quản trên bề mặt. Khi pH tăng, tức là môi trường mang tính kiềm, nồng độ ion OH^- trong dung dịch lúc này sẽ chiếm ưu thế, điều đó sẽ gây ra phản ứng hóa học giữa OH^- với Mg^{2+} trước tạo thành kết tủa $Mg(OH)_2$ lấp kín các lỗ mao quản, ngăn không cho vật liệu hấp phụ ion photphat. Như vậy từ kết quả thực nghiệm, ta chọn giá trị pH tối ưu là 4.

3.4.2. Khảo sát thời gian hấp phụ tối ưu



Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian tới khả năng xử lý PO_4^{3-}

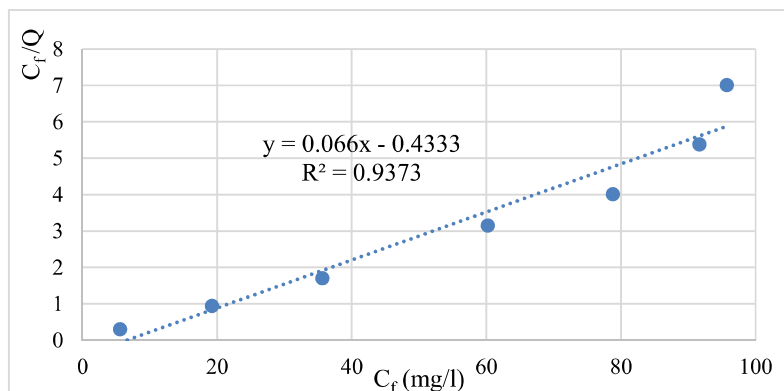
Nghiên cứu

Khảo sát thời gian hấp phụ được tiến hành tại điều kiện pH tối ưu là 4 trong các khoảng thời gian hấp phụ khác nhau tại nhiệt độ phòng. Thời gian lưu hay thời gian tiếp xúc của vật liệu hấp phụ với các phân tử PO_4^{3-} càng lâu thì hiệu suất hấp phụ càng tăng. Sau thời gian 150 phút, hiệu suất hấp phụ tăng tương đối ổn định. Do đó chọn thời gian lưu với các thí nghiệm sau hấp phụ này là 150 phút. Từ đồ thị Hình 6 cho thấy nồng độ photphat trong dung dịch càng tăng thì khả năng hấp phụ của vật liệu than cacbon hóa càng giảm. Tại thời gian 150 phút, nồng

độ 10mg/l có hiệu suất xử lý đạt 57,27%, nồng độ 20mg/l hiệu suất của than giảm khoảng dưới đạt 45,24%. Điều này có thể giải thích do tại nồng độ 50mg/l thì các tâm hấp phụ trên vật liệu đã bão hòa, vật liệu không có khả năng hấp phụ thêm đối với photphat.

3.4.3. Xác định dung lượng hấp phụ cực đại

Từ số liệu dung lượng hấp phụ cân bằng khác nhau tại giá trị khối lượng than khác nhau, xây dựng mối quan hệ của nồng độ tại cân bằng C_f và tỉ số C_f/Q (theo Langmuir).



Hình 7: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/Q vào C_f của than thủy nhiệt đỉnh Mg^{2+}

Từ số liệu dung lượng hấp phụ cân bằng khác nhau tại giá trị khối lượng than khác nhau, xây dựng mối quan hệ của nồng độ tại cân bằng C_f và tỉ số C_f/Q (theo Langmuir). Từ đó ta xác định được chỉ số R^2 theo Langmuir là 0,9373. Và xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của than thủy nhiệt đỉnh MgCl_2 theo phương trình Langmuir là:

$$Q_{\max} = 1/0,066 = 15,15 \text{ (mg/g)}.$$

4. Kết luận

Nghiên cứu đã nghiên cứu chế tạo thành công than thủy nhiệt không biến tính và biến tính với MgCl_2 từ bã thải sản và khảo sát được điều kiện nhiệt độ nung tối ưu là 200°C trong 1h. Khảo sát được các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng

hấp thụ photphat của than thủy nhiệt đỉnh MgCl_2 pH tối ưu quá trình hấp phụ tại pH = 4, thời gian lưu tối ưu là 150 phút. Khối lượng than càng lớn thì hiệu suất hấp phụ photphat càng cao, nồng độ photphat càng cao thì dung lượng hấp phụ photphat của vật liệu càng tăng và hiệu suất hấp phụ photphat càng giảm. Xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của than thủy nhiệt đỉnh MgCl_2 theo Langmuir là 15,15 mg/g.

Đã đánh giá được một số đặc tính vật lý - hóa học của than thủy nhiệt thông qua chụp ảnh SEM và EDX. Từ đó có thể khẳng định than thủy nhiệt đỉnh MgCl_2 được chế tạo từ bã thải sản hoàn toàn đáp ứng mục tiêu xử lý photphat trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Văn Cát (2007). *Xử lý nước thải giàu hợp chất Nitơ và photpho*. Nhà xuất bản Khoa Học Tự Nhiên Và Công Nghệ, Hà Nội.
- [2]. Biplob K. Biswas, Katsutoshi Inoue, Kedar N. Ghimire, Hiroyuki Harada, Keisuke Ohto, Hidetaka Kawakita (2008). *Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium*. Bioresource Technology, 99, pp 8685 - 8690.
- [3]. Honglei Liu, Xiaofei Sun, Chengqing Yin, Chun Hu (2008). *Removal of phosphate by mesoporous ZrO₂*. Journal of Hazardous Materials, 151, pp 616 - 622.
- [4]. S.G. Lu, S.Q. Bai, L. Zhu, H.D. Shan (2009). Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. Journal of Hazardous Materials, 161 (1), pp 95 - 101.
- [5]. Chang-jun LIU, Yan-zhong LI, Zhao-kun LUAN, Zhao-yang CHEN, Zhong-guo ZHANG, Zhi-ping JIA (2007). *Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud*. Journal of Environmental Sciences, 19, pp 1166 - 1170.
- [6]. Yukiya Hakuta, Hiromichi Hayashi (2010). *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water*. Material 3, 3794 - 3817.
- [7]. P.N.L. Lens, PhD, MSc (UNESCO-IHE) and Dr. Hans van Bruggen, PhD (UNESCO-IHE) (2013 - 2014). *The use of hydrochar as a low cost adsorbent for heavy metal and phosphate removal from wastewater*. International Master of Science in Environmental Technology and Engineering, page 12 -14.
- [8]. Saravanamuthu Vigneswaran, Jaya Kandasamy & Nanthi S. Bolan (2014). *Removal and Recovery of Phosphate From Water Using Sorption*. Journal Critical Reviews in Environmental Science and Technology, Volume 44- Issue 8.
- [9]. Yong-Keun Choi, Hyun Min Jang, Eunsung Kan, Anna Rose Wallace, Wenjie Sun (2019). *Adsorption of phosphate in water on a novel calcium hydroxide-coated dairy manure-derived biochar*. Environ. Eng. Res. 24(3): 434 - 442.
- [10]. Sevilla, M., Fuertes, A.B (2009). *Chemical and Structural Properties of Carbonaceous Products Obtained by Hydrothermal Carbonization of Saccharides*. Chemical European Journal 15, 4195 - 4203.
- BBT nhận bài: 02/11/2020; Phản biện xong: 12/11/2020; Chấp nhận đăng: 15/12/2020