

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THAN SINH HỌC TỪ BÃ ĐẬU NÀNH ĐỂ XỬ LÝ Cu^{2+} , Pb^{2+} TRONG NƯỚC

Đến tòa soạn 20-12-2019

Nguyễn Thị Minh Sáng, Phạm Phương Thảo, Lê Thu Thủy
Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

SUMMARY

Research on the use of agricultural residues to make biochar applied to heavy metal treatment in Vietnam has received great interest during the last few years, due to its economy and efficiency. There have been many studies using straw, tea residue, coffee, etc to make adsorbents. This study presents the results of the synthesis of soya bean adsorbent materials which were applied to treat Cu^{2+} and Pb^{2+} ions in water. Structure and properties of biochar and denatured biochar were analyzed and determined by SEM, IR infrared imaging methods. The results show that the denaturation process has changed the structure of the material in the direction of increasing the total surface area of the material which lead to increased adsorption capacity.

Key words: Adsorption, treatment of Cu, Pb, soybean residues, biochar

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Ô nhiễm môi trường hiện nay đang là một vấn đề nóng bỏng mang tính toàn cầu, ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe và đời sống của con người. Môi trường nói chung và môi trường nước nói riêng đang bị ô nhiễm nghiêm trọng. Nước thải ở một số cơ sở sản xuất chỉ được xử lý sơ bộ, trong nước thải đó chứa rất nhiều các chất độc hại bao gồm các chất hữu cơ và các ion kim loại nặng như Cu, Ni, Pb, Cd, Fe, Zn... Hậu quả là môi trường nước kể cả nước mặt và nước ngầm ở nhiều nơi đang bị ô nhiễm kim loại nặng trầm trọng. Đồng là một nguyên tố vi lượng quan trọng vì vai trò của nó trong việc tổng hợp enzyme, phát triển mô và xương. Tuy nhiên, đồng hóa trị hai (Cu^{2+}) độc hại và gây ung thư. Tiêu thụ quá nhiều Cu^{2+} dẫn đến sự lắng đọng ở gan gây nôn mửa, đau đầu, buồn nôn, các vấn đề về hô hấp, đau bụng, suy gan và thận và cuối cùng là xuất huyết tiêu hóa. Chì đặc biệt độc hại đối với não, thận, hệ sinh sản và hệ tim mạch. Khi bị nhiễm độc chì

sẽ gây ảnh hưởng đến chức năng của trí óc, thận, gây vô sinh, sảy thai và tăng huyết áp. Hiện nay đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách ion Cu^{2+} và Pb^{2+} ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó phương pháp hấp phụ sử dụng than sinh học chế tạo từ các nguồn tự nhiên như bã mía, lõi ngô, vỏ đậu, vỏ lạc, rơm rạ... để tách loại và thu hồi các kim loại nặng trong nước đã được một số tác giả trên thế giới và trong nước nghiên cứu. Phương pháp xử lý sử dụng than sinh học có nhiều ưu việt so với các phương pháp xử lý khác như giá thành xử lý không cao, tách loại được đồng thời nhiều kim loại trong dung dịch, có khả năng tái sử dụng than sinh học và thu hồi kim loại, quá trình xử lý đơn giản và thân thiện với môi trường.

Bã đậu nành là nguồn nguyên liệu có chứa nhiều chất xơ (hay xenlulozo) rất thích hợp cho chế tạo than sinh học và nghiên cứu khả năng xử lý chất ô nhiễm trong nước. Hơn nữa, ở

nước ta nguồn nguyên liệu này rất sẵn có và rẻ tiền, nếu thành công trong việc chế tạo ra than sinh học từ bã đậu nành để xử lý ion Pb^{2+} trong nước thì sẽ tiết kiệm được rất nhiều chi phí mà lại có hiệu quả cao.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất, thiết bị sử dụng

a) Hóa chất

- Bã đậu nành được thu thập từ các hộ chế biến đậu nành khu vực quanh Hà Nội
- Dung dịch chì nitrat $Pb(NO_3)_2$ nồng độ 1g/l: Hãng Merck, xuất xứ Đức
- Dung dịch đồng nitrat $Cu(NO_3)_2$ nồng độ 1g/l: Hãng Merck, xuất xứ Đức
- Axit nitric HNO_3 đặc 63%, $d = 1,51 \text{ g/cm}^3$: Hãng DaeJung, xuất xứ Hàn Quốc
- Axit HCl đặc 36%, $d = 1,18 \text{ g/cm}^3$: Xuất xứ Trung Quốc
- NaOH dạng hạt: Xuất xứ Trung Quốc
- Axit H_3PO_4 đặc 85%, $d = 1,685 \text{ g/cm}^3$: Xuất xứ Trung Quốc
- Nước cất

b) Thiết bị

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS – Tại phòng thí nghiệm khoa Môi trường – Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội để xác định hàm lượng Pb trong mẫu
- Thiết bị chụp ảnh SEM: Jeol 5410 LV tại Viện kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm và Khoa học Việt Nam
- Máy chụp phổ FT- IR: U-4100 Spectrophotometer tại Viện kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm và Khoa học Việt Nam
- Các dụng cụ thiết bị cơ bản tại phòng thí nghiệm Môi trường – Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội như: Lò nung, cân phân tích, máy khuấy lác, dụng cụ thủy tinh...

2.2. Tổng hợp vật liệu

a) Chế tạo than sinh học từ bã đậu nành

Bã đậu nành sau khi thu thập, được rửa sạch để khô, sau đó đem sấy tại 100°C trong 24 giờ, cho đến khối lượng không đổi. Tiếp đó, cân chính xác 100 gam bã đã sấy đem nung tại 450°C ở lò nung thổi khí Ar trong 2 giờ để thu vật liệu than sinh học. Sản phẩm tạo thành

được nghiền nhỏ và phân loại qua rây với kích thước 0,5 mm trước khi tiến hành các thí nghiệm tiếp theo.

b) Chế tạo than sinh học biến tính từ bã đậu nành

Vật liệu than sinh học biến tính được chế tạo qua hai quá trình:

Quá trình 1: Bã đậu nành sau khi thu thập sẽ được nhiều lần bằng nước cất cho tới khi sạch. Tiếp theo được ngâm trong dung dịch NaOH 0,1M trong thời gian 60 phút để loại bỏ các chất tan và tạp chất còn lại trong mẫu. Kết thúc giai đoạn ngâm mẫu trong dung dịch NaOH, tiến hành rửa lại mẫu bằng nước cất cho tới khi dung dịch rửa có $\text{pH} = 7$. Sau đó để khô tự nhiên rồi đem sấy khô tại 100°C trong 24 giờ đến khối lượng không đổi.

Quá trình 2: Mẫu sau khi xử lý qua quá trình 1 được tiếp tục ngâm trong dung dịch axit H_3PO_4 ở các nồng độ khác nhau từ 0,02÷0,5 M, trong thời gian 60 phút, tiếp đến đun sôi trong 30 phút, để nguội rồi tiến hành lọc rửa nhiều lần bằng nước cất cho tới $\text{pH} = 7$. Để mẫu khô tự nhiên, sau đó tiến hành nung mẫu tại 400°C ở lò nung thổi khí Ar trong 2 giờ để thu vật liệu than sinh học biến tính.

2.3. Khảo sát khả năng xử lý Cu và Pb của vật liệu

a) Khảo sát thời gian tiếp xúc

Đối với vật liệu hấp phụ thời gian tiếp xúc là một thông số quan trọng ảnh hưởng tới dung lượng hấp phụ, vì thế việc xác định thời gian tiếp xúc để thực hiện hấp phụ tốt nhất là cần thiết. Khảo sát thời gian tiếp xúc được thực hiện với điều kiện: 0,5g vật liệu, 100ml dung dịch chì nồng độ 50 ppm và 100ml dung dịch đồng nồng độ 50 ppm, $\text{pH} = 5$, tại nhiệt độ phòng, thời gian khảo sát từ 10 phút đến 120 phút.

b) Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý Cu^{2+} , Pb^{2+}

Điều kiện thực nghiệm: 0,5g vật liệu, 100ml dung dịch chì nồng độ 50 ppm và 100ml dung dịch đồng nồng độ 50 ppm, thời gian tiếp xúc 60 phút, tại nhiệt độ phòng. Khoảng pH khảo sát từ 1-7.

c) Ảnh hưởng của nồng độ ion Cu^{2+} , Pb^{2+} tới quá trình hấp phụ

Điều kiện thực nghiệm: 0,5g vật liệu, 100ml dung dịch Pb^{2+} và 100ml dung dịch Cu^{2+} , thời gian tiếp xúc 60 phút, tại nhiệt độ phòng, pH = 5, nồng độ Cu^{2+} , Pb^{2+} thay đổi lần lượt là: 1ppm, 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 70 ppm và 100 ppm.

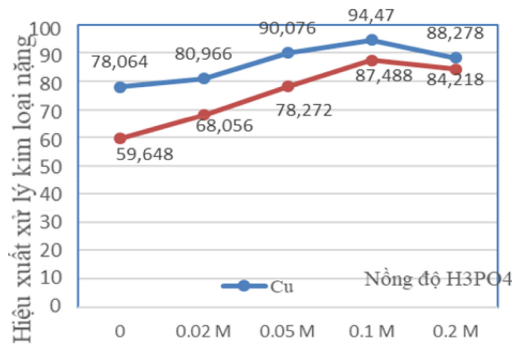
2.4. Phương pháp phân tích xác định Cu^{2+} , Pb^{2+}

Hàm lượng ion Cu^{2+} , Pb^{2+} được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử (AAS) theo tiêu chuẩn SMWW – 3111B:2012

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Chế tạo vật liệu

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit H_3PO_4 khác nhau được thực hiện như mô tả trong mục 2.1. kết quả được biểu diễn trên hình 1



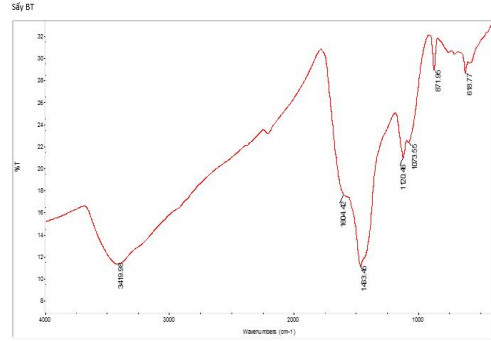
Hình 1: Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc giữa nồng độ axit H_3PO_4 và hiệu suất hấp phụ

Qua đồ thị hình 1 cho thấy sau khi biến tính bằng axit H_3PO_4 , các vật liệu đều có khả năng hấp phụ tốt hơn so với vật liệu than sinh học thông thường. Vật liệu sau khi biến tính bằng axit photphoric, khả năng hấp phụ ion Cu^{2+} , Pb^{2+} đã tăng, chứng tỏ gốc $-\text{H}_2\text{PO}_3$ sau biến tính đã làm tăng tổng số gốc anion của vật liệu. Điều này dự báo khả năng hấp phụ kim loại nặng của vật liệu sau biến tính. Đối với Pb với hiệu suất đạt từ 68,056% cho tới 87,488% và với Cu hiệu suất từ 80,966% cho tới 94,47%. Tuy nhiên khi biến tính bằng axit H_3PO_4 nồng độ 0,1M thì hiệu suất hấp phụ đạt lớn nhất, vật liệu này sẽ được lựa chọn để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

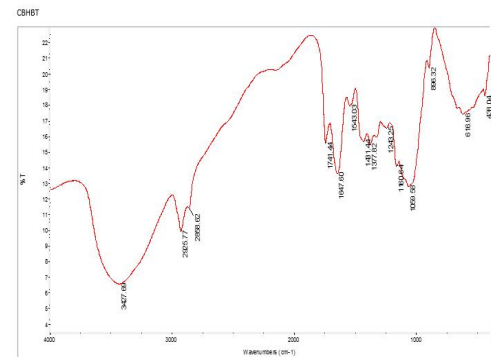
3.2. Đặc trưng cấu trúc, tính chất của vật liệu

a) Kết quả phân tích phổ hồng ngoại IR

Mẫu được gửi đến Viện kỹ thuật nhiệt đới, sau khi quét phổ IR ta có hình ảnh kết quả như sau:



Hình 2. Phổ IR của vật liệu than sinh học chế tạo từ bã đậu nành



Hình 3. Phổ IR của vật liệu than sinh học biến tính bằng axit nồng độ 0,1M

So sánh 2 phổ hồng ngoại ở hình 2 và hình 3:

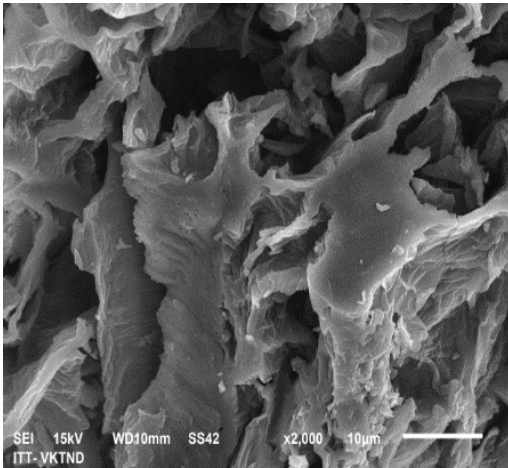
Có sự xuất hiện của pic có số sóng đặc trưng cho nhóm $-\text{OH}$ và nhóm $\text{C}=\text{O}$. Tuy nhiên độ rộng và cường độ pic ở hình 3 lớn hơn hình 2 phản ánh kết quả của phản ứng este hóa giữa cellulose và axit đã làm tăng số lượng nhóm $-\text{OH}$. Ngoài ra ở vật liệu cacbon hóa biến tính còn nhận thấy thêm một loại nhóm chức nữa là $-\text{COOH}$ chứng tỏ gốc $-\text{COOH}$ được tạo ra sau khi ta biến tính với dung dịch axit H_3PO_4 0.1M và sau quá trình nung.

Quá trình biến tính bằng axit giúp cấu trúc vật liệu xốp hơn, diện tích bề mặt tăng lên làm tăng khả năng hấp phụ ion. Các nhóm $-\text{OH}$ của

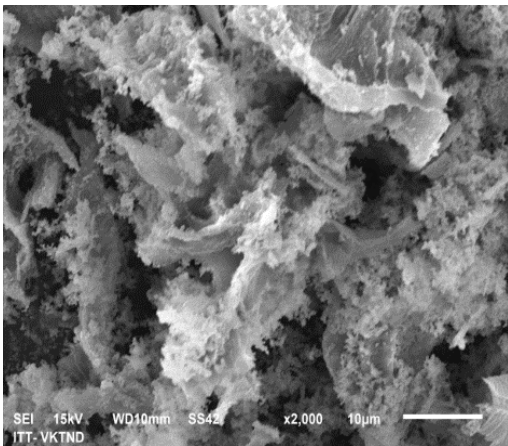
xenlulozo có khả năng trao đổi ion, bản thân các nhóm này có khả năng trao đổi yếu vì liên kết –OH phân cực chưa đủ mạnh. Phương pháp biến tính bằng axit nhằm tăng số lượng nhóm –COOH làm tăng khả năng trao đổi ion. Điều này cũng lý giải được tại sao hiệu suất xử lý ion Cu^{2+} , Pb^{2+} của vật liệu than sinh học biến tính lại cao hơn.

b) Kết quả chụp SEM

Kết quả chụp ảnh SEM của vật liệu than sinh học và than sinh học biến tính chế tạo từ bã đậu nành, được thể hiện trong hình 4 và hình 5.



Hình 4. Ảnh SEM của than sinh học



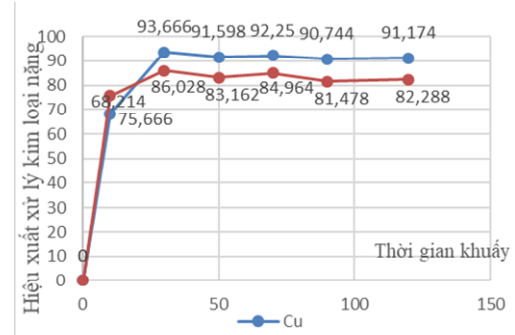
Hình 5. Ảnh SEM của than sinh học biến tính

Từ ảnh kính hiển vi điện tử quét SEM ở hình 5 và hình 6 ta nhận thấy: hình thái cấu trúc bề mặt của vật liệu thu được là khá xốp, vật liệu than sinh học biến tính có diện tích bề mặt và

cấu trúc xốp hơn so với vật liệu than sinh học được chế tạo từ bã đậu nành chưa biến tính. Nguyên nhân là do sự biến đổi cấu trúc hóa học của vật liệu khi thực hiện biến tính và nung ở nhiệt độ cao.

3.3. Thử nghiệm, đánh giá khả năng hấp phụ xử lý Cu^{2+} , Pb^{2+} của vật liệu

a) Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

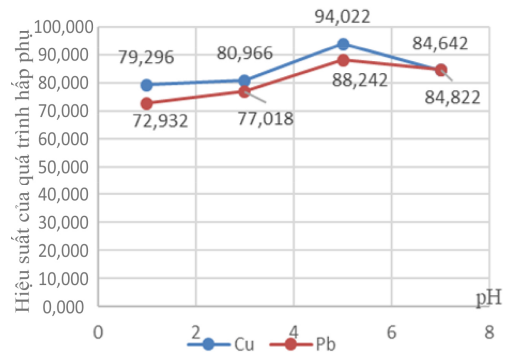


Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Kết quả thu được cho thấy hiệu hấp phụ đối với ion Cu^{2+} , Pb^{2+} tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 10 đến 30 phút. Khi tiếp tục kéo dài thời gian tiếp xúc tới 120 phút, dung lượng hấp phụ tiếp tục tăng tuy nhiên độ tăng không đáng kể. Tại khoảng thời gian 30 đến 50 phút thì quá trình hấp phụ đạt tới trạng thái bão hòa.

b) Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Cu^{2+} , Pb^{2+}

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ của vật liệu với nồng độ ion Cu^{2+} , Pb^{2+} ban đầu là 50 ppm ở khoảng pH từ 1 – 7 được biểu diễn trên hình 8

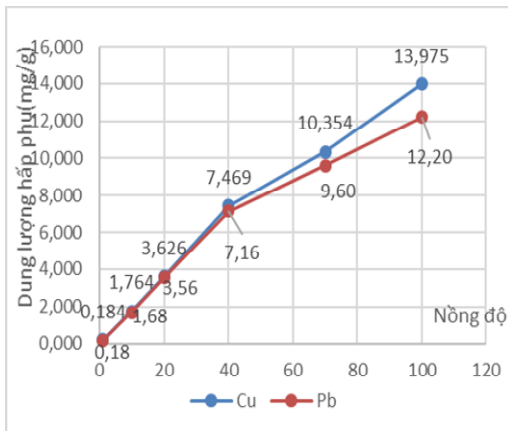


Hình 7. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ đồng, chì

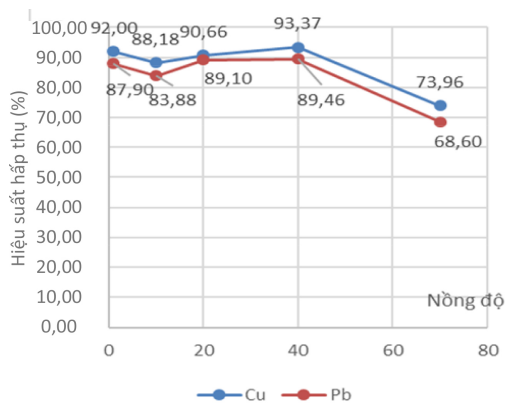
Trong môi trường axit mạnh (pH thấp), các phân tử của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ đều tích điện dương bởi vậy lực tương tác là lực đẩy tĩnh điện, bên cạnh đó nồng độ H^+ cao sẽ xảy ra sự cạnh tranh với cation kim loại trong quá trình hấp phụ nên làm giảm hiệu suất hấp phụ. Tuy nhiên khi pH tăng thì xảy ra sự kết tủa của ion kim loại làm giảm khả năng hấp phụ. Từ đồ thị ta thấy vật liệu hấp phụ chỉ tốt nhất ở pH = 5.

c) *Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion Cu^{2+} , Pb^{2+} tới quá trình hấp phụ*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion Cu^{2+} , Pb^{2+} tới quá trình hấp phụ của vật liệu than sinh học biến tính chế tạo từ được thể hiện trong đồ thị hình 8, 9. Dung dịch Cu^{2+} , Pb^{2+} nồng độ thay đổi từ 1 – 100 ppm, thí nghiệm được tiến hành theo từng mẻ ở pH = 5.

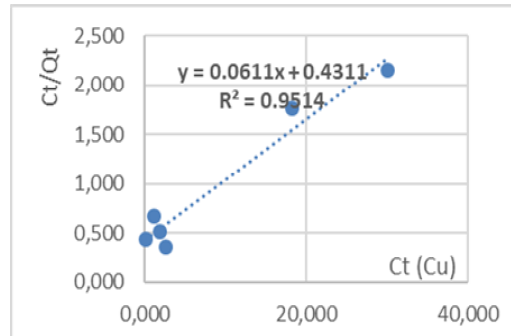


Hình 8. Ảnh hưởng của nồng độ ion Pb^{2+} và Cu^{2+} đến tải trọng hấp phụ của vật liệu

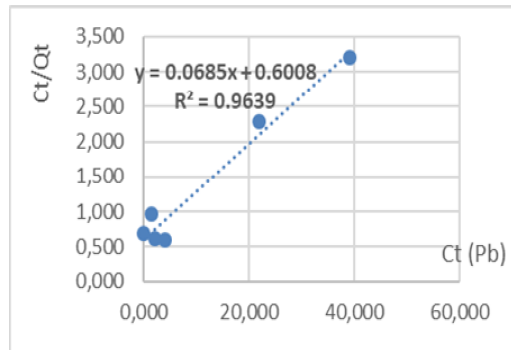


Hình 9. Ảnh hưởng của nồng độ ion Pb^{2+} và Cu^{2+} đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu

Dựa vào hình 8,9 ta thấy khi nồng độ Pb^{2+} và Cu^{2+} tăng lên thì tải trọng hấp phụ tăng lên một cách gần như tuyến tính còn hiệu suất hấp phụ thì giảm. Điều này có thể giải thích: với cùng một lượng vật liệu hấp phụ với nồng độ loãng, các ion kim loại chuyển động tự do, có khả năng hấp phụ tốt. Ở nồng độ cao, có sự va chạm, cản trở chuyển động lẫn nhau, hạn chế khả năng hấp phụ



Hình 10. PT Langmuir đối với Cu



Hình 11. PT Langmuir đối với Pb

Dựa vào phương trình đẳng nhiệt: $y = 0,0611x + 0,4311$ với $R^2 = 0,9514$ ta tính được dung lượng hấp phụ Cu^{2+} cực đại đại $Q_{max} = 1/0,0611 = 16,37 \text{ mgCu/g}$

(Xem tiếp Tr. 170)