

HẤP PHỤ CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BẰNG BÃ TRỎ TRÁU BIẾN TÍNH ACID CITRIC

Đến tòa soạn 9-11-2016

Hồ Sỹ Thắng

Trường Đại học Đồng Tháp

SUMMARY

ADSORPTION OF POLLUTANTS FROM AQUEOUS ENVIRONMENT BY ACID CITRIC MODIFIED RICE HUSK ASH

Rice husk ash residue with high surface area has been modified by citric acid with an appropriate concentration. The resulted materials have large absorption capacity of Cu(II) ion and other pollutants in aqueous environment. Investigation on the adsorption of Cu (II) ion with concentration from 30 ppm to 100 ppm showed that the adsorption followed the second-order kinetics with an average rate constant of $2,36.10^{-1}$ (g.mg⁻¹.min⁻¹) and the isotherm fitted the Freundlich equation. The adsorption capacity at equilibrium q_e was found to be 72.74 mg/g at the concentration of 100 ppm. The efficiency of the absorption Cu (II) ion at concentrations of 30, 50, 70 and 100 ppm was 83.20%, 78.66%, 74.37% and 72.74%, respectively. In addition, the material could be used for surface water treatment with DO, COD, BOD₅, total nitrogen, and total phosphorus standards. The average efficiency of water treatment was over 70%. The water after treatment met the standard to use for domestic water supply and for conservation of aquatic flora and fauna.

Keyword: rice husk ash, adsorption, acid citric modified

1. MỞ ĐẦU

Hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả để xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước, nhất là ion kim loại nặng. Trong những năm gần đây, tro trấu được sử dụng khá nhiều để xử lý các chất độc hại trong môi trường nước như ion kim loại nặng, chất hữu cơ bởi chi phí thấp, thân thiện với môi trường, nguồn nguyên liệu dồi dào [1,2,3]. Một trong

những hạn chế của tro trấu là diện tích bề mặt riêng thường thấp, khả năng hấp phụ và tính chọn lọc không cao [4]. Việc chế tạo ra vật liệu hấp phụ có diện tích, hoạt tính bề mặt cao từ tro trấu, ứng dụng trong hấp phụ, xử lý ion kim loại nặng sẽ đem lại nhiều lợi ích trong thực tiễn và ý nghĩa khoa học.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tận dụng bã tro trấu (là sản phẩm dư của quá trình chiết tách SiO₂ làm nguồn

silica trong tổng hợp vật liệu mao quản, vật liệu nano) để chức năng hóa bề mặt. Ưu điểm của bã tro trấu này là vẫn giữ được bộ khung carbon, một số chất hữu cơ chưa cháy hết, có độ xốp và diện tích bề mặt khá cao [5]. Vấn đề quan trọng là xác định được nồng độ acid citric thích hợp để biến tính bã tro trấu nhằm thu được vật liệu có khả năng hấp phụ tốt các chất độc hại trong môi trường nước như kim loại nặng, chất hữu cơ, chất dinh dưỡng. Tìm ra quy luật động học hấp phụ, đẳng nhiệt hấp phụ và tính toán các đại lượng của quá trình hấp phụ ion Cu(II) trong nước. Áp dụng vật liệu biến tính này để xử lý các chất có khả năng gây ô nhiễm trong nguồn nước mặt.

2. THỰC NGHIỆM

- Hóa chất thí nghiệm, phân tích: acid citric ($C_6H_8O_7$), HCl, H_2SO_4 , Ag_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$, kali hydrophthalat ($C_8H_5KO_4$).

- Biến tính bã tro trấu và đặc trưng vật liệu: 20 g bã tro trấu và 150 ml dung dịch acid citric ở ba nồng độ là 0,2 M, 0,5 M và 0,7 M được cho vào bình teflon, gia nhiệt ở 80 °C trong thời gian 6 giờ. Rửa sạch và sấy khô ở 105 °C qua đêm, thu được ba mẫu vật liệu hấp phụ ứng với ba nồng độ của acid biến tính, ký hiệu TH-ES1, TH-ES2 và TH-ES3. Thực hiện sự hấp phụ 100 ml dung dịch Cu(II) nồng độ 50 ppm trong thời gian 60 phút, sau đó tính hiệu suất để xác định mẫu có khả năng hấp phụ tốt nhất. Đặc trưng mẫu có hiệu suất hấp phụ lớn nhất bằng hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen để tính diện tích bề mặt riêng theo phương trình BET, sự phân bố kích thước mao quản.

- Hấp phụ ion Cu(II) trong nước và tìm quy luật hấp phụ: Chọn vật liệu TH-ES2 có dung lượng hấp phụ lớn nhất trong số các mẫu biến tính ở 3 nồng độ acid để nghiên cứu quá trình hấp phụ ion Cu(II) trong nước. Thử nghiệm

dịch Cu(II) sử dụng trong nghiên cứu này là 100 ml, bao gồm các nồng độ 30, 50, 70 và 100 ppm. Lượng chất hấp phụ TH-ES2 sử dụng trong mỗi thí nghiệm là 0,1 gam. Nồng độ Cu(II) tại các thời điểm được xác định bằng cách lập đường chuẩn và đo trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS 240FS (Agilent, Mỹ). Quy luật động học hấp phụ, đẳng nhiệt hấp phụ, dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e), dung lượng hấp phụ bão hòa (q_m), hằng số cân bằng hấp phụ (K), hiệu suất hấp phụ (H) được tính theo công thức đã công bố trong [6,7].

- Xử lý các chất trong nguồn nước mặt: Với khả năng hấp phụ tốt ion Cu(II) trong nước, chúng tôi tiếp tục sử dụng vật liệu TH-ES2 để xử lý các chất có khả năng gây ô nhiễm cao trong nguồn nước mặt. Các chỉ tiêu chất lượng nước được đánh giá bao gồm DO, COD, BOD₅, hàm lượng nitrogen tổng, phosphor tổng. Trong nghiên cứu này, giá trị DO được xác định theo phương pháp Winkler, COD được xác định bằng phương pháp bicromat kết hợp UV-Vis dựa trên dãy dung dịch chuẩn kali hydrophthalat. Hàm lượng nitrogen được xác định bằng module TNb của thiết bị TOC-OI Analytical (Mỹ) trên cơ sở chuyển hết về dạng NO_x, thử nghiệm mẫu thêm 0,1 ml, áp suất khí oxygen là 20 psi. Lượng phosphor được chuyển hết về dạng PO₄³⁻, lập đường chuẩn và đo trên máy UV-Vis Labomed (Mỹ) ở bước sóng 880 nm.

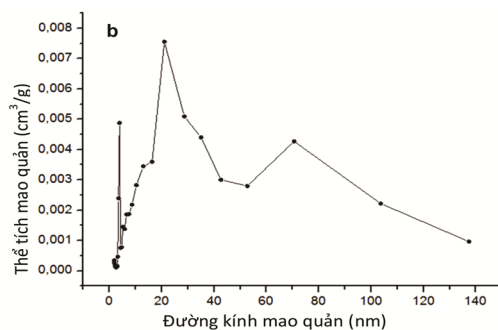
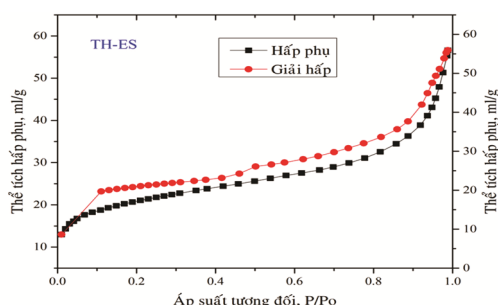
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Xác định nồng độ acid biến tính bã tro trấu thích hợp

Điều kiện để xác định nồng độ acid citric biến tính thích hợp trong nghiên cứu này dựa trên khả năng hấp phụ ion Cu(II) của vật liệu. Với nồng độ ban đầu 50 ppm, sau 60 phút hấp phụ, dung lượng hấp phụ của các mẫu TH-ES1, TH-ES2 và TH-ES3 lần lượt là 32,46

mg/g, 37,78 mg/g và 37,96 mg/g. Dung lượng hấp phụ của mẫu TH-ES2 lớn hơn so với mẫu TH-ES1 khá nhiều và nhỏ hơn mẫu TH-ES3 không đáng kể. Trong nghiên cứu này, bã tro trấu biến tính trong acid citric 0,5 M là thích hợp, ứng với mẫu TH-ES2.

Hình 1a trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ nitrogen của mẫu TH-ES2. Đường trễ của vật liệu có bước ngưng tụ rõ ràng, dạng này thường bao gồm cả mao quản trung bình, đại mao quản và khe rỗng giữa các hạt tròn [6,8]. Hình 1b trình bày đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu. Kết quả cho thấy, thể tích rỗng của vật liệu tập trung chủ yếu ở ba kích thước là 5 nm, 20 nm và 70 nm, phù hợp với dạng đường trễ đã thảo luận ở trên. Thể tích rỗng có kích thước trên 100 nm được cho là khoảng trống giữa các cụm hạt kết dính với nhau [6]. Diện tích bề mặt của vật liệu TH-ES2 bằng 72,7 m²/g, khá cao so với tro trấu đốt cháy tự nhiên và không ngâm chiết trong môi trường kiềm [3,4].



Hình 1. a). Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitrogen và b). Đường phân bố kích thước mao quản của vật liệu hấp phụ TH-ES2 biến tính bằng acid citric 0,5 M

3.2. Khảo sát dung lượng, hiệu suất và thời gian hấp phụ cân bằng

Để nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu, chúng tôi nghiên cứu sự hấp phụ ion Cu(II) nồng độ 30, 50, 70 và 100 ppm trong môi trường nước. Bảng 1 trình bày dung lượng hấp phụ cân bằng (q_e) và hiệu suất (H) hấp phụ theo thời gian đối với ion Cu(II), nồng độ C_o = 50 ppm, thể tích V = 0,1 lít, khối lượng m = 0,1 gam. Quá trình hấp phụ xảy ra khá nhanh ở giai đoạn đầu, sau 60 phút, dung lượng hấp phụ tăng chậm và đạt cân bằng ở 120 phút. Các nghiên cứu về hấp phụ ion kim loại nặng trong môi trường nước, thông thường thời gian đạt cân bằng khoảng từ 90 đến 200 phút [2,7].

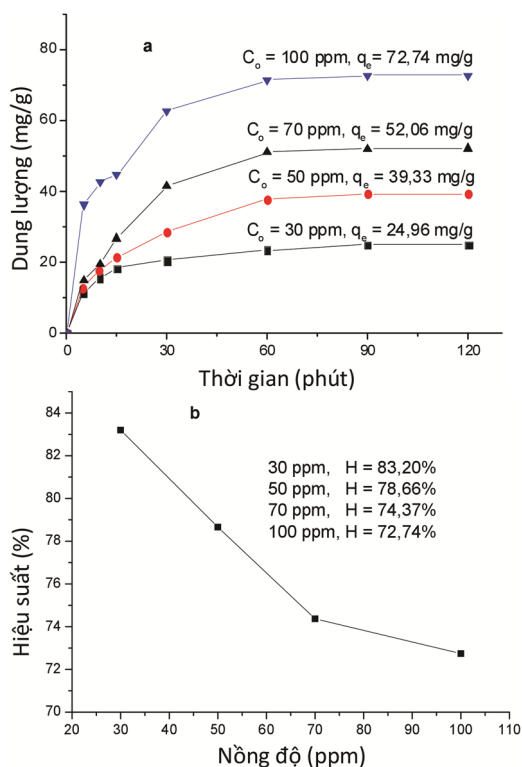
Bảng 1. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ ion Cu(II) theo thời gian t

t (phút)	0	5	10	15	30	60	90	120
C_i (ppm)	50	37,23	32,15	28,58	21,54	12,21	10,68	10,67
q_e (mg/g)	0	12,77	17,85	21,42	28,46	37,79	39,32	39,33
H (%)	0	25,54	35,70	42,84	56,92	75,58	78,64	78,66

Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ ion Cu(II) nồng độ 30, 50, 70 và 100 ppm vào thời gian được trình bày trong hình 2a. Nhận thấy rằng, khi tăng nồng

độ ion Cu(II), dung lượng hấp phụ tăng lên, với C_o = 30 ppm, q_e = 24,96 mg/g, nhưng khi tăng C_o = 100 ppm thì q_e = 72,74 mg/g. Hình 2b trình bày mối quan

hệ giữa hiệu suất hấp phụ H của vật liệu với nồng độ của ion Cu(II). Hiệu suất giảm từ 83,20% xuống 74,37% khi tăng nồng độ từ 30 ppm lên 70 ppm. Ở nồng độ 100 ppm, hiệu suất hấp phụ giảm, $H = 72,74\%$, thấp hơn không nhiều so với nồng độ 70 ppm. Bã tro trấu biến tính bằng acid citric có dung lượng hấp phụ cao ($q_e = 72,74$ mg/g), hiệu suất xử lý ion Cu(II) đều đạt trên 70%. Các nghiên cứu trong và ngoài nước về sử dụng tro trấu làm chất hấp phụ ion kim loại nặng thì dung lượng hấp phụ trung bình vào khoảng 50 mg/g [2,4,6].



Hình 2. a). Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ vào thời gian và b). Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ ion Cu(II)

3.3. Động học hấp phụ ion Cu(II)

Trong nghiên cứu này, động học hấp phụ ion Cu(II) dựa theo các mô hình, đó là phương trình biểu kiến bậc 1, bậc 2

loại 1, bậc 2 loại 2, Elovich và khuếch tán giữa các hạt [6,7]. Phương trình tuyến tính theo các mô hình động học và giá trị hệ số tương quan R^2 tương ứng được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Dạng tuyến tính và giá trị R^2 của các mô hình biểu kiến của quá trình hấp phụ ion Cu(II), nồng độ $C_0 = 50$ ppm, $q_e(TN) = 39,33$ mg/g

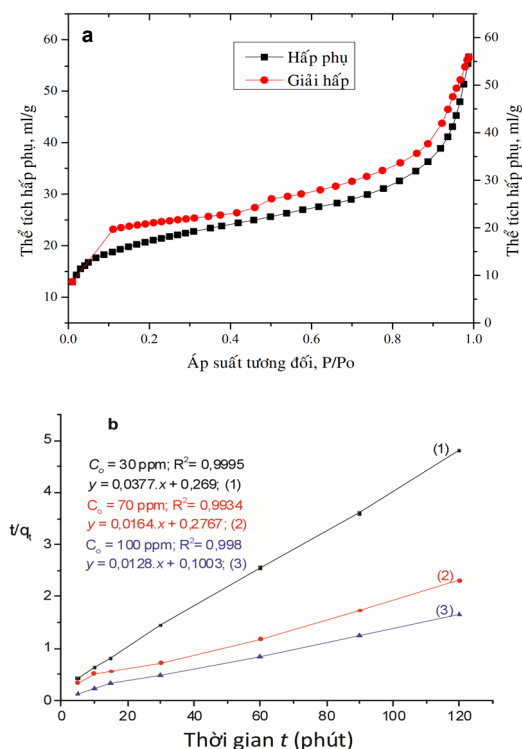
Phương trình biểu kiến	Dạng tuyến tính	Giá trị R^2	$q_e(LT)$ mg/g
Bậc 1	$y = -0,0842.x + 4,1149$	0,9178	61,25
Bậc 2 loại 1	$y = 0,9047.x - 12,725$	0,6369	-0,079
Bậc 2 loại 2	$y = 0,0223.x + 0,3252$	0,997	44,84
Elovich	$y = -1,227.x + 57,934$	0,8735	-
Khuếch tán	$y = 0,0321.x + 3,9376$	0,8689	-

Trong đó: $q_e(LT)$ được tính từ các mô hình động học biểu kiến, $q_e(TN)$ tính theo công thức $q_e = [(C_0 - C_e).V]/m$ trong quá trình thực nghiệm [6,7].

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, phương trình biểu kiến bậc 1 và bậc 2 loại 2 mô

tả khá tốt quá trình hấp phụ ion Cu(II) khi hệ số tương quan R^2 đều lớn hơn 0,91. Tuy nhiên, mô hình biểu kiến bậc 1 có giá trị $q_e = 61,25$ mg/g, khác xa với $q_e(TN) = 39,33$ mg/g, trong khi đó, $q_e(LT)$ tính theo phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2 bằng 44,84 mg/g, lớn hơn giá trị $q_e(TN)$ không nhiều. Vì vậy, trong nghiên cứu này, động học hấp phụ ion Cu(II) trong nước tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2 là phù hợp nhất. Ở nồng độ 50 ppm, hằng số tốc độ hấp phụ $k = 1,53.10^{-3}$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹). Biểu diễn sự phụ thuộc của t/q_t vào t theo thời gian từ 5 đến 120 phút đối với quá trình hấp phụ ion Cu(II) nồng độ 50

ppm dựa trên mô hình biểu kiến bậc 2 loại 2 thu được kết quả ở hình 3a. Kết quả cho thấy đây là một đường tuyến tính gần thẳng, có hệ số tương quan $R^2 = 0,997$. Tiếp tục biểu diễn sự phụ thuộc của t/q_t vào t theo phương trình động học biểu kiến bậc 2 loại 2 đối với ion Cu(II) nồng độ 30, 70, 100 ppm, thu được kết quả như trình bày trong hình 3b. Hệ số tương quan R^2 của cả ba nồng độ theo mô hình này đều xấp xỉ 1, hơn nữa, giá trị $q_e(LT)$ tính từ các phương trình khác với $q_e(TN)$ không đáng kể. Từ đây có thể kết luận rằng quy luật động học hấp phụ ion Cu(II) nồng độ từ 30 đến 100 ppm đều tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 loại 2. Hằng số tốc độ phản ứng trung bình trong khoảng nồng độ từ 30 ppm đến 100 ppm là $k = 2,36.10^{-3}$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹).

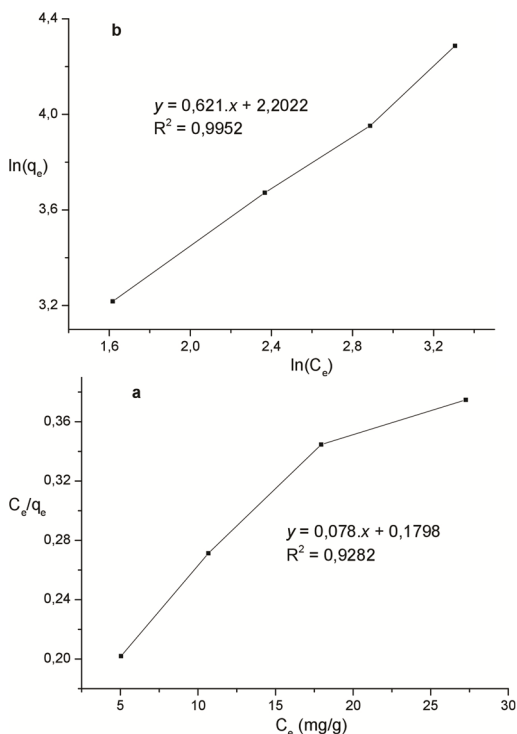


Hình 3. a). Mô hình động học bậc 2 loại 2 đối với ion Cu(II) nồng độ 50 ppm và b). Mô hình động học bậc 2

loại 2 đối với ion Cu(II) nồng độ 30, 70 và 100 ppm

3.4. Đẳng nhiệt hấp phụ ion Cu(II)

Biểu diễn sự phụ thuộc của C_e/q_e vào C_e theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và $\ln(q_e)$ vào $\ln(C_e)$ theo phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich thu được kết quả như trình bày trong hình 4.



Hình 4. a). Biểu diễn số liệu thực nghiệm theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và b). Theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich

Cả mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (hình 4a, $R^2 = 0,9282$) và Freundlich (hình 4b, $R^2 = 0,9952$) mô tả khá tốt các số liệu thực nghiệm khi hệ số tương quan đều lớn. Các số liệu thực nghiệm tuân theo cả hai mô hình là kết quả có thể chấp nhận được [6,7]. Nếu tuân theo phương trình đẳng nhiệt

Langmuir thì dung lượng hấp phụ cực đại $q_m = 128,21$ mg/g, hằng số cân bằng hấp phụ $K_L = 0,043$ (l/mg). Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, các số liệu thực nghiệm theo mô hình kinh nghiệm Freundlich có giá trị R^2 lớn hơn khá nhiều. Hơn nữa, bề mặt của vật liệu có nhiều dạng mao quản khác nhau, các tâm hấp phụ có thể không đồng nhất nên sự hấp phụ tuân theo phương trình Freundlich là phù hợp. Từ phương trình này tính được các hằng số kinh nghiệm $n = 1,61$, $K_F = 9,04$. Kết quả này phù hợp với nhiều nghiên cứu về hấp phụ ion Pb(II), Cu(II), Cd(II) trong môi trường nước bằng các vật liệu hấp phụ [6,7].

3.5. Đánh giá khả năng xử lý nước sông của vật liệu

Với dung lượng và hiệu suất hấp phụ cao, chúng tôi tiếp tục đánh giá khả năng xử lý nước mặt của vật liệu TH-ES2, chế tạo từ bã tro trấu biến tính bằng acid citric 0,5 M. Thể tích nước sông là 1 lít, chất hấp phụ 0,5 gam. Chỉ tiêu chất lượng nước mặt trước và sau khi xử lý được trình bày trong bảng 3.

Bảng 3. Chỉ tiêu chất lượng nước mặt trước và sau khi xử lý bằng vật liệu TH-ES2

Các chỉ tiêu chất lượng nước	DO (mg/l)	COD (mg/l)	BOD ₅ (mg/l)	Tổng N (mg/l)	Tổng P (mg/l)
Trước hấp phụ	6,58	12,51	6,98	2,18	1,47
Sau khi hấp phụ	7,02	3,72	2,13	0,65	0,28
Hiệu suất (%)	-	70,26	69,48	70,18	80,95

Hiệu suất xử lý nước mặt của sông trung bình trên 70% với các thông số chất lượng như DO, COD, BOD₅, tổng nitrogen, tổng phosphor. Chất lượng nước mặt chưa xử lý chủ yếu đạt ở mức độ B₁ hoặc B₂ theo QCVN 08-

MT:2015/BTNMT. Sau khi xử lý bằng vật liệu hấp phụ TH-ES2, một số chỉ tiêu đã đạt trên mức A₁, sử dụng cho cấp nước sinh hoạt (sau khi áp dụng xử lý thông thường), bảo tồn động thực vật thủy sinh như DO, COD, BOD₅. Một số chỉ tiêu đạt mức A₂ hoặc B₁ có thể do trong nước mặt còn nhiều chất khác. Hơn nữa, nước mặt sông vào mùa mưa thường rất đục, chất rắn lơ lửng nhiều đã án ngữ bề mặt và đầu mao quản của vật liệu làm cho hiệu suất hấp phụ giảm.

4. KẾT LUẬN

Đã tìm được nồng độ acid citric biến tính thích hợp, đó là 0,5M, kí hiệu mẫu TH-ES2. Vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng 72,7 m²/g, khả năng hấp phụ ion kim loại tốt. Với nồng độ ion Cu(II) bằng 100 ppm, dung lượng hấp phụ $q_e = 72,74$ mg/g, hiệu suất hấp phụ $H = 72,74\%$. Quy luật động học hấp phụ tuân theo phương trình biểu kiến bậc 2 loại 2 với hằng số tốc độ hấp phụ trung bình $k = 2,36.10^{-3}$ (g.mg⁻¹.phút⁻¹). Đẳng nhiệt hấp phụ được nghiên cứu dựa trên 4 nồng độ là 30, 50, 70 và 100 ppm, kết quả thực nghiệm tuân theo mô hình đẳng nhiệt Freundlich, với hằng số kinh nghiệm $K_F = 9,04$. Ngoài ra, vật liệu TH-ES2 còn được sử dụng để xử lý nước mặt của sông, hiệu suất xử lý COD, BOD₅, tổng nitrogen, tổng phosphor của mẫu nước trung bình trên 70%. Các thông số chất lượng nước cơ bản đều đạt tiêu chuẩn A₁ theo QCVN 08-MT:2015/BTNMT, nghĩa là nước mặt sau khi xử lý đảm bảo tiêu chuẩn thải ra môi trường để cung cấp nước cho sinh hoạt hoặc bảo tồn các động thực vật thủy sinh.

Lời cảm ơn: Công trình được hoàn thành nhờ sự hỗ trợ của Trung tâm phân tích Hóa học, Trường Đại học Đồng Tháp.

(xem tiếp tr. 69)