

**NGHIÊN CỨU XỬ LÝ CÁC CHẤT Ô NHIỄM
TRONG NƯỚC THẢI NÔNG NGHIỆP CỦA TRO TRÁU
BIẾN TÍNH BẰNG ACID CITRIC**

Đến tòa soạn 8-11- 2016

Hồ Sỹ Thắng

Trường Đại học Đồng Tháp

SUMMARY

**A STUDY ON REMOVAL OF AGRICULTURAL WASTE WATER
USING RICE HUSK ASH MODIFIED BY CITRIC ACID**

In the present paper, a study on modifying rice husk ash by citric acid and its application to treatment of agricultural waste water was demonstrated. Rice husk ash after removing SiO_2 was modified by 0.5 M citric acid. Modified rice husk ash with about 0.1 μm particle size exhibited high specific surface area of 72.7 m^2/g . Compared to the rice husk ash without treatment, methylene blue adsorption performance increased by up to 2.02 times. High adsorption activity of adsorbent should be contributed to functional groups on the surface. Materials used for adsorption of methylene blue concentration of 100 mg/L in the aquatic environment. For initial methylene blue concentration of 100 mg/L capacity and yield adsorption 95.59 mg/g and 95.59%, respectively. Analysis of the effluent quality standards such as DO, COD, BOD_5 , total nitrogen, total phosphorus before and after treatment to evaluate the absorption capacity of the material was addressed. The results showed that the levels of pollutants in wastewater agriculture dropped significantly. Treatment efficiency of COD, BOD_5 , total nitrogen, total phosphorus reached 87.50%; 88.36%; 72.58% and 87.22%, respectively. The water quality parameters met standard requirements when discharged into the environment.

Keywords: rice husk ash, adsorption of blue methylene, agricultural waste water.

1. MỞ ĐẦU

Phương pháp xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước bằng vật liệu hấp phụ đã được nghiên cứu rất nhiều trong những năm gần đây do hiệu quả xử lý cao, thân thiện với môi trường.

Việc tận dụng các phế, phụ phẩm của nông nghiệp để chế tạo vật liệu hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm càng trở nên có ý nghĩa do nguồn nguyên liệu có sẵn, dồi dào, quy trình dễ chế tạo và hạn chế được sự lãng phí cũng như sự ô nhiễm

do chính bản thân chúng gây ra. Do đó, có rất nhiều nghiên cứu công bố đã sử dụng tro trấu, bã mía, xơ dừa, bã trà để hấp phụ ion Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , methylene xanh trong môi trường nước [1,2,3].

Trong nghiên cứu này, tro trấu sau khi nung ở nhiệt độ thích hợp, chiết tách SiO_2 để làm nguồn silica trong tổng hợp vật liệu mao quản trung bình [4], bã tro trấu được tận dụng và biến tính bằng acid citric nhằm tăng thêm khả năng hấp phụ. Ứng dụng để xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải nông nghiệp ở vùng Đồng bằng sông Cửu Long như chất hữu cơ, đạm, lân. Đánh giá khả năng xử lý thông qua các chỉ tiêu chất lượng nước như DO, COD, BOD_5 , tổng nitơ, tổng photpho. Nghiên cứu quá trình hấp phụ xử lý methylene xanh. Ngoài ra, vật liệu hấp phụ tận dụng từ bã tro trấu sau khi biến tính còn được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý như hấp phụ-khử hấp phụ nitơ (BET), hồng ngoại (FT-IR) và hiển vi điện tử quét (SEM).

2. THỰC NGHIỆM

- Hóa chất dùng trong thí nghiệm: NaOH, acid HCl, acid citric ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), methylene xanh. Hóa chất có độ tinh khiết phân tích (PA): acid H_2SO_4 , Ag_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kali hydrophthalat ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$).

- Chế tạo vật liệu và đặc trưng tính chất: Vỏ trấu rửa sạch, sấy khô, nung ở 500°C trong 3 giờ, ngâm trong dung dịch NaOH 0,75 M, rửa sạch bằng HCl và nước cất, sấy khô ở 105°C qua đêm, thu được bã tro trấu. Ngâm 20 gam bã tro trấu trong 150 mL acid citric 0,5 M trong bình thủy nhiệt ở 80°C trong thời gian 6 giờ. Lọc, rửa và sấy khô ở 105°C qua đêm thu được vật liệu hấp phụ, ký hiệu là TH-ES. Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý để xác định diện tích bề mặt riêng (BET), chứng minh sự có mặt của các nhóm chức năng (FT-IR) và quan sát hình thái

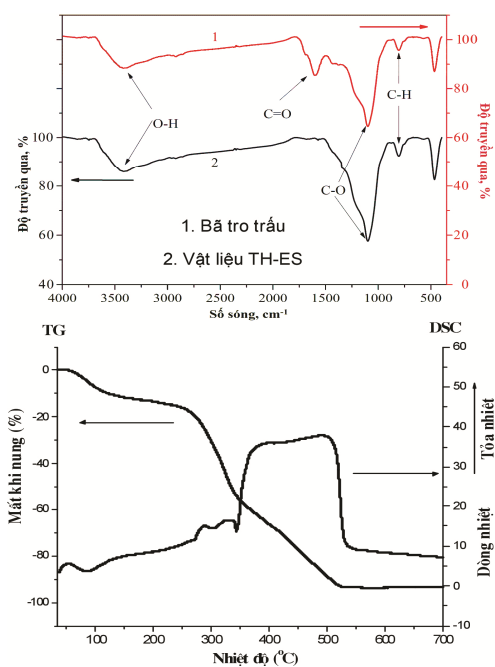
bề mặt, kích thước của vật liệu (SEM).

- Hấp phụ xử lý methylene xanh trong nước: Dung dịch methylene xanh 100 mg/L (pha từ dạng rắn), thể tích dung dịch 100 mL, khối lượng chất hấp phụ sử dụng 0,1 gam. Sau các khoảng thời gian 15, 30, 45, 60, 90, 120 phút, mẫu được lấy ra để xác định nồng độ trên máy UV-Vis Labomed (Mỹ) tại bước sóng cực đại $\lambda = 664 \text{ nm}$.

- Xử lý nước thải nông nghiệp: Nước lấy từ cống thải của dê bao ruộng lúa ba vụ. Thể tích mẫu nước thải 01 lít, lượng chất hấp phụ sử dụng 0,5 gam. Thời gian hấp phụ cân bằng 120 phút. Phân tích các chỉ tiêu chất lượng nước như DO, COD, BOD_5 , nitơ tổng, photpho tổng trước và sau khi hấp phụ để đánh giá khả năng xử lý các chất ô nhiễm có trong nước thải của vật liệu TH-ES. Hàm lượng nitơ tổng được xác định bằng module TNb của thiết bị TOC – OI Analytical (Mỹ), thể tích mẫu tiêm 0,1 mL, áp suất khí oxygen là 20 psi. Các giá trị COD, BOD_5 , phosphor tổng được xác định bằng phương pháp bicromat hoặc kết hợp với UV – Vis.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ FT-IR của bã tro trấu trước biến tính (đường 1) và sau khi biến tính bằng acid citric (vật liệu TH-ES, đường 2) được trình bày trong hình 1a. Kết quả phân tích vật liệu TH-ES (đường 2) cho thấy có pic ở khu vực số sóng 3400 cm^{-1} đặc trưng nhóm hydroxyl (OH) của nước, pic từ $1725\text{--}1710 \text{ cm}^{-1}$ ứng với liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm carboxyl no, pic trong khoảng từ $1150\text{--}1040 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho nhóm $\text{C}-\text{OH}$ và liên kết $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ trong trấu. Pic ở vùng 720 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm CH_2 trong acid citric, pic ở 500 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết của kim loại với halogen [3,5].



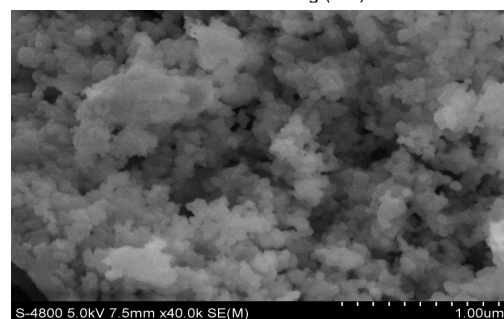
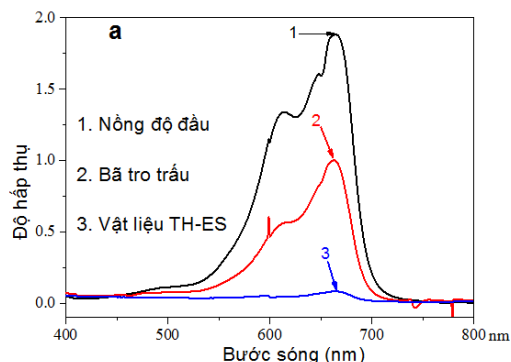
Hình 1. a). Phổ FT - IR của bã tro trấu (đường 1), của vật liệu hấp phụ (TH-ES, đường 2) và b). Giảm độ phân tích nhiệt TG-DSC của vỏ trấu

Theo kết quả của Daiffulah [3], vỏ trấu không đốt, đun sôi trong KOH nồng độ 1,0%, rửa sạch và sấy khô ở 110 °C cũng có kết quả tương tự như trong nghiên cứu này. Sự giống nhau của phổ FT-IR có thể là do trong nghiên cứu này, vỏ trấu nung ở 500 °C cháy chưa hoàn toàn, vẫn còn lại bộ khung carbon (do đã chiết tách một phần SiO₂) và một số chất hữu cơ khác chưa cháy hết nên thành phần khá phức tạp, chứa nhiều nhóm chức trên bề mặt. Kết quả phân tích nhiệt TG-DSC của vỏ trấu trong hình 1b đã chứng minh cho sự cháy chưa hết này. Các chất cháy được trong vỏ trấu chỉ bị cháy hoặc phân hủy hoàn toàn khi nhiệt độ xấp xỉ 550 °C, cao hơn nhiệt độ đó sẽ không có sự giảm khối lượng, đường khối lượng hầu như nằm ngang.

Điều khá thú vị là phổ FT-IR của bã tro trấu trước và sau khi biến tính bằng acid citric (vật liệu TH-ES) khác nhau không nhiều, có thể là do trong bã tro trấu đã

có sẵn một số nhóm chức tương tự như trong thành phần của acid citric. Sự khác biệt duy nhất là trong vật liệu TH-ES có sự xuất hiện của nhóm C = O trong nhóm carboxyl no và cường độ của pic rõ nét hơn như đã trình bày trong hình 1a.

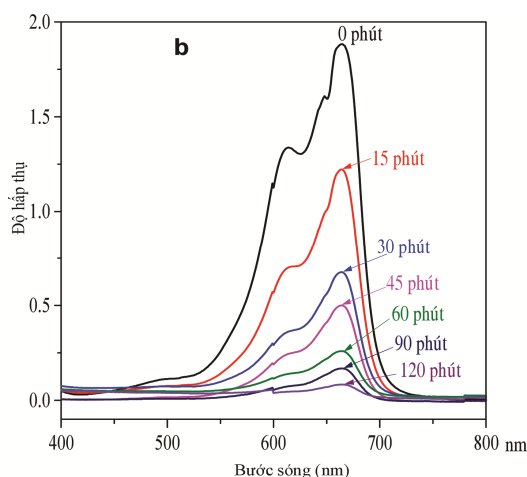
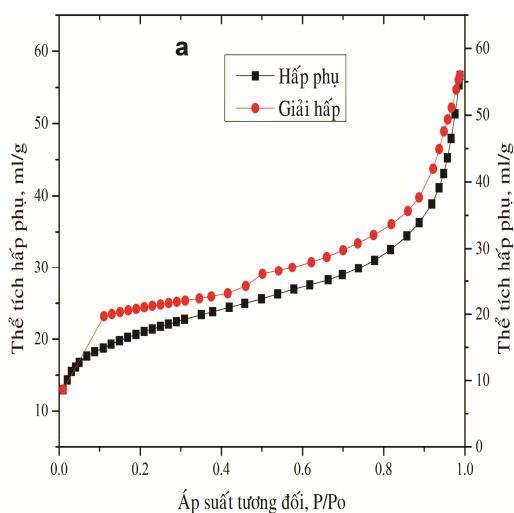
Khả năng hấp phụ methylene xanh của bã tro trấu và vật liệu TH-ES được nghiên cứu bằng phổ hấp thụ phân tử UV-Vis, kết quả trình bày trong hình 2a. Với lượng chất hấp phụ, nồng độ và thể tích methylene xanh như nhau nhưng sau 120 phút, mẫu TH-ES xử lý được 95,59% lượng methylene xanh. Trong khi đó, bã tro trấu chỉ làm giảm được 47,21% lượng methylene xanh trong dung dịch. Từ các kết quả trên ta thấy quá trình biến tính bã tro trấu bằng acid citric đã thành công, tạo ra vật liệu có khả năng hấp phụ cao, tiềm năng lớn trong xử lý các chất ô nhiễm.



Hình 2. a). Phổ UV-Vis của methylene xanh (đường 1), của bã nó sau khi hấp phụ bằng bã tro trấu (đường 2), của nó sau khi hấp phụ bằng vật liệu TH-ES (đường 3) và b). Kết quả quan sát SEM của vật liệu TH-ES

Hình 2b trình bày quan sát SEM của vật liệu TH-ES, kết quả cho thấy vật liệu gồm những hạt tròn, nhỏ và đồng đều, độ xốp khá cao. Kích thước trung bình của các hạt cỡ khoảng 0,1 μm . Một số hạt nhỏ có xu hướng kết dính vào nhau thành khối lớn hơn, đây là một trong những nguyên nhân làm giảm diện tích bề mặt ngoài của vật liệu hoặc sụp đổ cấu trúc một phần do biến tính [7].

Hình 3a trình bày đường hấp phụ - khử hấp phụ của vật liệu TH-ES. Đường hấp phụ và khử hấp phụ tách rời, đường trễ có bước ngưng tụ rõ ràng chứng tỏ đây là vật liệu mao quản. Hình dáng đường trễ của vật liệu TH-ES cho thấy bên trong mỗi hạt có cả mao quản lớn và mao quản trung bình [6]. Do kích thước hạt khá nhỏ nên còn có sự ngưng tụ trong khe giữa các hạt tròn như kết quả quan sát SEM trong hình 2b. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp phụ TH-ES tính theo phương trình BET bằng 72,7 m^2/g , nhỏ hơn rất nhiều so với bã tro trấu chưa biến tính và một số công trình nghiên cứu khác hay diện tích bề mặt của than hoạt tính [7].



Hình 3. a). Đường đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ của vật liệu TH-ES và b). Phổ UV-Vis của methylene xanh theo thời gian khi hấp phụ bằng vật liệu TH-ES

Để đánh giá khả năng xử lý methylene xanh và một số chất độc hại trong môi trường nước của vật liệu TH-ES, dung dịch methylene xanh 100 mg/L và nước thải nông nghiệp được sử dụng để nghiên cứu. Hình 3b trình bày kết quả xử lý dung dịch methylene xanh nồng độ 100 mg/L theo thời gian. Nồng độ của methylene xanh giảm khá nhanh ở 60 phút đầu, sau đó giảm chậm và gần như bị loại bỏ hoàn toàn sau 120 phút hấp phụ (đạt hiệu suất 95,59%). Dung lượng hấp phụ cân bằng của vật liệu TH-ES đối với methylene xanh tính theo công thức $q_e = [(C_o - C).V]/m$ [8] bằng 95,59 mg/g . Đường dưới cùng trong hình 3b ứng với thời gian hấp phụ 120 phút vẫn còn vai pic rất tù, độ hấp thụ bằng 0,083, tương ứng với nồng độ methylene xanh bằng 4,41 mg/L có thể là do nồng độ methylene xanh lớn, 0,1 gam vật liệu hấp phụ TH-ES không thể hấp phụ hoàn toàn do cân bằng hấp phụ. Tiếp theo, chúng tôi sử dụng vật liệu TH-ES để hấp phụ các chất trong nước thải nông nghiệp, lấy từ hệ thống cống

thải đê bao của ruộng lúa ba vụ. Mẫu được lấy và bảo quản theo TCVN 6663-3:2008/BTNMT. Trong nghiên cứu này, các chỉ tiêu chất lượng nước được xác định bao gồm DO, COD, BOD₅, tổng nitơ, tổng photpho của nước thải trước và sau khi hấp phụ bằng vật liệu. Toàn bộ nitơ trong mẫu nước thải được chuyển hết về dạng NO_x, sau đó xác định hàm lượng NO_x thông qua đường chuẩn. Tương tự, toàn bộ photpho được chuyển hết về dạng PO₄³⁻ sau đó xác định hàm lượng trên máy UV-Vis ở bước sóng cực đại $\lambda = 880 \text{ nm}$.

Bảng 1 trình bày các thông số chỉ tiêu chất lượng nước thải nông nghiệp trước

và sau khi xử lý bằng vật liệu TH-ES. Trong nước thải nông nghiệp, hàm lượng chất hữu cơ, tổng nitơ, tổng photpho khá cao cho thấy nguồn nước đang bị ô nhiễm, chất lượng nước rất thấp, nhất là giá trị COD vượt ngưỡng cho phép rất nhiều lần theo quy chuẩn QCVN 08:MT2015/BTNMT. Nhu cầu oxy sinh hóa BOD₅ cao nhưng lại giảm rất ít trong 5 ngày cho thấy trong nước thải nông nghiệp này chứa nhiều chất hữu cơ bền, rất khó hoặc không bị phân hủy bởi các vi sinh vật, mặc dầu hàm lượng oxy hòa tan (DO) khá cao.

Bảng 1. Chỉ tiêu chất lượng nước thải trước và sau khi xử lý bằng vật liệu TH-ES

Chỉ tiêu chất lượng nước thải	DO (mg/L)	COD (mg/L)	BOD ₅ (mg/L)	Tổng N (mg/L)	Tổng P (mg/L)
Trước hấp phụ	5,84	96,0	67,50	3,10	1,80
Sau khi hấp phụ	6,52	12,0	7,86	0,85	0,23
Hiệu suất (%)	-	87,50	88,36	72,58	87,22

Sau khi xử lý bằng vật liệu hấp phụ TH-ES, chế tạo từ bã tro trấu, hàm lượng các chất giảm đi đáng kể như kết quả trình bày trong bảng 1. Hiệu suất xử lý tổng nitơ và tổng photpho lần lượt là 72,58% và 87,22% cho thấy đây là vật liệu rất tiềm năng trong xử lý nước thải hiện nay. Đặc biệt, chất hữu cơ trong nước thải đã giảm rất nhiều sau khi hấp phụ, tương ứng với nhu cầu oxy hóa học (COD) giảm từ 96 mg/L xuống còn 12 mg/L, hiệu suất xử lý đạt 87,5%. Hiệu suất xử lý chất hữu cơ trong nước thải nông nghiệp thấp hơn khá nhiều so với methylene xanh có thể là do lượng chất hấp phụ sử dụng ít và trong nước thải còn có một số chất khác nữa ngoài các chỉ tiêu đã xác định ở trên. Điều đã đạt được của vật liệu hấp phụ trong nghiên cứu này là chất lượng nước thải sau khi xử lý cơ bản đạt tiêu chuẩn cho phép.

4. KẾT LUẬN

Đã biến tính thành công bã tro trấu bằng cách ngâm trong acid citric 0,5 M trong thời gian 6 giờ ở nhiệt độ 80 °C để tạo ra vật liệu hấp phụ có kích thước khá nhỏ (khoảng 0,1 μm) và đồng đều, diện tích bề mặt riêng 72,7 m²/g. Ưu điểm của vật liệu là dễ chế tạo, nguồn nguyên liệu dồi dào. Khả năng hấp phụ xử lý các chất hữu cơ, đạm, lân trong nước khá tốt. Dung lượng hấp phụ đối với methylene xanh đạt 95,59 mg/g, thời gian hấp phụ cân bằng là 120 phút. Đối với các chất có thể gây ô nhiễm cao trong nước thải nông nghiệp như COD, BOD₅, tổng nitơ, tổng photpho, quá trình xử lý đạt kết quả tốt khi hiệu suất hấp phụ trung bình trên 80%.

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

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Hữu Thiêng, Ngô Thị Lan Anh, Đào Hồng Hạnh, Nguyễn Thị Thúy (2011), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ metylen xanh trong dung dịch nước của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía*, *Tạp chí KH&CN*, Đại học Thái Nguyên, Tập 78 (2), trang 45-50.
2. Bùi Thị Lệ Thủy (2013), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ ion kim loại chì trong dung dịch nước bằng tro trấu*, *Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ*, Tập 2, trang 63-68.
3. Daifullah A.A.M., Girgis B.S., Gad H.M.H., (2003), *Utilization of agro-residues (rice husk) in small waste water treatment plans*, *Materials Letters* 57, pp. 1723-1731.
4. Hồ Sỹ Thăng (2014), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu*, *Tạp chí Hóa học*, Tập 52(5A), trang 301-305.
5. Bazargan A., Tan J., Hui C. W., McKay G., (2014), *Utilization of rice husks for the production of oil sorbent material*, *Cellulose*, Vol. 21, pp. 1679-1688
6. Gobin O. C. and Kaliaguine S., (2006), *SBA-16 Materials*, Laval University, Quebec, Canada.
7. Trịnh Xuân Đại, Trần Hồng Côn, Nguyễn Thị Hạnh (2010), *Nghiên cứu biến tính bề mặt than hoạt tính Trà Bắc làm vật liệu xử lý amoni và kim loại nặng trong môi trường nước*, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, Tập 48 (2A), trang 68-73.
8. Arias F., Sen T. K., (2009), *Removal of zinc metal ion (Zn^{2+}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 348, pp. 100-108.

TỔNG HỢP $NiAl_2O_4$ KÍCH THUỐC NANO(tiếp theo tr. 39)

2. B. Gunduz, Ahmed A. Al-Ghamdi, A.A Hendi, Zarah H. Gafer, S. El-Gazzar, Farid El-Tantawy, F.Yakuphanoglu (2013), *"New Schottky diode based entirely on nickel aluminate spinel/p-silicon using the sol-gel spin coating approach"*, *Superlattices and Microstructures*, vol 64, pp 167-177.
3. C. Ragupathi, J. Judith Vijaya, P. Surendhar, L. John Kennedy (2014), *"Comparative investigation of nickel aluminate ($NiAl_2O_4$) nano and microstructures for the structural, optical and catalytic properties"*, *Polyhedron*, vol72, pp 1-7.
4. Yi- Lan Elaine Fung, Huanting Wang (2013), *"Investigation of reinforcement of porous alumina by nickel aluminate spinel for its use as ceramic membrane"*, *Journal of Membrane Science*, vol 444, pp 252-258.
5. Yue He, Kaimin Shih (2012), *"Nano-indentation on nickel aluminate spinel and the influence of acid and alkaline attacks on the spinel surface"*, *Ceramics International*, vol 38, pp 3121-3128.