

NGHIÊN CỨU HOẠT HOÁ THAN Bùn LIÊN CHIỂU - ĐÀ NẴNG BẰNG DUNG DỊCH HCL

*Trần Mạnh Lục, Lê Thị Hồng Dương**

TÓM TẮT

Đã xác định đặc tính của than bùn Liên Chiểu – Đà Nẵng: độ ẩm: 5.193% , hàm lượng hữu cơ: 61,55%; hàm lượng tro: 25.42%; diện tích bề mặt: $0.9551 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.0376 \text{ m}^2/\text{g}$. Cấu trúc tế vi của than bùn được đánh giá qua phổ hồng ngoại (IR), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM). Điều kiện tối ưu khi tiến hành hoạt hóa than bùn bằng dung dịch axit HCl là: $[\text{HCl}] = 4\text{M}$, thời gian hoạt hóa = 1 giờ ; tỉ lệ than bùn (g)/dung dịch HCl (ml): 1/3. Mẫu than bùn sau hoạt hóa có độ ẩm: 19,313%, hàm lượng hữu cơ: 66,02%, hàm lượng tro: 16,56%, diện tích bề mặt: $0.9331 \text{ m}^2/\text{g} \pm 0.0376 \text{ m}^2/\text{g}$. Sự biến đổi cấu trúc của mẫu than bùn sau hoạt hoá được đánh giá qua phổ hồng ngoại (IR), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ phân tích nhiệt vi sai (TG/DTA).

Từ khoá: than bùn, hoạt hóa, cấu trúc, Liên Chiểu.

1. Đặt vấn đề

Than bùn được hình thành do sự tích lũy lâu dài của các xác thực vật phân giải trong điều kiện thừa ẩm, thiếu không khí. Kết quả của quá trình này là các xác thực vật được phân giải không hoàn toàn và hình thành một lớp chất hữu cơ gồm những phần còn lại của thực vật đang bị phân giải dở dang, mùn mục và chất khoáng. Lớp chất hữu cơ đó được gọi là “than bùn”[4], [5].

Trên thế giới, những vùng đất có than bùn được tìm thấy ở trên 175 quốc gia. Nó bao phủ khoảng 4 triệu km^2 , tức là khoảng 3% diện tích đất của thế giới. Theo tài liệu dự báo đánh giá tiềm năng than bùn Việt Nam của Tập đoàn Công nghiệp than - Khoáng sản (năm 1985) thì tài nguyên than bùn của Việt Nam được ước tính là 7100 triệu mét khối, trong đó: Nam Bộ là 5000 triệu mét khối, Đồng bằng ven Miền Trung là 450 triệu mét khối, Đồng bằng Bắc bộ là 1650 triệu mét khối .

Than bùn thường được dùng nhiều trong lĩnh vực nông nghiệp làm phân bón. Axit humic chiết tách từ than bùn được dùng làm chất kích thích sinh trưởng. Việc nghiên cứu ứng dụng chúng trong lĩnh vực khác như sản xuất ắc quy, chế tạo dung dịch khoan, vật liệu hấp phụ, làm giàu và tách các kim loại đất hiếm và phóng xạ, xử lý ô nhiễm môi trường, ...đang còn rất hạn chế [2], [3]

2. Phương pháp nghiên cứu [1]

Than bùn được khai thác từ hồ Bàu Sáu vùng Liên Chiểu - Đà Nẵng. Than bùn sau khi lấy về cho vào nước, khuấy đều, lọc bỏ xác thực vật chưa phân huỷ hết, để lắng rồi lọc gạn, tách bỏ cát phía dưới, lấy phần dung dịch huyền phù ở trên. Tiếp tục để lắng qua đêm, gạn bỏ phần nước phía trên rồi lọc qua vải và hong khô trong không khí .

Quá trình hoạt hoá than bùn được tiến hành trong bình cầu có lắp sinh hàn, đặt trên máy khuấy từ. Kết thúc hoạt hóa, thêm từ từ 200 ml nước cất vào bình cầu, khuấy đều, để lắng rồi lọc. Phần rắn đem sấy khô và xác định các đặc tính hoá lý. Phần dung dịch lọc đem xác định hàm lượng các ion kim loại Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} hoà tan

Độ ẩm không khí xác định bằng cách sấy mẫu ở 105°C trong thời gian 6 giờ.

Hàm lượng tro xác định bằng cách nung mẫu ở 900°C trong thời gian 2 giờ.

Hàm lượng hữu cơ trong than bùn được xác định theo phương pháp Turin.

Nồng độ ion kim loại hòa tan được xác định bằng phương pháp đo quang.

Diện tích bề mặt theo phương pháp BET được xác định tại phòng thí nghiệm Công nghệ lọc hóa dầu và vật liệu xúc tác hấp phụ- Đại học Bách Khoa - Hà Nội.

Ảnh SEM được chụp trên máy JSM 6490 – JEOL - Japan tại Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu - Viện Khoa học Vật liệu - Hà Nội.

Giản đồ phân tích nhiệt ghi trong môi trường khí trơ argon, tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ từ nhiệt độ phòng đến 800°C trên máy TA-50 Shimadzu ở phòng thí nghiệm lọc hóa dầu, trường Đại học Bách Khoa - Hà Nội.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Xác định các đặc tính hoá lý của than bùn

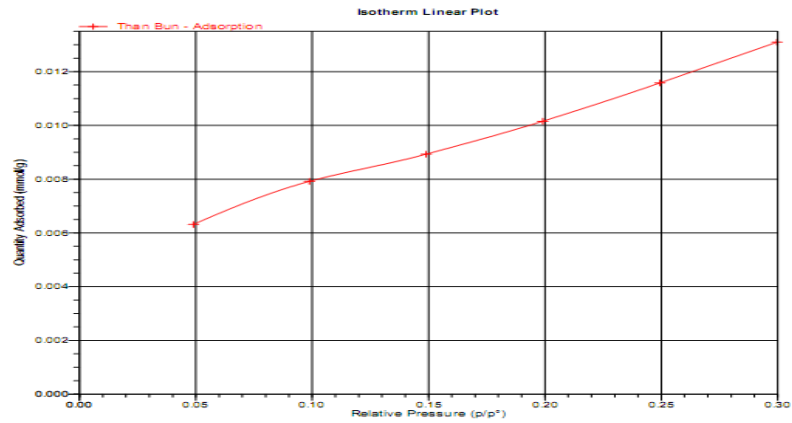


Hình 3.1. Than bùn đã được hút từ lòng hồ lên bãi chứa

3.1.1. Xác định độ ẩm, hàm lượng tro và hàm lượng chất hữu cơ

Mẫu than bùn nghiên cứu có độ ẩm không khí là 5,193% ứng với hệ số khô kiệt là 0,948; hàm lượng tro là 25,420% và hàm lượng hữu cơ: 61,550%.

3.1.2. Xác định diện tích bề mặt

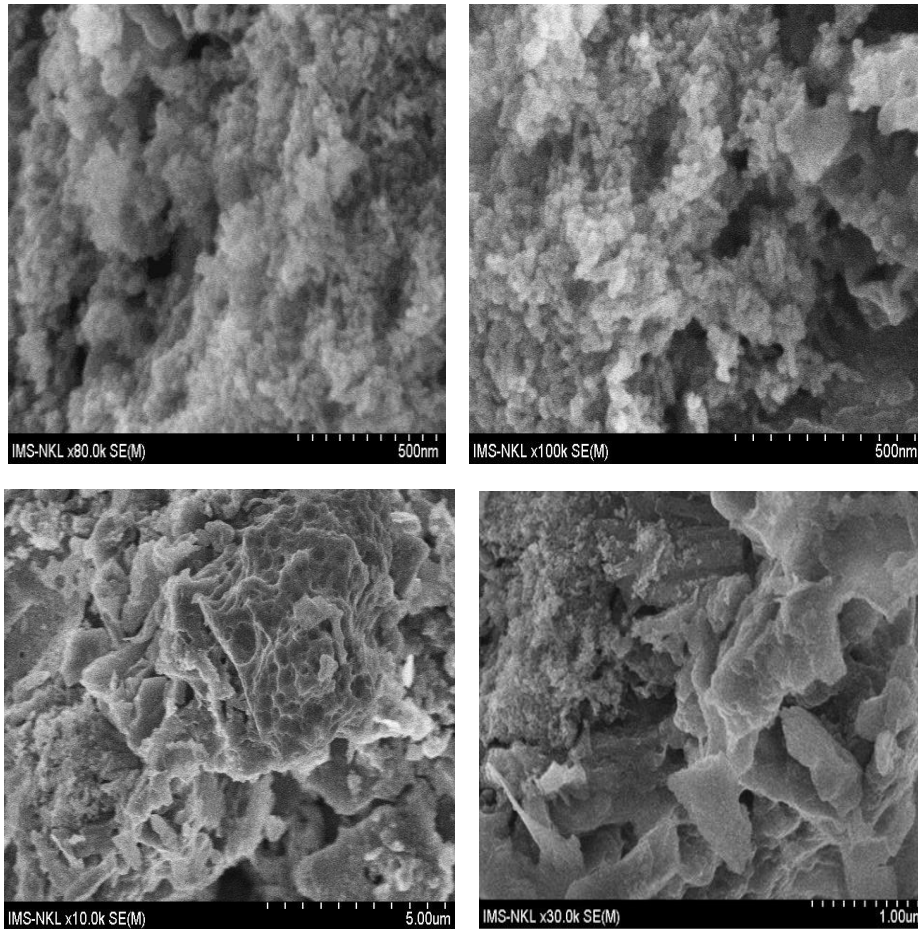


Hình 3.2. Đồ thị đường hấp phụ N₂ theo BET của than bùn.

Kết quả xác định diện tích bề mặt của than bùn ban đầu theo phương pháp BET từ hình 3.2 là $0,9551 \pm 0,0376$ (m²/g). Như vậy diện tích bề mặt của than bùn có giá trị không lớn so với các loại vật liệu tự nhiên khác.

3.1.3. Cấu trúc bề mặt của than bùn sau hoạt hóa

Ảnh SEM của than bùn ban đầu được thể hiện trên hình 3.3.



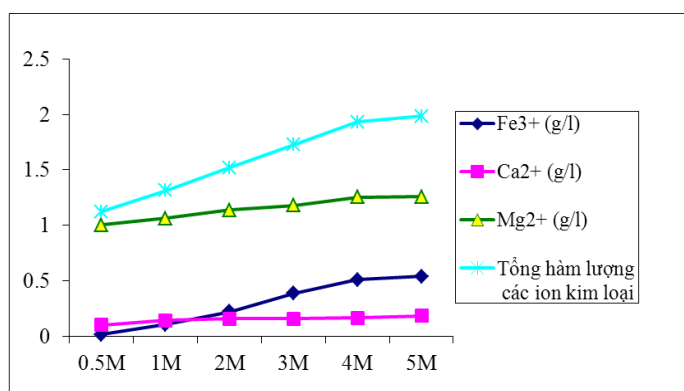
Hình 3.3. Ảnh SEM của than bùn

Trên ảnh SEM của than bùn ta nhận thấy vật liệu than bùn có cấu tạo rời xốp, bề mặt lồi lõm với nhiều nếp gấp và có những nét đặc trưng cho loại vật liệu tự nhiên với cấu trúc không đồng nhất.

3.2. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoạt hóa than bùn bằng dung dịch HCl

3.2.1. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến quá trình hoạt hóa

Điều kiện tiến hành: than bùn: 10 gam, dung dịch axit HCl: 50 ml; thời gian: 5 giờ; nồng độ HCl thay đổi từ 0,5 M đến 5,0 M. Các kết quả được trình bày trên hình 3.4.

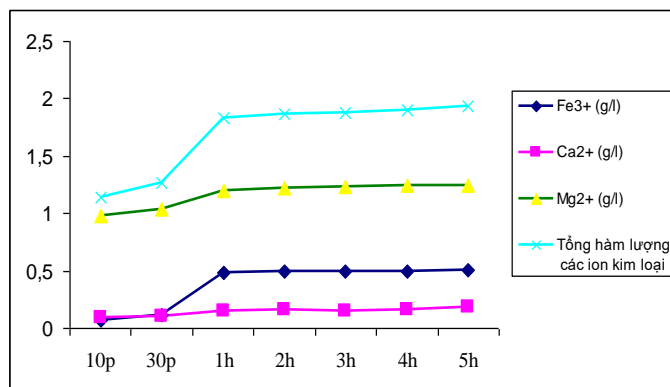


Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit HCl đến quá trình hoạt hóa

Nhận xét: Tổng hàm lượng Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺ bị hoà tan tăng khi tăng nồng độ axit HCl và từ nồng độ HCl 4M trở đi thì tổng hàm lượng các ion kim loại bị tan ra tăng không đáng kể có thể do hầu hết phần kim loại có thể hoà tan được đã hoà tan hết. Như vậy, có thể chọn nồng độ axit HCl là 4M để tiến hành khảo sát các yếu tố khác.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hoạt hóa

Điều kiện tiến hành: than bùn: 10 gam; dung dịch axit HCl: 50 ml; nồng độ HCl: 4,0 M; thời gian thay đổi từ 10 phút đến 300 phút. Các kết quả được trình bày trên hình 3.5.

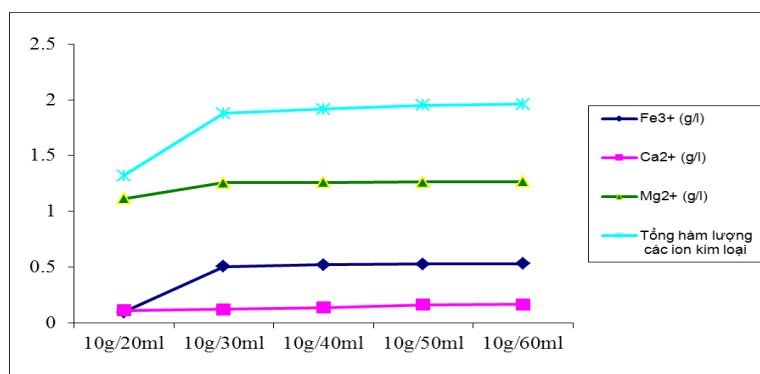


Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hoạt hóa than bùn

Nhận xét: Với nồng độ axit HCl 4M, tổng hàm lượng các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} bị hoà tan ra trong 30 phút đầu không đáng kể, nhưng sau 1 giờ thì lại tăng rất ít. Rõ ràng là 30 phút đầu chỉ xảy ra sự thấm ướt và tiếp xúc, quá trình hoà tan thực sự xảy ra trong 30 phút tiếp theo, gần như hoàn tất sau 1 giờ. Như vậy, ta chọn thời gian 1 giờ để tiến hành khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố khác đến quá trình hoạt hóa.

3.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ rắn lỏng

Điều kiện tiến hành: than bùn: 10 gam; nồng độ HCl: 4,0 M; thời gian: 60 phút; thể tích dung dịch HCl thay đổi từ 20 ml đến 60 ml. Các kết quả được trình bày trên hình 3.6.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của tỉ lệ rắn lỏng đến quá trình hoạt hóa than bùn

Nhận xét: Khi sử dụng 10 gam than bùn với 20 ml dung dịch axit HCl 4M thì lượng axit này mới chỉ đủ để thấm ướt than bùn, do đó tổng hàm lượng các ion kim loại được giải phóng ra ít. Khi tăng thể tích axit lên 30 ml thì tổng hàm lượng các ion kim loại được giải phóng ra tăng cao và đủ hoà tan hầu hết lượng ion kim loại có thể hoà tan lượng các ion kim loại được giải phóng ra tăng không đáng kể. Như vậy, có thể chọn tỉ lệ rắn lỏng là: 10 g than bùn/30 ml axit HCl 4M.

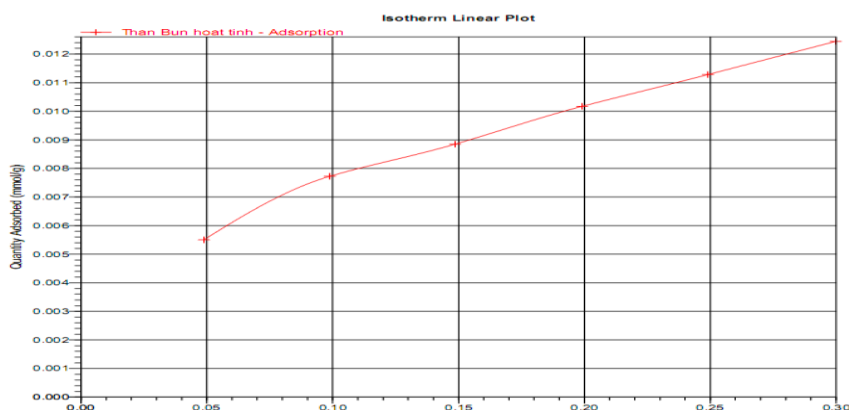
3.3. Đặc tính hóa lí của than bùn sau hoạt hoá

3.3.1. Độ ẩm, hàm lượng tro và hàm lượng chất hữu cơ

Mẫu than bùn sau hoạt hóa có độ ẩm không khí là 19,313%; hàm lượng tro là 16,56% và hàm lượng hữu cơ: 66,02%.

Sau hoạt hóa, khả năng hấp phụ nước và hàm lượng hữu cơ của than bùn tăng lên rõ rệt, trong khi đó thì hàm lượng tro lại giảm đi đáng kể. Điều này có thể lý giải như sau: quá trình hoạt hóa than bùn bằng dung dịch axit HCl đã làm các ion kim loại dạng hấp phụ bị đẩy ra khỏi mẫu than bùn bằng phản ứng trao đổi với H^+ , đồng thời một phần hợp chất vô cơ, hữu cơ dễ bị hoà tan cũng bị axit hòa tan và bị đẩy ra khỏi cấu trúc của than bùn. Điều này không chỉ làm tăng cấu trúc lỗ xốp vi mao quản trong cấu trúc mà còn làm tăng hoạt tính bề mặt của than bùn. Điều này có thể khẳng định rõ hơn khi xem xét diện tích bề mặt, ảnh SEM và phổ phân tích nhiệt của than bùn sau hoạt hoá.

3.3.2. Xác định điện tích bề mặt của than bùn sau hoạt hoá

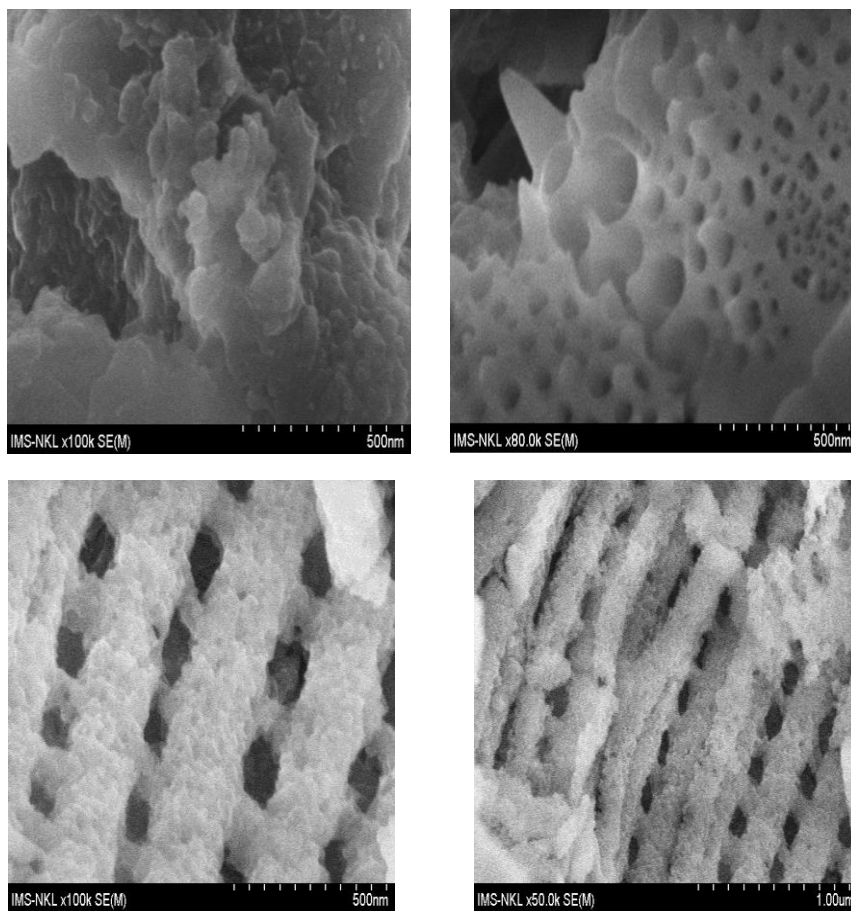


Hình 3.7. Đồ thị đường hấp phụ N₂ theo BET của than bùn sau hoạt hóa.

Diện tích bề mặt của than bùn sau hoạt hóa xác định theo phương pháp BET từ hình 3.7 là: $0,9331 \pm 0,0376$ (m²/g). Như vậy diện tích bề mặt của than bùn sau hoạt hóa có giá trị giảm chút ít so với trước hoạt hoá. Để lý giải chính xác điều này có lẽ cần các nghiên cứu đầy đủ và sâu rộng hơn.

3.3.3. Xác định cấu trúc bề mặt của than bùn sau hoạt hóa

Ảnh SEM của than bùn sau hoạt hóa được thể hiện trên hình 3.8.

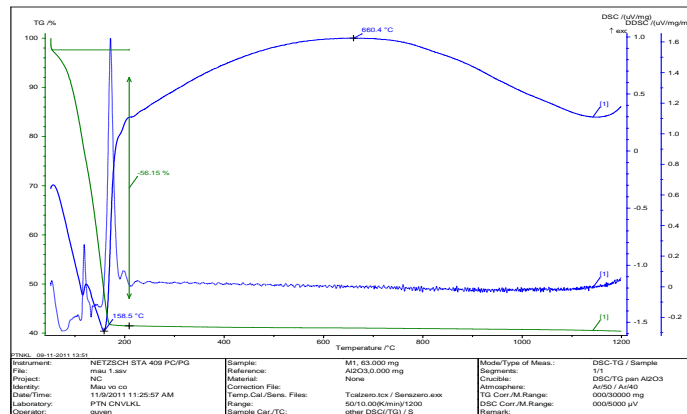


Hình 3.8. Ảnh SEM của than bùn sau hoạt hóa

Nhận xét: Các ảnh SEM của than bùn sau khi hoạt hóa rõ ràng đã bị biến đổi rất sâu sắc so với trước khi hoạt hóa. Trên bề mặt than bùn hoạt hóa xuất hiện hệ thống lỗ nhỏ với cấu trúc đều đặn nhất định. Các lỗ nhỏ trên bề mặt than bùn sau hoạt hóa có thể tạo ra bởi các phần dễ bị hoà tan có trong than bùn như axit fulvic, một số lipit, lignin, các hạt keo sét bị rửa trôi.... Có vẻ như cấu trúc dạng sợi của xenlulozơ trong xác thực vật chưa phân huỷ hoàn toàn với khung C đang biến đổi dở dang là phần còn lại của than bùn sau hoạt hoá.

3.3.4. Xác định độ bền nhiệt của than bùn sau hoạt hóa

Để hiểu rõ hơn về ảnh hưởng của quá trình hoạt hoá bằng dung dịch HCl đối với than bùn cũng như đánh giá độ bền nhiệt của phần còn lại sau hoạt hoá, chúng tôi chụp phổ phân tích nhiệt vi sai của mẫu than bùn sau hoạt hoá. Kết quả ghi phổ được đưa ra trên hình 3.9.



Hình 3.9. Phổ phân tích nhiệt vi phân của than bùn hoạt hóa

Trên giản đồ phân tích nhiệt, thấy có hiệu ứng thu nhiệt rất mạnh ở 158,5°C (ứng với độ giảm khối lượng là 56,15%) chứng tỏ tại vùng quanh nhiệt độ này có sự phá huỷ đồng thời và mạnh về cấu trúc mẫu sau hoạt hoá. Độ giảm khối lượng mạnh và sâu chỉ ở hiệu ứng này và sau đó khối lượng mẫu gần như không thay đổi cho thấy tính đồng nhất trong mẫu than bùn sau hoạt hoá và như vậy, phần hợp chất vô cơ, hữu cơ đơn lẻ, dễ bị axit hòa tan đã bị hoà tan vào dung dịch trong quá trình hoạt hoá.

4. Kết luận

1. Đã xác định đặc tính của than bùn Liên Chiêu – Đà Nẵng: độ ẩm: 5,193% , hàm lượng hữu cơ: 61,55%; hàm lượng tro: 25,42%; diện tích bề mặt: $0,9551 \pm 0,0376$ (m²/g). Cấu trúc của than bùn được đánh giá qua phổ IR, ảnh SEM.

2. Đã xác định điều kiện tối ưu khi tiến hành hoạt hóa than bùn bằng dung dịch axit HCl là: [HCl] = 4M; thời gian hoạt hóa = 1 giờ; tỉ lệ than bùn (g)/dung dịch HCl (ml): 1/3.

3. Mẫu than bùn sau hoạt hóa có độ ẩm: 19,313%; hàm lượng hữu cơ: 66,02%; hàm lượng tro: 16,56%; diện tích bề mặt: $0,9331 \pm 0,0376$ (m^2/g). Sự biến đổi cấu trúc của mẫu than bùn sau hoạt hoá được đánh giá qua phổ IR, ảnh SEM và phổ TG/DTA.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Văn Khoa (2001), *Phương pháp phân tích đất, nước, phân bón và cây trồng*, NXB Giáo dục.
- [2] Thân Văn Liên, Đoàn Thị Mơ, Lê Quang Thái, Nguyễn Đình Văn, Ngô Văn Tuyên, Hoàng Bích Ngọc, Đỗ Quý Sơn, Thái Bá Cầu, “Trao đổi ion trong bùn”, *Tạp chí Hoá học*, T.35(3/1997), Tr.71
- [3] Trần Mạnh Trí, “Sử dụng than bùn Việt Nam để sản xuất phân bón và bảo vệ môi trường”, *Tạp chí Hoá học*, T.35(2/1997), Tr.94
- [4] Stevenson, F.J. *Humus Chemistry* (a) (John Wiley , New York, USA, 1982), (b) 2nd ed. (John Wiley, New York, USA, 1994).
- [5] Reuter, J.H., Ghosal, M., Chian, E.S.K. and Giabbai, M. in *Aquatic and Terrestrial Humic Materials* (eds. Christman, R.F. and Gjessing, E.T.) 107-125 (Ann Arbor Science, Ann Arbor, USA, 1983).

A STUDY IN PEAT ACTIVATION IN LIENCHIEU - DANANG WITH HCL SOLUTION

Tran Manh Luc, Le Thi Hong Duong

The University of Danang – University of Science and Education

ABSTRACT

The characteristics of peat in Lien Chieu, Danang are defined: humidity: 5,193% ; organic content : 61,55%; ash content : 25,42%; surface area: 0.9551 ± 0.0376 (m^2/g). The microscopic structure of peat is evaluated through IR, SEM. In addition, the optimal conditions for peat activation with HCl solution include: acid HCl concentration : 4M; activation time : 1 hour; the ratio of peat(g)/ HCl solution(ml): 1/3. The activated peat sample has the humidity level of 19.313%, organic concentration of 66,02%, ash concentration of 16,56%, surface area of $0.9331 m^2/g \pm 0.0376 m^2/g$. Changes in the structure of the peat activated is evaluated through IR, SEM, and TG/DTA

Keywords: peat, activation, structure, Lien Chieu.

* TS. Trần Mạnh Lục, Email: tranmanhluc@yahoo.com Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm, ĐHQĐN

Lê Thị Hồng Dương, Khoa Hóa, Trường Đại học Sư phạm, ĐHQĐN