

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ VÀ THU HỒI PHOTPHAT TỪ NƯỚC THẢI SINH HOẠT BẰNG THAN HOẠT TÍNH BIẾN TÍNH TỪ RƠM RẠ VÀ VỎ TRẤU GÓP PHẦN PHÁT TRIỂN KINH TẾ TUẦN HOÀN

Hoàng Minh Trang¹, Phạm Tiến Đức^{1,3}
Nguyễn Đức Đạt¹, Trương Ngọc Minh²
Nguyễn Quang Trung², Nguyễn Mạnh Khải^{1*}

TÓM TẮT

Việc khai thác và sử dụng photpho quá mức đang tiềm ẩn nhiều nguy cơ cạn kiệt nguồn tài nguyên không tái tạo trong tương lai cũng như gây ra nhiễm bẩn các thủy vực nước ngọt và các đại dương. Trong khi đó, các loại phế phụ phẩm từ nông nghiệp, vật mang photpho và có khả năng gây thất thoát photpho nhiều nhất, hoặc được mang khỏi hệ thống nông nghiệp, hoặc được đốt bỏ tại chỗ, gây nên ô nhiễm môi trường cục bộ. Nghiên cứu này tập trung vào việc tái sử dụng rơm rạ và trấu vào việc xử lý và thu hồi photpho ở dạng photphat trong môi trường nước, góp phần giảm tình trạng ô nhiễm không khí do đốt rơm rạ tại đồng và quay vòng một phần photpho vào chu trình sản xuất, giảm thiểu ô nhiễm môi trường nước và giảm gánh nặng khai thác photpho tự nhiên, góp phần phát triển kinh tế tuần hoàn. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng xử lý photphat của than hoạt tính làm từ rơm là 93,53% và từ trấu là 96,35%; hệ số thu hồi photphat đạt $0,74\text{gPO}_4^{3-}/\text{g}$ than từ rơm và $0,68\text{g PO}_4^{3-}/\text{g}$ than từ trấu.

Từ khóa: Than hoạt tính, phụ phẩm nông nghiệp, xử lý photphat.

Nhận bài: 24/6/2021; Sửa chữa: 27/6/2021; Duyệt đăng: 30/6/2021.

1. Đặt vấn đề

Photpho là một nguyên tố quan trọng đối với toàn bộ sự sống trên Trái đất, bao gồm cả thực vật, động vật và vi khuẩn. Tuy nhiên, vấn đề an ninh, mất cân bằng photpho đang dần trở thành một trong những thách thức lớn nhất cho sự bền vững toàn cầu của thế kỷ 21 [1]. Việc khai thác quá mức các loại quặng chứa photpho, một nguồn tài nguyên không tái tạo đã làm cho lượng photpho tồn tại trong môi trường vượt quá tốc độ quay vòng của vòng tuần hoàn tự nhiên, gây ô nhiễm môi trường nước ở các thủy vực nước ngọt và các đại dương [2]. Chính vì vậy, việc xử lý photpho trong môi trường nước và thu hồi photpho để tái sử dụng làm nguyên liệu đầu vào cho các quy trình sản xuất công nghiệp hoặc làm phân bón cho sản xuất

lượng thực, nhằm giảm tốc độ khai thác photpho từ tự nhiên đang là hướng nghiên cứu góp phần thúc đẩy kinh tế tuần hoàn, thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học.

Việt Nam là nước nông nghiệp, hàng năm lượng phụ phẩm nông nghiệp tương đối lớn. Tính riêng lượng rơm rạ từ hệ thống nông nghiệp hàng năm khoảng 54 triệu tấn, trong đó lượng dư thừa sau khi sử dụng cho mục đích đun nấu, thức ăn gia súc, làm nấm, phân bón... khoảng 27 triệu tấn. Lượng dư thừa này không được sử dụng hiệu quả đã gây ô nhiễm bụi, các khí độc hại trong không khí [3]. Tuy nhiên, nếu quản lý tốt, lượng phụ phẩm nông nghiệp có thể sử dụng như cơ chất cho hoạt động trồng nấm, làm phân hữu cơ hoặc tái sử dụng cho các mục đích khác nhau. Nhiều

¹ Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

² Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³ Bộ môn Kỹ thuật hóa học, Khoa Khoa học kỹ thuật, Trường Đại học KU Leuven, Vương quốc Bỉ

nghiên cứu đã cho thấy hiệu quả khi biến tính và sử dụng các loại phế phẩm nông nghiệp để làm vật liệu xử lý môi trường, cải tạo đất [4-6]. Trong bài nghiên cứu này, các thử nghiệm đánh giá khả năng biến tính phụ phẩm cây lúa làm vật liệu hỗ trợ thu hồi photpho ở dạng photphat trong nước.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Hai đối tượng nghiên cứu là vật liệu rơm và trấu được biến tính tạo thành các than (biochar) từ các đối tượng nêu trên, đồng thời thử nghiệm khả năng thu hồi PO_4^{3-} trong môi trường nước của các biochar. Các vật liệu này được thu gom, rửa sạch bằng nước nóng, sấy khô ở nhiệt độ $85^\circ C$ trong 24 giờ và cuối cùng được lưu giữ trong bình hút ẩm để chuẩn bị cho các bước thí nghiệm tiếp theo.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Biến tính vật liệu

Thí nghiệm biến tính vật liệu gồm hai bước: Bước thứ nhất, các loại vật liệu được ngâm trong các dung dịch biến tính chứa $MgCl_2$ ở các nồng độ lần lượt là 0,5M, 1M và 2M trong thời gian 2 giờ [7], tỷ lệ giữa khối lượng vật liệu và thể tích dung dịch biến tính lần lượt là 1:10 đối với vật liệu trấu và 1:20 đối với vật liệu rơm. Sau thời gian trên, các vật liệu tiếp tục được sấy khô ở nhiệt độ $85^\circ C$ trong vòng 24 giờ trước khi được than hóa. Ở bước hai, các vật liệu được than hóa trong môi trường bão hòa khí N_2 với nhiệt độ $600^\circ C$ và thời gian than hóa là 2 giờ. Đây là nhiệt độ tối ưu để than hoạt tính có khả năng xử lý photphat với hiệu quả cao nhất [7-9]. Sau khi được than hóa, vật liệu được để nguội về nhiệt độ phòng, rửa sạch bằng nước cất để loại bỏ hết phần dư muối $MgCl_2$, sấy khô ở $105^\circ C$ trong 8 giờ và được cất trong bình hút ẩm để chuẩn bị cho các bước thí nghiệm tiếp theo.

2.2.2. Khảo sát khả năng giải phóng ion Mg^{2+} của than hoạt tính

Thí nghiệm được tiến hành bằng cách cho dung dịch HCl 0,2M chạy liên tục qua một lớp than hoạt tính được nhồi trong cột thủy tinh. Cột thủy tinh được thiết kế hình trụ, đường kính 2 cm và cao 35 cm, phần cuối cột có van điều chỉnh lưu lượng dung dịch đầu ra ở mức 5 mL/phút và tỷ lệ khối lượng vật liệu và thể tích dung dịch trong cột được duy trì ở mức 1:50. Thí nghiệm được thực hiện trong 120 phút, mẫu được lấy sau mỗi 15 phút trong 60 phút đầu và mỗi 30 phút trong 60 phút còn lại [10].

2.2.3. Khảo sát khả năng xử lý và thu hồi photphat:

Thí nghiệm được thực hiện với nước thải giả chứa các ion thành phần của struvit là Mg^{2+} , NH_4^+ và PO_4^{3-} với tỷ lệ mol tương ứng là 1:1:1, được pha từ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$,

NH_4Cl và KH_2PO_4 . pH của thí nghiệm được điều chỉnh bằng dung dịch KOH 10% để đạt tới khoảng pH 9,5 đến 10 [4]. Các loại than hoạt tính được đưa vào các mẻ thí nghiệm với cùng khối lượng để làm nhân kết tinh giúp tăng tốc quá trình kết tinh của muối photphat. Thí nghiệm được tiến hành khuấy ở tốc độ 200 vòng/phút. Thời gian thí nghiệm là 120 phút và mẫu được lấy sau mỗi 30 phút [4]. Hiệu quả xử lý photphat được tính theo công thức sau [11]:

$$\eta(\%) = \frac{[P]_{in} - [P]_{out}}{[P]_{in}} \times 100$$

Trong đó:

$[P]_{in}$ là nồng độ photphat tại thời điểm ban đầu, mM

$[P]_{out}$ là nồng độ photphat tại thời điểm lấy mẫu, mM

2.2.4. Các phương pháp phân tích:

Hàm lượng Mg^{2+} trong các mẫu than được phân tích theo quy trình sau: Các mẫu than được nghiền nhỏ và nung 80 phút ở nhiệt độ $500^\circ C$ trong bình kín, sau đó mở nắp bình, nâng nhiệt độ lên $800^\circ C$ và tiếp tục nung trong 60 phút. Tiếp theo, cân 0,25 g tro từ quá trình nung trước và trộn với 1 g Na_2CO_3 trong chén bạch kim, nung ở nhiệt độ $850^\circ C$ trong 90 phút. Cặn từ quá trình nung được hòa tan bằng dung dịch HCl 2M, lọc qua giấy lọc có kích thước lỗ $0,45 \mu m$, rửa phần cặn ba lần bằng nước cất. Phần dịch lọc được định mức đến 100 mL và đem đi xác định nồng độ Mg^{2+} bằng phương pháp chuẩn độ EDTA. Định lượng photphat trong các mẫu thí nghiệm được xác định bằng phương pháp đo phổ sử dụng amoni molipdat bằng máy quang phổ tử ngoại khả kiến EMC Lab Model EMC-61PC-UV hai chùm tia.

3. Kết quả nghiên cứu

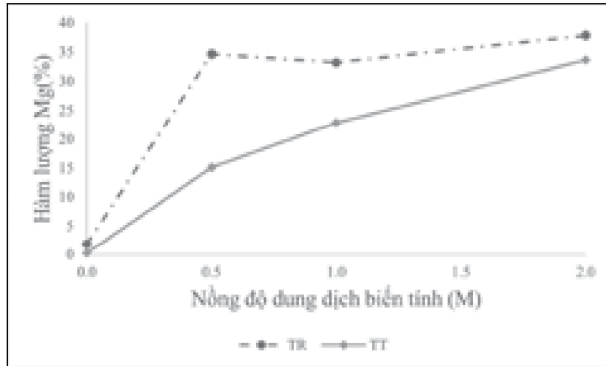
3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch biến tính đến hàm lượng Mg^{2+} trong than hoạt tính

Các loại than hoạt tính biến tính từ rơm và trấu với nồng độ dung dịch biến tính khác nhau được quy ước trong Bảng 1.

Sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch biến tính đến hàm lượng Mg^{2+} trong than hoạt tính được thể hiện rõ trong Hình 1. Đối với than hoạt tính từ rơm rạ, hàm lượng Mg^{2+} tăng mạnh từ 1,80% lên đến 34,63% khi biến tính vật liệu. Tuy nhiên, hàm lượng Mg^{2+} lại không bị ảnh hưởng nhiều khi thay đổi nồng độ dung dịch biến tính. Hàm lượng Mg^{2+} trong các loại than hoạt tính khi biến tính với nồng độ dung dịch 0,5M,

Bảng 1. Quy ước ký hiệu các loại than hoạt tính biến tính

Loại vật liệu	0M	0,5M	1M	2M
Trấu	TT0	TT0.5	TT1	TT2
Rơm	TR0	TR0.5	TR1	TR2

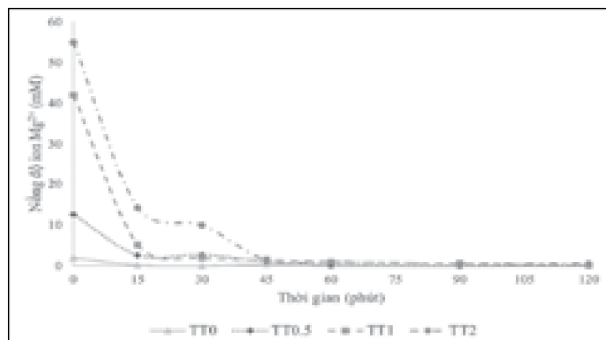


▲ Hình 1. Sự thay đổi hàm lượng Mg trong than hoạt tính

1M, 2M lần lượt là 34,63%, 33,23% và 37,83%. Trái lại, hàm lượng Mg^{2+} trong than hoạt tính từ trấu có xu hướng tăng lên khi nồng độ dung dịch biến tính tăng từ 0,5M đến 2M. Điều này có thể được giải thích do sự khác nhau về đặc tính bề mặt của than trấu và than rơm. Than trấu có diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản nhỏ và mao quản trung bình lớn hơn so với than rơm trong khi than rơm có dung tích đại mao quản lớn nhưng diện tích bề mặt riêng và thể tích các loại mao quản còn lại nhỏ. Do đó, than trấu có thể chứa nhiều MgO sinh ra trong quá trình nhiệt phân dẫn đến lượng Mg^{2+} được cố định trong than trấu nhiều hơn trong than rơm.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ biến tính và loại vật liệu gốc đến khả năng giải phóng ion Mg^{2+} của than hoạt tính

Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch biến tính đến khả năng giải phóng ion Mg^{2+} của than hoạt tính từ trấu và rơm được thể hiện trong Hình 2(a) và Hình 2(b). Kết quả cho thấy, nồng độ dung dịch biến tính càng cao thì khả năng giải phóng ion Mg^{2+} càng lớn đối với cả hai loại vật liệu. Khả năng giải phóng ion Mg^{2+} lớn nhất ở vật liệu TT2 và TR2 tương ứng với nồng độ dung dịch biến tính 2M lần lượt là 55 mM và 96 mM ngay sau khi bắt đầu thí nghiệm. Sau khi bắt đầu thí nghiệm 45 phút, nồng độ Mg^{2+} trong tất cả các mẫu xấp xỉ 0 mM chứng tỏ rằng toàn bộ Mg^{2+} hầu như đã bị rửa sạch khỏi than hoạt tính tại thời điểm này.

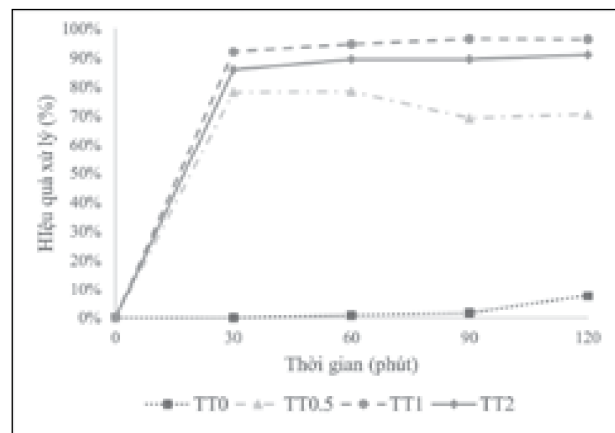


▲ Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch biến tính đến khả năng giải phóng ion Mg^{2+} của than trấu (a) và than rơm (b)

Khi so sánh khả năng giải phóng ion Mg^{2+} của than hoạt tính được biến tính từ 2 loại vật liệu khác nhau với cùng nồng độ dung dịch biến tính có thể thấy các loại than biến tính từ rơm có khả năng giải phóng được nhiều ion Mg^{2+} hơn so với than biến tính từ trấu. Điều này có thể được giải thích là do cấu trúc của than trấu nên MgO nằm sâu trong các mao quản nhỏ và mao quản trung bình nên khó bị rửa trôi hơn so với MgO nằm ở các đại mao quản ở than rơm.

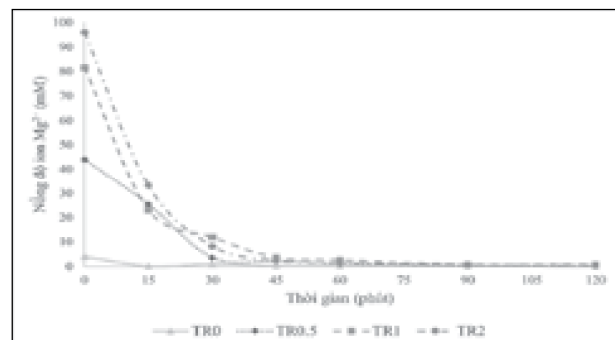
3.3. So sánh khả năng xử lý photphat của các loại than hoạt tính biến tính

Hiệu quả xử lý photphat của các loại than hoạt tính biến tính từ trấu được thể hiện trong Hình 3. Than hoạt tính TT0 cho thấy gần như không có khả năng xử lý photphat khi hiệu quả xử lý chỉ đạt 7,79% sau 120 phút. Các loại than còn lại cho khả năng xử lý đạt từ 70,73% đến 96,35%, hiệu quả xử lý tăng theo nồng độ dung dịch biến tính. Do nồng độ dung dịch biến tính càng cao thì lượng MgO hình thành trên bề mặt than nhiều hơn, dẫn đến tăng diện tích hấp phụ và kết tủa.



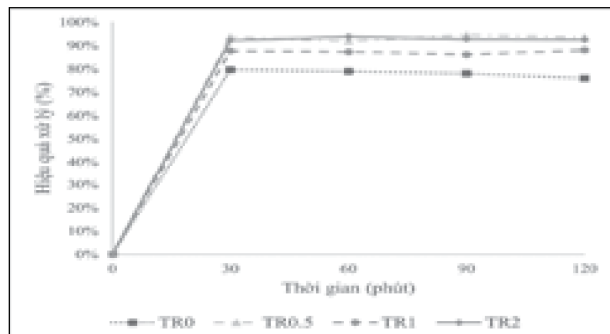
▲ Hình 3. Hiệu quả xử lý photphat của than hoạt tính biến tính từ trấu

Than hoạt tính biến tính từ rơm cũng cho thấy sự tăng hiệu quả xử lý khi biến tính vật liệu so với than hoạt tính từ rơm không biến tính. Tuy nhiên, sự khác nhau về hiệu quả xử lý không quá lớn, chỉ tăng từ 88,56% lên đến 93,53% với thời gian xử lý 120 phút. Điều này cho thấy bản thân than hoạt tính từ vật liệu rơm chưa





biến tính đã có khả năng xử lý photphat nhất định và việc biến tính vật liệu không đem lại sự khác biệt rõ rệt, đồng thời cũng thống nhất với việc hàm lượng Mg trong than TR0.5, TR1 và TR2 không sai khác quá lớn như đã thấy trong Hình 4.



▲ Hình 4. Hiệu quả xử lý photphat của than hoạt tính biến tính từ rơm

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu đã cho thấy, việc sử dụng dung dịch biến tính $MgCl_2$ có thể làm tăng hàm lượng Mg^{2+} trong than hoạt tính biến tính từ vật liệu rơm và trấu. Trong khi hàm lượng Mg^{2+} trong than trấu chưa có xu hướng bão hòa khi tăng nồng độ dung dịch biến tính

lên đến 2M thì hàm lượng Mg^{2+} trong than rơm đã đạt bão hòa ngay ở nồng độ dung dịch biến tính 0,5M.

Việc gia tăng nồng độ dung dịch biến tính đồng thời cũng làm tăng khả năng giải phóng ion Mg^{2+} trong than biến tính từ vật liệu rơm và trấu. Tuy nhiên, kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng giải phóng ion Mg^{2+} ở than biến tính từ rơm có xu hướng cao hơn so với than biến tính từ trấu khi so sánh hai loại than với cùng nồng độ dung dịch biến tính. Khả năng này đạt cao nhất khi vật liệu được biến tính với dung dịch có nồng độ 2M và than rơm có khả năng giải phóng 96 mM ion Mg^{2+} trong khi con số này là 55 mM đối với than trấu tại cùng thời điểm.

Mặc dù có khả năng giải phóng ion Mg^{2+} cao hơn than trấu, khả năng xử lý photphat của than rơm chỉ đạt cao nhất là 93,53% trong khi than trấu có thể đạt 96,35%. Điều này cho thấy khả năng giữ ion Mg^{2+} trên bề mặt than quan trọng hơn khả năng giải phóng ion Mg^{2+} khi sử dụng than hoạt tính để xử lý photphat. Tuy nhiên, xét về lượng photphat thu hồi được, than rơm có khả năng thu hồi cao nhất là 0,74 g/g trong khi con số này là 0,68 g/g khi sử dụng than trấu.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội trong đề tài mã số TN.20.15■

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Mạnh Khải, Nguyễn Thị Hà, Ngô Văn Anh, Đinh Thị Hiền, Nguyễn Minh Phương, Hoàng Minh Trang, Hans B Wittgren, Jans O Drangert, Karin Tonderski, 2013. Phân tích đồng vật chất và đánh giá khả năng thu hồi Phot pho tại khu vực ngoại thành Hà Nội. Tạp chí ĐHQGHN: Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 29, 22-30.
2. D. Cordell and S. White, "Life's Bottleneck: Sustaining the World's Phosphorus for a Food Secure Future," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 39, no. 1, pp. 161–188, 2014.
3. Cuong Tran Thien, Le Hoang Anh, Khai Nguyen Manh, Hung Pham Anh, Linh Le Thuy, Thanh Nguyen Viet, Tri Ngo Dang, Huan Nguyen Xuan, 2021. Renewable energy from biomass surplus resource: potential of power generation from rice straw in Vietnam. *Scientific reports, Natural Research*, 11:792.
4. A. Muhmood, J. Lu, R. Kadam, R. Dong, J. Guo, and S. Wu, "Biochar seeding promotes struvite formation, but accelerates heavy metal accumulation," *Sci. Total Environ.*, vol. 652, pp. 623–632, 2019.
5. J. Park, Y. Lee, C. Ryu, and Y. K. Park, "Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields," *Bioresour. Technol.*, vol. 155, pp. 63–70, 2014.
6. X. Yang, S. Zhang, M. Ju, and L. Liu, "Preparation and modification of biochar materials and their application in soil remediation," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 7, 2019.
7. K. Xu, C. Zhang, X. Dou, W. Ma, and C. Wang, "Optimizing the modification of wood waste biochar via metal oxides to remove and recover phosphate from human urine," *Environ. Geochem. Health*, vol. 41, no. 4, pp. 1767–1776, 2019.
8. K. Xu, F. Lin, X. Dou, M. Zheng, W. Tan, and C. Wang, "Recovery of ammonium and phosphate from urine as value-added fertilizer using wood waste biochar loaded with magnesium oxides," *J. Clean. Prod.*, vol. 187, pp. 205–214, 2018.
9. A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, "Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 19, no. 1, pp. 191–215, 2020.
10. H. Elomaa, S. Seisko, J. Lehtola, and M. Lundström, "A study on selective leaching of heavy metals vs. iron from fly ash," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 21, no. 4, pp. 1004–1013, 2019.
11. A. T. K. Tran et al., "P-recovery as calcium phosphate from wastewater using an integrated electrodialysis/crystallization process," *J. Clean. Prod.*, vol. 77, pp. 140–151, 2014.

STUDY THE FEASIBILITY OF REMOVAL AND RECOVERY PHOSPHORUS FROM DOMESTIC WASTEWATER UTILIZING MODIFIED BIOCHAR FROM RICE STRAW AND RICE HUSK TOWARD CIRCULAR ECONOMY

Dr. Hoang Minh Trang, Nguyen Duc Dat, A/Prof. Nguyen Manh Khai*

Faculty of Environmental Sciences, University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Dr. Truong Ngoc Minh, A/Prof. Nguyen Quang Trung

Center for Research and Technology Transfer, Vietnam Academy of Science and Technology

Msc. Pham Tien Duc

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering Sciences, KU Leuven, Belgium

ABSTRACT

The overmining and overusing of phosphorus are potential risks of depleting this nonrenewable resource in the near future as well as causing pollution in freshwater bodies and oceans. Meanwhile, agricultural wastes like rice husk and rice straw are mainly disposed by open burning, causing local air pollution. This research focused on reusing rice husk and rice straw to remove and recover phosphorus in form of phosphate from aqueous environment in orientation of circular economy. The results show that the phosphate removal efficiency of rice straw-based biochar was 93.53% and this number was 96.35% for rice husk-based biochar; the ratio phosphate recovery $0,74\text{gPO}_4^{3-}$ and $0,68\text{gPO}_4^{3-}$ for rice straw-based biochar and husk-based biochar, respectively.

Key word: *Biochar, agricultural waste, phosphate removal, circular economy.*