

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN NGỌC BÍCH

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ, CÁC TÍNH CHẤT
LÝ HÓA VÀ ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CỦA
VẬT LIỆU CARBON BIẾN TÍNH TỪ RƠM**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ VÔ CƠ

Mã số: 9 44 01 13

Hà Nội – 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS. TS. Nguyễn Đình Thành –
Viện Khoa học Vật liệu ứng dụng, Viện Hàn lâm KH&CN VN

Người hướng dẫn khoa học 2: TS. Phạm Cao Thanh Tùng –
Viện Công Nghệ Hóa Học, Viện Hàn lâm KH&CN VN

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi giờ', ngày tháng năm 20.....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Lúa là một trong những loại cây trồng lâu đời nhất, được trồng lần đầu tiên cách đây hàng nghìn năm. Ngày nay, lúa gạo được trồng ở hơn 100 quốc gia và được hơn một nửa dân số thế giới tiêu thụ làm lương thực chính. Sản lượng lúa trên toàn thế giới hàng năm đạt khoảng 700 triệu tấn gạo, trong đó 95 % gạo được sản xuất ở châu Á. Ở Việt Nam, sản lượng lúa trung bình hàng năm khoảng 40 triệu tấn. Rơm là một trong những phụ phẩm chủ yếu của ngành nông nghiệp trồng lúa. Nếu trung bình một tấn lúa cho ra 1 - 1,2 tấn rơm thì với sản lượng lúa hiện nay, ước tính lượng rơm thải ra có thể lên đến hơn 40 triệu tấn/năm, chiếm khoảng 62 % sinh khối phế thải nông nghiệp. Lượng rơm này thường được đốt bỏ ngay trên đồng ruộng gây ô nhiễm môi trường hoặc sử dụng làm nhiên liệu đốt, làm thức ăn trong chăn nuôi, trồng nấm,... với giá trị kinh tế thấp. Hơn nữa, quá trình đốt cháy sẽ giải phóng vào khí quyển các chất như CO₂, CO, CH₄, NO_x, SO₂, các hydrocarbon thơm... Những chất này gây ô nhiễm không khí và ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người. Trong khi thành phần rơm chứa khoảng 0,6 % N; 0,1 % P; 0,1 % S; 1,5% K; 5 % Si; 40 % C, là nguồn nguyên liệu giàu carbon, có tiềm năng thay thế nguyên liệu hoá thạch đang cạn kiệt dần. Do đó, gần đây nguồn phụ phẩm này được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu định hướng cho việc sản xuất nhiên liệu sinh học, làm vật liệu hấp phụ thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, dầu tràn và ion kim loại nặng và làm vật liệu điện cực cho pin hay siêu tụ.

Ngoài ra, vỏ trấu cũng là nguồn thải sinh khối dồi dào và giá thành thấp trong quá trình sản xuất lúa gạo. Hàng năm thế giới thải ra khoảng 140 triệu tấn trấu, còn ở Việt Nam ước tính trung bình phát sinh ra trên 8 triệu tấn. Chất đốt từ vỏ trấu được sử dụng rất nhiều trong sinh hoạt (nấu ăn, nấu thức ăn gia súc) và sản xuất (làm gạch, sấy lúa). Vỏ trấu sau khi cháy các thành phần hữu cơ sẽ chuyển hóa thành tro, trong đó silica có cấu trúc chủ yếu là vô định hình chiếm tỷ lệ phần trăm về khối lượng cao nhất khoảng 80 – 97 %. SiO_2 từ tro trấu có diện tích bề mặt riêng lớn và độ xốp cao, ổn định hóa học tốt và độ bền cao, do đó nó có tiềm năng to lớn như một chất hấp phụ để loại bỏ acid béo và sắc tố trong quá trình tinh chế dầu thực vật, kim loại nặng, thuốc trừ sâu, thuốc nhuộm, các chất ô nhiễm hữu cơ khác từ nước thải hoặc dùng làm vật liệu điện cực.

Trong những năm gần đây, các nhà khoa học trong và ngoài nước đã và đang nghiên cứu sử dụng nguồn carbon từ nguồn thải sinh khối nói chung và rơm nói riêng để chế tạo vật liệu carbon ứng dụng làm chất hấp phụ và vật liệu điện cực. Thêm nữa, việc chuyển đổi tro trấu thành SiO_2 ứng dụng làm vật liệu điện cực được cho là một hướng đi kinh tế và bền vững. Nhằm hòa nhập với xu hướng chung của thế giới về vấn đề tìm kiếm nguồn nguyên liệu mới có giá trị kinh tế cao, việc nghiên cứu chế tạo vật liệu từ nguồn thải rơm và tro trấu dồi dào góp phần quan trọng vào việc xây dựng một nền nông nghiệp bền vững, bảo vệ cân bằng sinh thái là vấn đề cấp thiết và có ý nghĩa thực tiễn. Tuy nhiên, đến nay chưa có nhiều công trình nghiên cứu chi tiết về chuyển hóa rơm và tro trấu thành vật liệu hấp phụ xử lý ô nhiễm môi trường nước và vật liệu điện cực

cho pin Li hay siêu tụ điện. Từ thực tế này, chúng tôi thực hiện đề tài luận án: Nghiên cứu điều chế, các tính chất lý hóa và định hướng ứng dụng của vật liệu carbon biến tính từ rơm. Mục tiêu của luận án là i) Nghiên cứu điều chế các vật liệu carbon từ nguồn thải rơm và tro trấu; ii) Nghiên cứu tính chất lý hóa của các vật liệu carbon thu được và iii) Nghiên cứu khả năng ứng dụng của các vật liệu carbon thu được làm chất hấp phụ và vật liệu điện cực.

Đề tài luận án này được thực hiện với mong muốn góp phần vào giải quyết hai vấn đề ở nước ta hiện nay là nguy cơ gây ô nhiễm môi trường của rơm và làm tăng giá trị sử dụng của các phụ phẩm rơm và tro trấu. Kết quả của luận án là cơ sở khoa học mở ra hướng sử dụng nguồn nguyên liệu rơm và tro trấu trong việc điều chế vật liệu carbon theo định hướng ứng dụng làm chất hấp phụ và vật liệu điện cực, từ đó mở rộng sang các nguồn thải sinh khối khác.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về vật liệu carbon có nguồn gốc sinh khối thực vật

1.1.1. Giới thiệu chung về vật liệu carbon từ sinh khối thực vật

Sinh khối thực vật lignocellulose là chất khô thực vật có thể được coi là vật liệu dồi dào nhất trên trái đất. Hiện tại, vật liệu lignocellulose là nguồn tài nguyên tái tạo duy nhất có chứa nguồn carbon có thể chuyển đổi thành các sản phẩm ở dạng rắn, lỏng và khí. Do cạn kiệt trữ lượng dầu thô và tăng tiêu thụ năng lượng toàn cầu, nhiều quốc gia đang dựa vào sinh khối dựa trên carbon như một nguồn thay thế cho sản xuất nhiên liệu và công

nghiệp hóa chất. Sinh khối lignocellulose có thể được phân loại thành (1) chất thải nông nghiệp phát sinh chủ yếu từ các hoạt động nông nghiệp và canh tác khác nhau, (2) cây năng lượng được trồng để sản xuất nhiên liệu sinh học hoặc điện, và (3) tàn dư lâm nghiệp từ các khu vực khai thác gỗ và hoạt động quản lý.

Hầu hết sinh khối lignocellulose bao gồm 35-55% cellulose, 20-40% hemicellulose và 10-25% lignin. Thành phần khác nhau tùy theo loại sinh khối, địa phương, điều kiện khí hậu và đất nơi nó phát triển. Sinh khối lignocellulose có cấu trúc bền vững ngăn chặn quá trình thủy phân và lên men sinh khối bằng dung môi và vi sinh vật, đây là một thách thức đối với việc sử dụng hiệu quả các thành phần có trong sinh khối. Do đó, giai đoạn tiền xử lý thường được yêu cầu để phá vỡ cấu trúc phức tạp của sinh khối và do đó tăng khả năng thu hồi các thành phần và đảm bảo tính khả thi về mặt kinh tế của quá trình chuyển đổi sinh học. Trong những năm qua, các phương pháp tiền xử lý khác nhau như tự thủy phân, thủy phân trong axit loãng, kiềm, muối vô cơ, nỏ hơi nước và chất lỏng ion đã được các nhà nghiên cứu xem xét kỹ lưỡng.

Tại Việt Nam, nguồn sinh khối tiềm năng đạt hơn 99 triệu tấn mỗi năm, trong đó Đồng bằng sông Cửu Long (ĐBSCL) chiếm 33,4 % tổng lượng đó. Vùng ĐBSCL có tiềm năng lớn để sử dụng năng lượng điện sinh khối từ phụ phẩm nông nghiệp như rơm rạ, vỏ trấu, bã mía, thân bắp và phân gia súc, vì chúng được sản xuất dồi dào ở khu vực này. Vì vậy, việc phát triển năng lượng tái tạo từ sinh khối phụ phẩm nông nghiệp ở Việt Nam và ĐBSCL có tiềm năng cao. Bên cạnh đó, còn rất nhiều công trình nghiên cứu tận dụng nguồn phụ phẩm

nông nghiệp dồi dào của Việt Nam như điều vật liệu hấp phụ xử lý môi trường nước ô nhiễm.

1.1.2. Các phương pháp điều chế vật liệu carbon từ sinh khối thực vật

1.1.2.1. Phương pháp vật lý

1.1.2.2. Phương pháp hóa học

1.1.2.3. Phương pháp carbon hoá thủy nhiệt (HTC)

1.2. Một số ứng dụng phổ biến của rơm và tro trấu

1.2.1. Ứng dụng phổ biến của rơm

1.2.1.1. Sử dụng trong nông nghiệp

1.2.1.2. Tái tạo năng lượng

1.2.1.3. Sản xuất giấy và bột giấy

1.2.1.4. Sản xuất chất hấp phụ để kiểm soát môi trường

1.2.2. Ứng dụng phổ biến của tro trấu

1.2.2.1. Sản xuất chất hấp phụ để kiểm soát môi trường

1.2.2.2. Vật liệu xây dựng

1.3. Giới thiệu về thuốc nhuộm xanh methylene và arsenic

1.3.1. Giới thiệu thuốc nhuộm xanh methylene

1.3.2. Giới thiệu chung về arsenic

1.3.2.1. Dạng tồn tại của arsenic trong tự nhiên

1.3.2.2. Độc tính của arsenic

1.3.2.3. Tình hình ô nhiễm arsenic Việt Nam

1.4. Cơ sở lý thuyết của quá trình hấp phụ thuốc nhuộm MB và anion kim loại As trên than sinh học

1.5. Tổng quan về nguồn điện hoá học

1.5.1. Giới thiệu các nguồn điện hoá học

1.5.2. Pin sạc Li-ion

1.5.3. Siêu tụ điện

1.5.4. Phân loại và xu hướng phát triển của siêu tụ điện

1.5.4.1. Tụ điện lớp kép điện hóa

1.5.4.2. Giả tụ điện

1.5.4.3. Tụ điện lai hóa

1.6. Tình hình nghiên cứu liên quan đến đề tài

1.6.1. Vật liệu than sinh học từ sinh khối được biến tính bởi các muối

1.6.2. Vật liệu than sinh học từ tính từ sinh khối ứng dụng làm chất hấp phụ

1.6.3. Than hoạt tính biến tính ứng dụng làm vật liệu điện cực

1.6.4. Silica trong nâng cao dung lượng điện hóa

1.7. Kết luận rút ra từ tổng quan

Từ những tổng hợp về tình hình nghiên cứu liên quan đến đề tài trên cho thấy việc nghiên cứu sử dụng nguồn carbon từ nguồn thải sinh khối nói chung và rom nói riêng để chế tạo vật liệu carbon ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý môi trường nước và vật liệu điện cực trong công nghệ tích trữ năng lượng đã thu được kết quả khả quan. Tuy nhiên, chưa tìm thấy công trình nào nghiên cứu điều chế, các tính chất lý hóa và khả năng ứng dụng của vật liệu carbon từ rom, đặc biệt là lignin từ rom, ứng dụng làm chất hấp phụ xử lý kim loại arsenic, thuốc nhuộm màu và vật liệu carbon biến tính N, Mn, Si (SiO_2 từ tro trấu) ứng dụng làm vật liệu điện cực một cách rõ ràng và hệ thống. Hơn nữa, theo hiểu biết của chúng tôi, đây là lần đầu tiên ở Việt Nam nghiên cứu tổng hợp vật liệu carbon từ rom bằng phương pháp thủy nhiệt và ứng dụng của dòng vật liệu này. Vì vậy, đề tài luận án này thực hiện các nội dung nghiên cứu như sau:

- Điều chế và khảo sát khả năng hấp phụ MB của than sinh học bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt từ rơm.

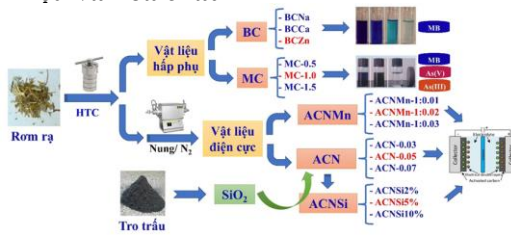
- Điều chế và khảo sát khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) của than sinh học từ tính bằng phương pháp carbon hóa thủy nhiệt từ dịch chiết lignin của rơm.

- Điều chế than hoạt tính được biến tính bởi N bằng phương pháp nhiệt phân dịch chiết lignin của rơm; điều chế SiO_2 xốp từ tro trấu bằng phương pháp hoà tan - kết tủa. Khảo sát tính chất điện hoá của than hoạt tính được biến tính bởi N, có và không có kết hợp SiO_2 .

- Điều chế và khảo sát tính chất điện hoá của than hoạt tính đồng biến tính N và Mn bằng phương pháp nhiệt phân dịch chiết lignin của rơm.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

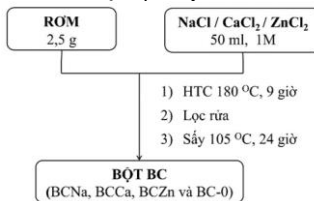
2.1. Nguyên liệu và hoá chất



Hình 2.1. Sơ đồ tóm tắt quy trình thực nghiệm

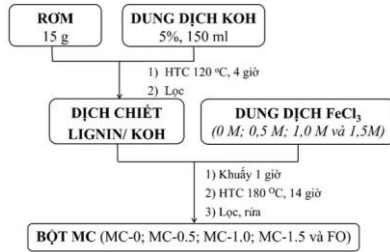
2.2. Điều chế vật liệu hấp phụ

2.2.1. Điều chế than sinh học (BC)



Hình 2.2. Quy trình điều chế than sinh học BC

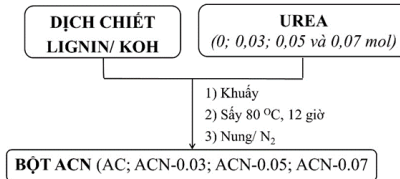
2.2.2. Điều chế than sinh học từ tính (MC)



Hình 2.3. Quy trình điều chế than sinh học từ tính MC

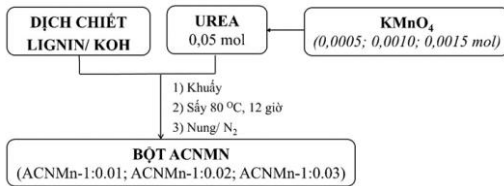
2.3. Điều chế vật liệu điện cực

2.3.1. Điều chế than hoạt tính biến tính N (ACN)



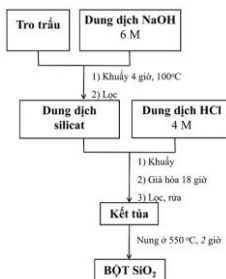
Hình 2.4. Quy trình điều chế than hoạt tính biến tính ACN

2.3.2. Điều chế than hoạt tính đồng thời biến tính N, Mn (ACNMn)



Hình 2.5. Quy trình điều chế than hoạt tính biến tính ACNMn

2.3.3. Điều chế vật liệu nano SiO₂



Hình 2.6. Quy trình điều chế SiO₂ từ tro trấu

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu BC

Chất bị hấp phụ MB được chọn để khảo sát sự hấp phụ của các mẫu vật liệu BC. Các thí nghiệm được tiến hành bằng cách khuấy trộn (500 vòng/phút) 0,1 g bột vật liệu và 100 mL dung dịch MB với nồng độ ban đầu mong muốn tại nhiệt độ phòng. Sau khoảng thời gian tiếp xúc đã được xác định, chất hấp phụ BC được tách ra bằng cách ly tâm trong 5 phút (3000 vòng/phút) và phần lỏng có thể pha loãng khi cần thiết để xác định nồng độ dung dịch MB còn lại tại thời điểm đó.

2.4.1. Khả năng hấp phụ dung dịch MB của các mẫu BC

Để so sánh khả năng hấp phụ của các mẫu sản phẩm BC, các điều kiện của quá trình hấp phụ được cố định như sau: Nồng độ MB 90 mg/L, thời gian hấp phụ là 90 phút.

2.4.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ của mẫu BCZn

2.4.3. Ảnh hưởng nhiệt độ hấp phụ của mẫu BCZn

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu MC

Ba chất ô nhiễm được chọn làm chất bị hấp phụ là MB, As(V) và As(III). Tất cả thí nghiệm được thực hiện bằng cách khuấy trộn (500 vòng/phút) 0,1 g bột vật liệu trong 100 mL lần lượt các dung dịch MB, As(V) và As(III) với thời gian, nồng độ, nhiệt độ và pH thích hợp. Giá trị pH ban đầu được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl hoặc NaOH để đạt giá trị mong muốn. Sau khoảng thời gian tiếp xúc đã được xác định, chất hấp phụ MC được tách ra bằng cách nam châm và phần lỏng có thể pha loãng khi cần thiết để xác định nồng độ dung dịch MB hoặc As(V) hoặc As(III) còn lại tại thời điểm đó.

2.5.1. Khả năng hấp phụ dung dịch MB của các mẫu MC

Để so sánh khả năng hấp phụ của các mẫu sản phẩm MC, các điều kiện của quá trình hấp phụ được cố định như sau: Nồng độ MB ban đầu là 100 mg/L (pH ~ 7), thời gian hấp phụ là 90 phút tại nhiệt độ phòng.

2.5.2. Khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) của mẫu MC-1.0

2.5.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ

2.5.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ và đẳng nhiệt hấp phụ

2.5.2.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch đầu

2.5.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nhiệt động học hấp phụ

2.5.3. Đánh giá khả năng tái sử dụng trên mẫu MC-1.0

2.6. Phân tích tính chất điện hoá của các vật liệu ACN, ACN/SiO₂ và ACNMn

2.6.1. Chế tạo màng điện cực

2.6.2. Quy trình lắp tụ điện

2.6.3. Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn

2.6.4. Phương pháp đo phóng xạ dòng cố định

2.6.5. Phương pháp tổng trở điện hoá

2.7. Phân tích tính chất đặc trưng của vật liệu

2.7.1. Nhiễu xạ tia X

2.7.2. Phổ tán sắc năng lượng tia X

2.7.3. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier

2.7.4. Phổ tán xạ Raman

2.7.5. Hiển vi điện tử quét

2.7.6. Hiển vi điện tử truyền qua

2.7.7. Đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ N₂

2.7.8. Xác định điểm điện tích không pHPZC

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1. Thành phần hoá học của nguyên liệu rơm và tro trấu

Kết quả phân tích thành phần nguyên liệu rơm cho thấy hàm lượng carbon trong mẫu rơm ban đầu là khá cao (49,16 %) và hàm lượng ba polyme chính là cellulose (36,83 %), hemicellulose (27,18 %), lignin (17,2 %). Đồng thời, thành phần nguyên liệu tro trấu trong mẫu tro ban đầu chủ yếu SiO₂ (85,40 %). Kết quả này khẳng định rằng thành phần các nguyên liệu nằm trong khoảng thường thấy của rơm và tro trấu đã được công bố, chứng tỏ đây là nguồn nguyên liệu phù hợp cho ứng dụng điều chế vật liệu carbon và silica.

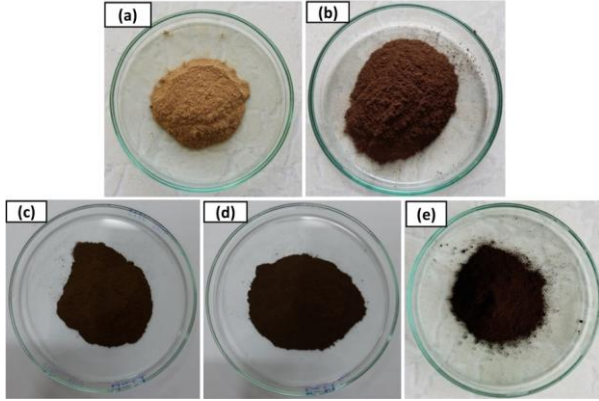
3.2. Kết quả quá trình điều chế BC

3.2.1. Ảnh hưởng của tác nhân muối biến tính đến tính chất của BC

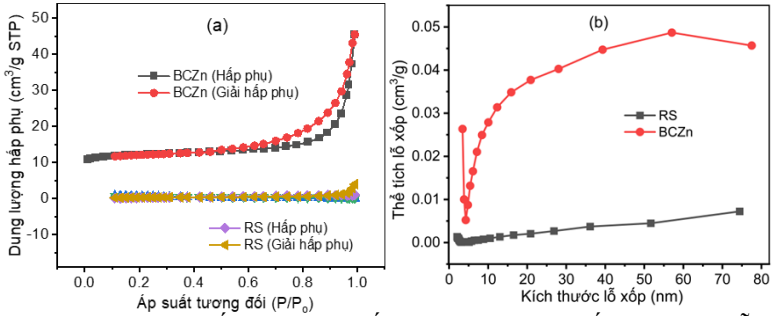
Kết quả chứng tỏ rằng việc thêm muối, đặc biệt là ZnCl₂ trong quá trình HTC đã hỗ trợ sự carbon hóa của rơm, trùng khớp với các công trình nghiên cứu trước đây khi thêm muối trong quá trình HTC glucose cũng như một số sinh khối khác như lõi bắp, gỗ thông,... Than sinh học biến tính ZnCl₂ có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn, là cơ sở để sử dụng làm vật liệu hấp phụ hiệu quả.

Bảng 3.3. Hiệu suất quá trình điều chế và hiệu suất hấp phụ của các mẫu BC

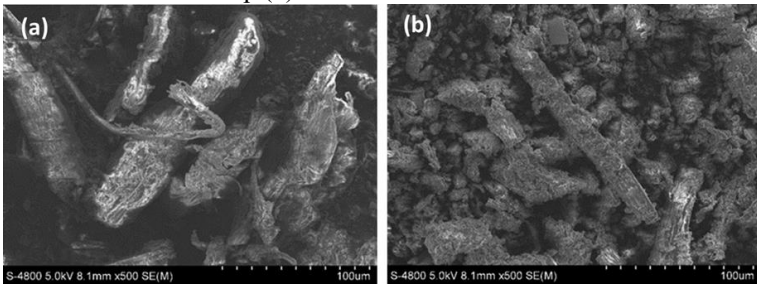
STT	Mẫu	Hiệu suất điều chế,%	Hiệu suất hấp phụ,%
1	RS	-	38,76
2	BC-0	66,1	62,58
3	BCNa	58,4	77,60
4	BCCa	55,8	84,27
5	BCZn	52,7	91,14



Hình 3.1. Ảnh của các mẫu (a) RS, (b) BC-0, (c) BCNa, (d) BCCa và (e) BCZn



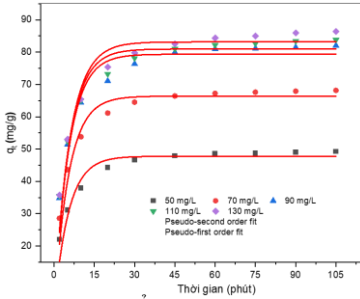
Hình 3.3. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của mẫu RS và BCZn



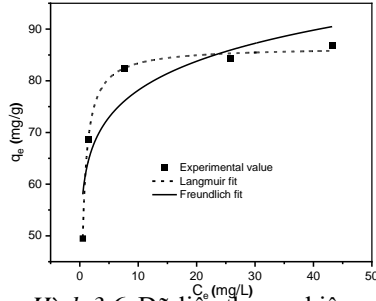
Hình 3.4. Ảnh SEM của mẫu RS (a) và BCZn (b)

3.2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ MB trên mẫu BCZn

3.2.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ



Hình 3.5. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở các nồng độ MB khác nhau của mẫu BCzn



Hình 3.6. Dữ liệu thực nghiệm và các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich

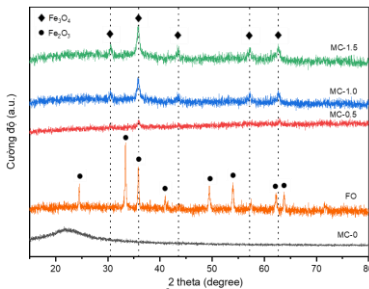
Động học của quá trình hấp phụ tuân theo mô hình biểu kiến bậc 2. Sự hấp phụ xảy ra nhanh chóng và gần như đạt cân bằng sau 30 phút.

3.2.2.2. Đẳng nhiệt hấp phụ

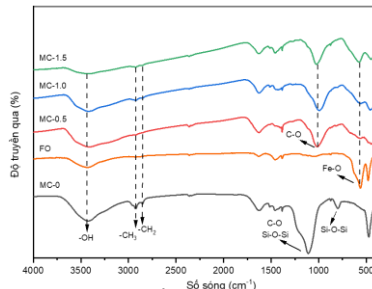
Đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 86,55 mg/g, có thể cạnh tranh với nhiều chất hấp phụ được báo cáo trước đây. Như vậy, từ nguồn thải rom đã điều chế vật liệu than sinh học bằng phương pháp đơn giản, chi phí thấp, khả năng hấp phụ tốt trong xử lý nước thải.

3.3. Kết quả quá trình điều chế MC

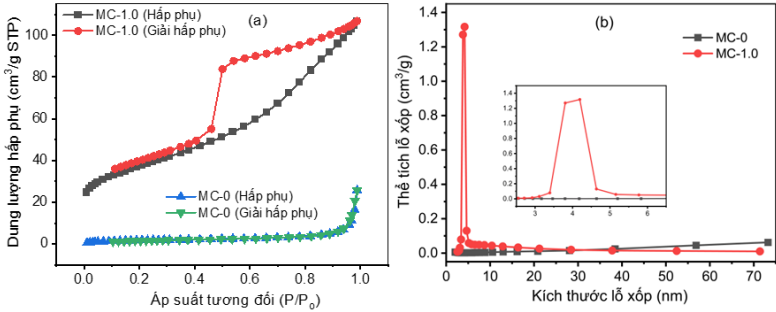
3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch $FeCl_3$ đến tính chất của MC



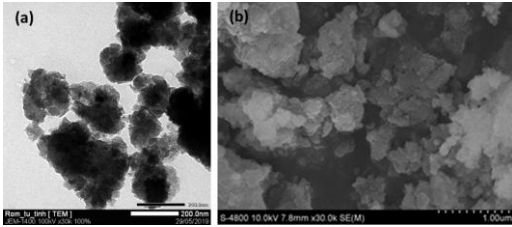
Hình 3.7. Giải đồ XRD của MC và FO



Hình 3.8. Phổ FTIR của MC và FO



Hình 3.11. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của mẫu MC-0 và MC-1.0

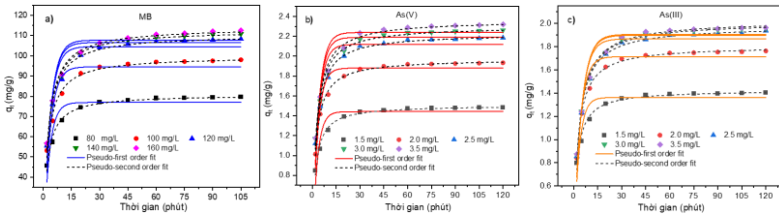


Hình 3.12. Ảnh TEM (a) và SEM (b) của mẫu MC-1.0

Với nồng độ 1 M $FeCl_3$, than sinh học từ tính có cấu trúc xốp, độ từ hóa cao, là tiền đề cho khả năng hấp phụ và tái sinh cao.

3.3.2. Đánh giá khả năng hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên mẫu MC-1.0

3.3.2.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và động học hấp phụ



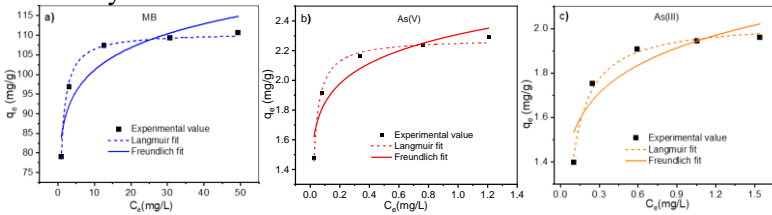
Hình 3.14. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến dung lượng hấp phụ ở các nồng độ khác nhau của mẫu MC-1.0

Động học của quá trình hấp phụ tuân theo mô hình biểu kiến bậc 2. Sự hấp phụ MB xảy ra nhanh chóng và gần như

đạt cân bằng sau 30 phút, trong khi đó đối As(V) và As(III) là khoảng 75 phút tiếp xúc.

3.3.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ và đẳng nhiệt hấp phụ

Đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ phù hợp với mô hình Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 110,64 mg/g (MB), 2,28 mg/g (As(V)) và 2,03 mg/g (As(V)), có thể cạnh tranh mạnh mẽ với nhiều vật liệu hấp phụ đã được công bố trước đây.



Hình 3.16. Dữ liệu thực nghiệm và các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo mô hình Langmuir và Freundlich trên MC-1.0

3.3.2.3. Ảnh hưởng của pH dung dịch MB, As(V) và As(III)

pH_{PZC} của MC-1.0 là khoảng 6,32. Ở pH 7, lực hút tĩnh điện xảy ra giữa các vị trí hoạt động âm trên MC-1.0 và ion cation MB ở mức pH cao hơn, tạo điều kiện cho quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi hơn. Trong khi đó, pH thuận lợi nhất ở cho sự hấp phụ As(V) là 7 và As(III) là 9 trên vật liệu MC-1.0. Với H_3AsO_4 (pK_{a1} , pK_{a2} và pK_{a3} tương ứng là 2,1; 6,7 và 11,2 và H_3AsO_3 (pK_{a1} , pK_{a2} và pK_{a3} lần lượt là 9,1, 12,1 và 13,4), khả năng hấp phụ As của vật liệu than sinh học từ tính phụ thuộc chủ yếu vào hai yếu tố tương tác tĩnh điện và sự tạo phức bề mặt.

3.3.2.4. Nhiệt động học hấp phụ

Các giá trị âm của ΔG° , chỉ ra rằng các quá trình hấp phụ MB, As(V) và As(III) trên MC-1.0 là tự phát và thuận lợi về

mặt nhiệt động lực. Sự hấp phụ này MB chủ yếu là vật lý, trong khi đó, sự hấp phụ As(V) và As(III) trên MC-1.0 là sự đồng thời của vật lý và một phần hóa học. Các giá trị dương của ΔS° chỉ ra ái lực của MC đối với MB và As tăng tính ngẫu nhiên ở giao diện rắn/lỏng trong quá trình hấp phụ.

Bảng 3.11. Các thông số nhiệt động của sự hấp phụ trên MC-1.0 ở các nhiệt độ khác nhau

Chất bị hấp phụ	Nhiệt độ (K)	ΔS° (J/mol K)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
MB	303	67,41	15,06	-5,38
	313			-6,01
	323			-6,73
As(V)	303	89,10	22,32	-4,70
	313			-5,51
	323			-6,49
As(III)	303	81,16	21,67	-2,95
	313			-3,68
	323			-4,57

3.3.2.5. Khả năng tái sinh

Sau năm chu kỳ, chỉ có sự giảm rất ít trong việc loại bỏ từ 107,32 xuống 98,73 mg/g đối với MB, từ 2,165 xuống 1,992 mg/g đối với As(V) và từ 1,907 xuống 1,755 mg/g đối với As(III). Tất cả đều có khả năng sử dụng trên 90 % sau năm chu kỳ, cho thấy rằng MC-1.0 khả năng tái sinh cao trong việc ứng dụng để xử lý MB, As(V) và As(III).

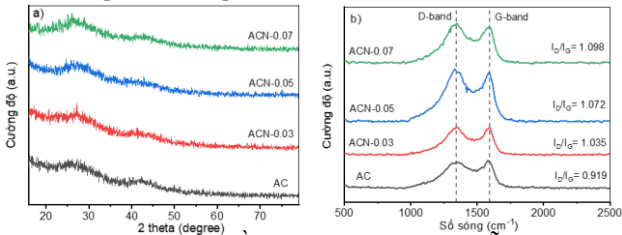
Như vậy, bằng phương pháp điều chế đơn giản và nguyên liệu rẻ tiền, có thể điều chế được than sinh học từ tính hấp phụ MB, As(III) và As(V) tốt, dễ thu hồi bằng từ trường ngoài, hứa hẹn một dòng vật liệu hiệu quả kinh tế cao trong xử lý môi trường nước ô nhiễm.

3.4. Kết quả quá trình điều chế SiO_2

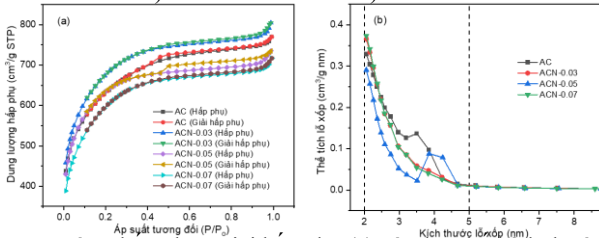
Diện tích bề mặt riêng BET của vật liệu SiO₂ thu được khá lớn (258,3 m²/g). Điều này phù hợp với các kết quả thu được từ SEM và TEM. Từ các ảnh SEM và TEM cho thấy các hạt SiO₂ có phân bố khá đồng đều, hơn nữa, ảnh TEM chỉ ra kích thước các hạt vi tinh thể khoảng 10 - 15 nm tạo nên cấu trúc xốp của vật liệu. Đây là đặc điểm quan trọng giúp cho vật liệu SiO₂ tách từ tro trấu có tính xốp cao ứng dụng trong điện cực điện hóa.

3.5. Kết quả quá trình điều chế than hoạt tính biến tính N

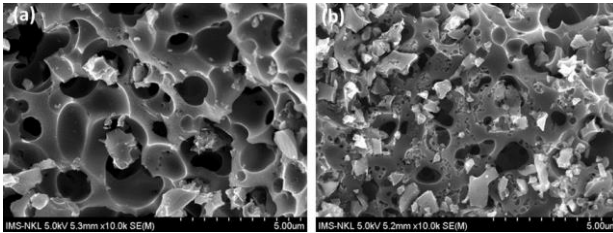
3.5.1. Ảnh hưởng của lượng urea đến tính chất của các mẫu ACN



Hình 3.25. a) Giảm đồ XRD và b) của các mẫu ACN



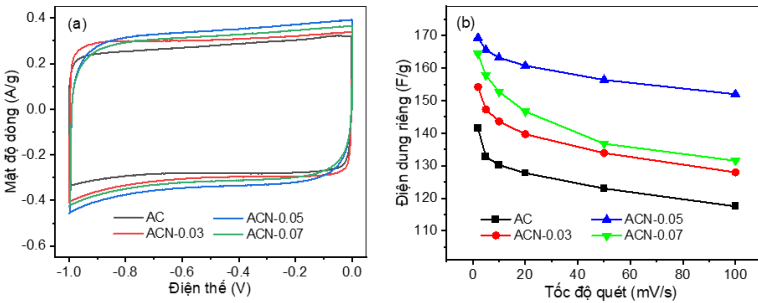
Hình 3.27. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu ACN



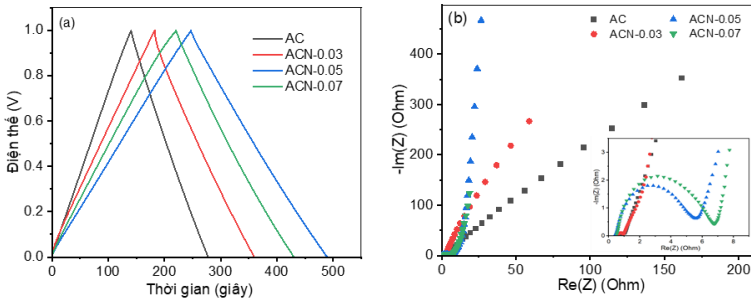
Hình 3.28. Ảnh SEM của mẫu AC (a) và ACN-0.05 (b)

Các mẫu ACN có cấu trúc carbon vô định hình với một số tinh thể graphite, mức độ tinh thể hóa của sản phẩm giảm dần khi tăng tỷ lệ pha tạp urea. Mẫu ACN-0.05 có nhiều đặc điểm thuận lợi về diện tích và kích thước lỗ xốp cho sự khuếch tán các ion trong việc sử dụng làm vật liệu điện cực.

3.5.2. Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACN



Hình 3.29. a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACN

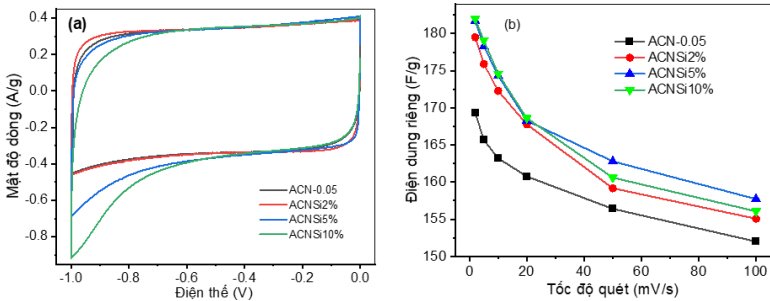


Hình 3.30. a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACN

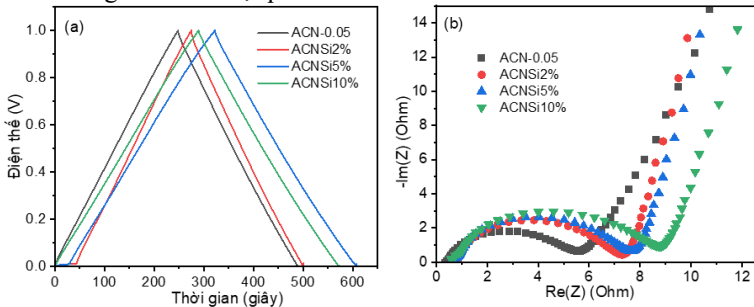
Kết quả khảo sát cho thấy các mẫu ACN có các đặc tính của EDLC và khả năng thuận nghịch điện hóa tốt. Khi tăng hàm lượng pha tạp N, điện dung riêng của các siêu tụ có xu hướng tăng, chứng tỏ các dị nguyên tử N trong cấu trúc đã cải thiện hiệu suất điện hóa của chúng bằng cách cải thiện độ khuếch tán

kết hợp với cơ chế giả tụ điện. Trong đó, mẫu ACN-0.05 có điện dung riêng cao nhất (169,3 F/g), độ ổn định, khả năng khuếch tán tốt và tổng trở tương đối thấp, thích hợp nhất cho việc ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ.

3.5.3. Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACN/SiO₂



Hình 3.33. a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACN/SiO₂

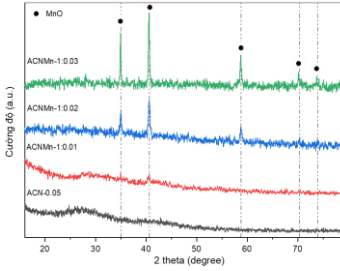


Hình 3.34. a) Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACNSi

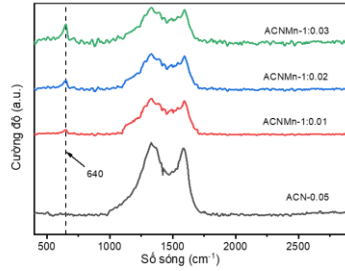
Việc bổ sung SiO₂ có thể tăng sự vận chuyển điện tích từ dung dịch điện ly đến bề mặt điện cực, nhưng đồng thời cũng tăng điện trở chuyển điện tích. Bằng phương pháp nghiền bi đơn giản, dễ kiểm soát hàm lượng SiO₂, vật liệu thu được có điện dung khá cao (~182 F/g), thời gian duy trì sạc xả dài, mang lại nhiều tiềm năng lớn trong ứng dụng làm vật liệu điện cực.

3.6. Kết quả quá trình điều chế ACNMn

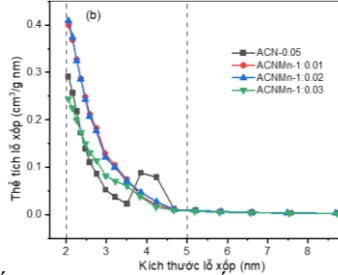
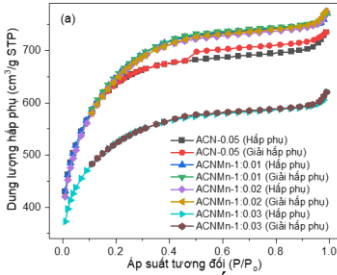
3.6.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ $KMnO_4$ đến tính chất các mẫu ACNMn



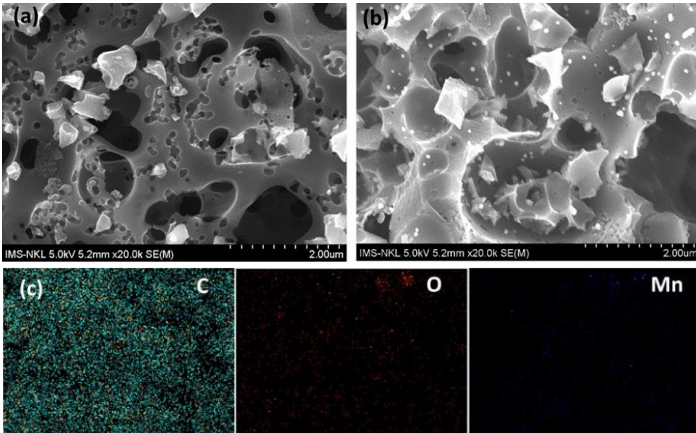
Hình 3.35. Giảm độ XRD của các mẫu ACNMn



Hình 3.36. Phổ Raman của các mẫu ACNMn



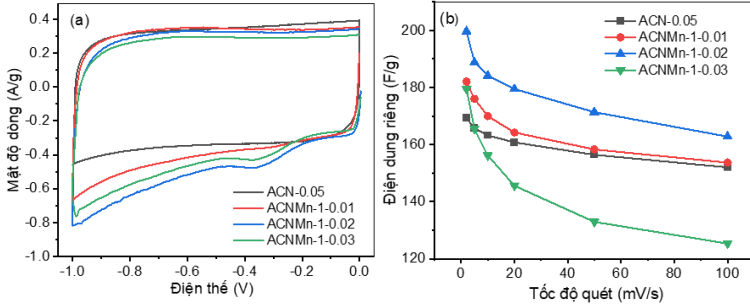
Hình 3.37. Đường hấp phụ - giải hấp phụ (a) và Phân bố kích thước lỗ xốp (b) của các mẫu ACNMn



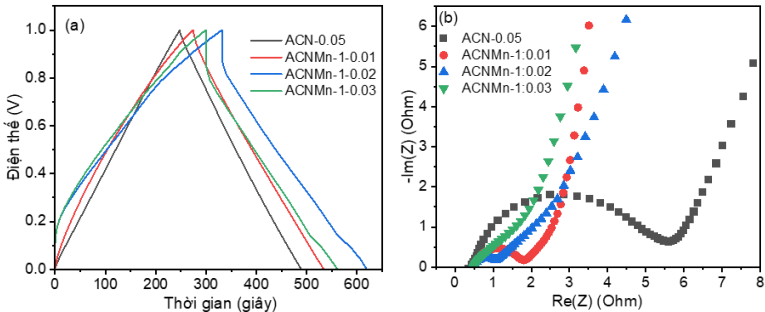
Hình 3.38. Ảnh SEM của mẫu (a) ACN-0.05, (b) ACNMn-1:0.02 và (c) Ảnh EDS mapping các nguyên tố C, O, Mn của mẫu ACNMn-1:0.02

Các hạt MnO phân tán đồng đều trên bề mặt sản phẩm. Mẫu ACNMn-1:0.02 có độ tinh thể hoá cao, diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp lớn cho thấy thuận lợi trong việc nâng cao hiệu suất điện hoá của sản phẩm.

3.6.2. Khảo sát tính chất điện hoá của các mẫu ACNMn



Hình 3.39. a) Đường cong CV ở tốc độ quét 5 m/s và b) Điện dung riêng ở các tốc độ quét khác nhau của các mẫu ACNMn



Hình 3.45. Đường cong GCD ở mật độ dòng 0,5 A/g và b) Phổ tổng trở EIS của các mẫu ACNMn

Trong các mẫu điện cực ACNMn, mẫu ACNMn-1:0.02 cho điện dung riêng cao nhất (gần 200 F/g) và thời gian duy trì sạc xả dài nhất, đồng thời có khả năng khuếch tán tốt và tổng trở tương đối thấp thể hiện hiệu suất điện hoá nổi bật.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Từ những kết quả đạt được của Luận án, có thể rút ra các kết luận như sau:

1. Đã điều chế thành công vật liệu than sinh học từ nguồn thải rom bằng phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn với sự có mặt của các muối khác nhau, trong đó muối $ZnCl_2$ là thích hợp nhất cho quá trình carbon hoá và sự hấp phụ chất màu MB. Dung lượng hấp phụ cực đại MB của sản phẩm đạt 86,55 mg/g.

2. Đã điều chế thành công vật liệu than sinh học từ tính từ rom bằng phương pháp thủy nhiệt hai giai đoạn với các nồng độ khác nhau của dung dịch $FeCl_3$. Vật liệu điều chế được có diện tích bề mặt riêng cao và độ từ hóa lớn. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt được là 110,64 mg/g MB, 2,28 mg/g As(V) và 2,03 mg/g As(III).

3. Đã tổng hợp thành công vật liệu SiO_2 bằng phương pháp hòa tan - kết tủa với nguồn nguyên liệu đầu là tro trấu. Vật liệu SiO_2 thu được có cấu trúc pha tinh thể, các hạt phân bố tương đối đồng đều (khoảng 10 - 15 nm) và diện tích bề mặt riêng lớn (258,3 m^2/g), thích hợp sử dụng trong vật liệu điện cực.

4. Đã điều chế thành công than hoạt tính biến tính N và Mn từ rom. Các sản phẩm có diện tích bề mặt riêng trên 2000 m^2/g . Các thử nghiệm đo tính chất điện hoá cho thấy khi biến tính bằng N, Mn và trộn với SiO_2 giá trị điện dung được cải thiện đáng kể, lần lượt đạt 169,3; 199,7 và 181,7 F/g ở tốc độ quét 2 mV/s. Điện dung vẫn được bảo toàn sau nhiều chu kỳ phóng nạp ở các thế quét và cường độ dòng thay đổi.

Kiến nghị

Qua những kết quả được công bố trong luận án, chúng tôi kiến nghị cần tiến hành một số nghiên cứu tiếp theo như sau:

1. Mở rộng các kết quả nghiên cứu của đề tài trên quy mô pilot, nhằm tiến tới triển khai ứng dụng vào thực tế.

2. Mở rộng phạm vi áp dụng các quy trình nghiên cứu theo hướng tận dụng nguồn carbon và silica từ các nguồn sinh khối thải khác như lõi bắp, vỏ cà phê, bã mía,... cũng như dịch thải đen giàu lignin và kiềm từ các nhà máy lọc sinh học và sản xuất giấy.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1. Đưa ra quy trình điều chế than sinh học biến tính bởi các muối khác nhau bằng phương pháp carbon hoá thủy nhiệt, là phương pháp xanh hạn chế sử dụng hóa chất, nhiệt độ và tận dụng phế thải nông nghiệp. Đây là công trình đầu tiên ở Việt Nam tổng hợp than sinh học có dung lượng hấp phụ cao từ rơm bằng phương pháp thủy nhiệt một giai đoạn.

2. Đưa ra quy trình điều chế vật liệu than sinh học từ tính bằng phương pháp carbon hoá thủy nhiệt hai giai đoạn. Đây là công trình đầu tiên công bố vật liệu than sinh học có từ tính và dung lượng hấp phụ cao từ dịch chiết lignin của rơm.

3. Đưa ra quy trình điều chế SiO_2 từ nguyên liệu tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa. Sản phẩm có cấu trúc tinh thể và phân bố kích thước hạt đồng đều, thích hợp để phối trộn với carbon hoạt tính sử dụng làm vật liệu điện cực.

4. Đưa ra quy trình điều chế than hoạt tính biến tính N và Mn từ dịch chiết lignin trong KOH bằng phương pháp nhiệt phân trong môi trường khí trơ, một phương pháp kinh tế và thân thiện với môi trường. Sản phẩm than hoạt tính có hiệu suất điện hoá cao vượt trội so với các dòng vật liệu có nguồn gốc sinh khối.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Ngoc Bich Nguyen, Thi Que Phuong Phan, Cao Thanh Tung Pham, Huu Nghi Nguyen, Sy Nguyen Pham, Quoc Khuong Anh Nguyen, Dinh Thanh Nguyen, *Performance of carbon-coated magnetic nanocomposite in methylene blue and arsenate treatment from aqueous solution*, Journal of the Serbian Chemical Society, 2023, 88(4), 423-435, <https://doi.org/10.2298/JSC220802080N> (ISI Q3).

2. Bich N. Nguyen, Nghi H. Nguyen, Phuong T.Q. Phan, Tung C.T. Pham, Thanh D. Nguyen, Nguyen S. Pham, Anh Q.K. Nguyen, *Hydrothermal conversion of black liquor to magnetic hydrochar and its potential for methylene blue removal*, 2022, Chemical Engineering Transactions, 96, 469-474, <https://doi.org/10.3303/CET2296079> (SCOPUS Q3).

3. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghi, Nguyễn Đình Thành, *Nghiên cứu xử lý Arsenic trong nước bằng vật liệu carbon từ tính tổng hợp từ nguồn thải rom rạ*, Tạp chí Khoa học Đại học Đồng Tháp, 2021, 11(2), 45-54.

4. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Đình Thành, *Tổng hợp vật liệu từ tính bằng phương pháp thủy nhiệt từ nguồn thải rom rạ ứng dụng xử lý thuốc nhuộm xanh methylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2019, 2(8), 114-119.

5. Ngoc Bich Nguyen, Thi Que Phuong Phan, Huu Thien Pham, Dinh Thanh Nguyen, *Magnetic nanoparticle catalyst Fe₃O₄@C-SO₃H for hydrolysis of cellulose into glucose*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2017, 6(3), 139-144.

6. Nguyễn Văn Hưng, Lê Thanh Tuyên, Nguyễn Ngọc Bích, *Điều chế các hạt nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa có mặt polyethylen glycol để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ Việt Nam, 2017, 6(3), 66-71.

7. Nguyen Ngoc Bich, Pham Cao Thanh Tung, Nguyen Dinh Thanh, *Effect of preparation conditions of biochar from rice straw by hydrothermal carbonization*, 2017, Journal of Science and Technology, 2017, 55(1B), 223-229.

8. Nguyễn Ngọc Bích, Nguyễn Hữu Nghi, Nguyễn Văn Hưng, *Điều chế vật liệu nano SiO₂ từ tro trấu bằng phương pháp hòa tan - kết tủa để hấp phụ xanh metylen*, Tạp chí Hóa học, 2016, 54(5e1,2), 83-87.