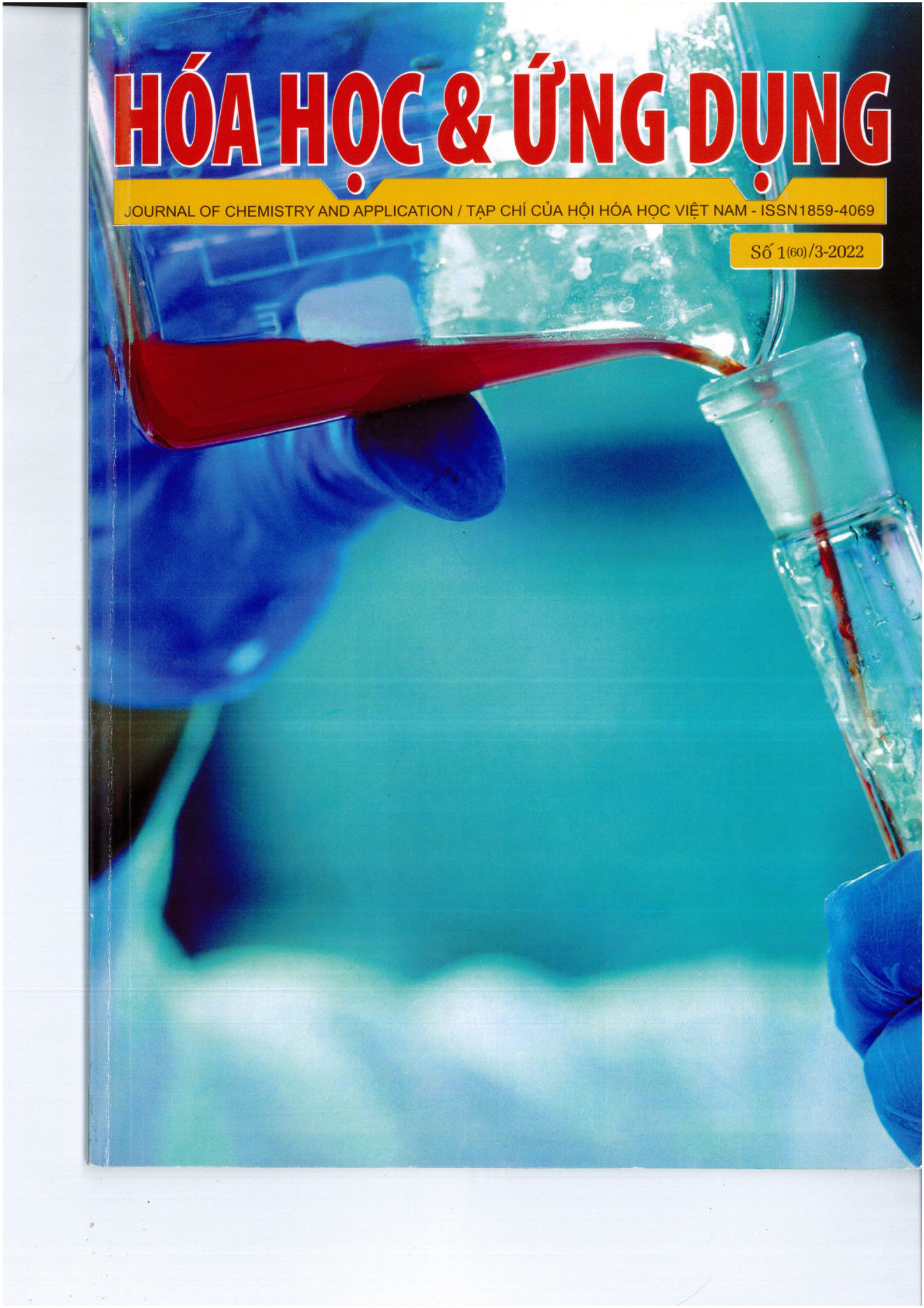


HÓA HỌC & ỨNG DỤNG

A person wearing a blue lab coat is pouring a red liquid from a beaker into a test tube. The background is a blurred laboratory setting.

JOURNAL OF CHEMISTRY AND APPLICATION / TẠP CHÍ CỦA HỘI HÓA HỌC VIỆT NAM - ISSN1859-4069

Số 1(60)/3-2022

HỘI ĐỒNG BIÊN TẬP

NGUYỄN CƯỜNG, NGUYỄN ĐỨC CHUY,
TRẦN THÀNH HUẾ, LÊ QUỐC KHÁNH,
CHÂU VĂN MINH, ĐẶNG VŨ MINH, TRẦN TRUNG NINH,
NGUYỄN ĐĂNG QUANG, HỒ VIỆT QUÝ,
CHU PHẠM NGỌC SƠN, TRẦN QUỐC SƠN, HỒ SĨ THOÀNG,
NGÔ THỊ THUẬN, QUÁCH ĐĂNG TRIỀU,
NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG

Tổng Biên tập:

PGS, TS, NGUYỄN NGUYỄN ĐĂNG QUANG

Phó Tổng Biên tập:

NGUYỄN HỮU ĐỨC

Thư ký tòa soạn:

LƯU THÚY HIỀN

Trình bày:

LÊ THANH HẢI

Tòa soạn:

164 đường Tự Liệt
xã Tam Hiệp, huyện Thanh Trì, Hà Nội
ĐT: (024) 62885957 - 0983 602 553
Email: tapchihoahocvaungdung@gmail.com
Tài khoản: 002704060000831
Ngân hàng Quốc tế-VIB, số 5, Lê Thánh Tông, Hà Nội.

Giấy phép xuất bản:

Số 319/GP-BTTTT
Bộ Thông tin và Truyền thông
cấp ngày 14/6/2016
In tại Công ty TNHH in ấn Đa Sắc
13 Ngọc Mạch - Xuân Phương
quận Nam Từ Liêm - Hà Nội

* Tạp chí xuất bản hàng quý,
phát hành vào các tháng 3, 6, 9 và 12.

Giá: 50.000 đồng

Trong số này:

01(60)/3-2022

- ✧ Nguyễn Đình Việt, Bùi Công Trình, Trần 1
Hoàng Mai, Ngô Quang Huy, Lưu Xuân Đĩnh
- ✧ Lê Ngọc Thuấn, Vũ Thị Mai 6
- ✧ Trần Ngọc Tuyên, Võ Châu Ngọc Anh, 10
Nguyễn Quốc Việt
- ✧ Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Trường 14
Giang, Trương Thị Hạnh
- ✧ Nguyễn Quang Hưng, Nghiêm Quang Tùng 17
- ✧ Trần Ngọc Tuyên, Nguyễn Đức Vũ Quyền, 21
Võ Châu Ngọc Anh, Đặng Thị Tú
- ✧ Ngô Văn Dũng, Nguyễn Thị Nhật Phương, 25
Nguyễn Văn Minh Nhật, Nguyễn Thị Diệu,
Nguyễn Hồng Linh, Hoàng Thu Uyên,
Hoàng Văn Đức
- ✧ Hoàng Xuân Thi, Hoàng Nhuận, Ngô Văn 29
Tuyến, Nguyễn Thị Mến, Hoàng Thị Tuyên
- ✧ Nguyễn Tuấn Dương, Nguyễn Mậu Vương, 36
Hoàng Anh, Nguyễn Xuân Thanh, Nguyễn
Trọng Đại
- ✧ Trần Thị Kim Ngân 41
- ✧ Nguyễn Thị Như, Phạm Tiến Dũng 45
- ✧ Phạm Thị Mai Hương, Nguyễn Thị Hương, 48
Nguyễn Ngọc Sơn
- ✧ Nguyễn Thị Thảo, Vũ Hồng Sơn, Nguyễn 54
Tiến Huy, Nguyễn Thị Lan Anh, Nguyễn
Thị Minh Tú
- ✧ Nguyễn Trọng Hiệp, Vũ Thị Minh Châu 57
- ✧ Quách Ngọc Tuyết Nga 62
- ✧ Nguyễn Thị Thanh Tú, Lữ Hoàng, Trương 68
Ngọc Trúc Vy
- ✧ Dương Ngọc Cơ 72
- ✧ Ngô Trà Mai, Trịnh Thị Thắm, Nguyễn Thị 77
Linh Giang

NGHIÊN CỨU TÁCH ACID HUMIC TỪ THAN BÙN

TRẦN NGỌC TUYỀN - Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế;
VÕ CHÂU NGỌC ANH - Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế;
NGUYỄN QUỐC VIỆT - Trường THPT Lương Thế Vinh, Quảng Ngãi

SUMMARY:

In the present work, the optimum conditions for the extraction of humic acids from brown coal were performed. The obtained humic acids were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and elemental analysis. It was found that the NaOH/brown coal ratio of 0.100 by weight, 0.25 MNaOH and the extraction time of 3 hours was favour for extracting humic acid with the yield of 90%.

I. MỞ ĐẦU

Acid humic (AHM) là thành phần chính của chất hữu cơ có trong than bùn (TB), chúng là hỗn hợp gồm nhiều acid hữu cơ tạp chức, có khối lượng phân tử lớn, không tan trong nước và dung dịch acid vô cơ, tan trong dung dịch kiềm[1, 2]. Cấu trúc chung của phân tử AHM gồm: phần nhân thường là các hợp chất thơm, dị vòng; cấu nối có thể là nguyên tử riêng biệt (-O-, -N-), nhóm các nguyên tử (-NH-, -CH₂-) hoặc các mạch carbon; nhóm chức chủ yếu là carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH), amin (-NH₂) và metoxyl (-OCH₃)[5]. Do vậy, AHM có nhiều ứng dụng trong thực tế. Khi kết hợp với phân đạm, lân, kali và các nguyên

tố vi lượng, AHM trở thành loại phân bón hữu cơ đặc biệt có khả năng trao đổi ion, làm tăng hiệu quả hấp thu các khoáng vô cơ của cây trồng, tăng độ tơi xốp, giúp cải tạo đất[4]. Ngoài ra, AHM còn được sử dụng để làm vật liệu hấp phụ ion kim loại nặng trong nước và nước thải[6], dùng để cải thiện độ dẻo và các tính chất cơ lý của phối liệu gốm sứ[7]. Do vậy, việc nghiên cứu tách AHM từ than bùn được các nhà khoa học quan tâm[8, 9]. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu xác định các điều kiện thích hợp để tách AHM từ TB đạt hiệu suất cao.

II. THỰC NGHIỆM

TB trong nghiên cứu này được lấy từ thôn An Thạnh, xã Bình Phú, huyện Bình Sơn, tỉnh Quảng Ngãi. Mẫu được lấy tại 3 vị trí khác nhau, ký hiệu lần lượt là BS1, BS2 và BS3. Mẫu sau khi phơi khô tự nhiên, được sấy ở 100°C đến khối lượng không đổi, nghiền mịn qua rây có kích thước lỗ 0.125mm.

AHM được tách khỏi TB dựa vào tính chất hòa tan của AHM và acid fulvic (AFV) trong môi trường kiềm và không tan trong môi trường axit của AHM. Hỗn hợp phối liệu được chuẩn bị từ TB và dung dịch NaOH có tỷ lệ khối lượng NaOH/TB và nồng độ NaOH xác định. Khuấy đều hỗn hợp phối liệu bằng máy khuấy đĩa, lọc thu lấy phần dung dịch, loại bỏ phần không tan. Acid hóa dung dịch lọc bằng dung dịch H₂SO₄ đến pH ≤ 2, lọc, rửa và sấy khô kết tủa AHM. Hiệu suất tách AHM từ TB được tính theo công thức:

$$H = \frac{m}{m_0} \times 100$$

Trong đó, m₀ là hàm lượng % (theo khối lượng) AHM trong TB, xác định theo TCVN 8561:2010; m là khối lượng AHM tách được từ 100g TB.

Thành phần hóa học của TB được xác định bằng phương pháp huỳnh quang tia X (XRF), trên thiết bị Advant'x AA 2173. Hàm lượng AHM, AFV trong TB được xác định dựa theo TCVN 8561:2010 [1]. Thành phần pha tinh thể của TB và AHM được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D5005 với bức xạ Cu-K_α (λ = 1,5406Å). Hình thái của AHM được quan sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị JMS-5300LV. Các nhóm chức đặc trưng của AHM được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại (FT-IR), mẫu được đo trên thiết bị IR Prestige-21. Thành phần nguyên tố C, H, O, N của AHM được xác định trên thiết bị Elemental Analyser EA3000.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

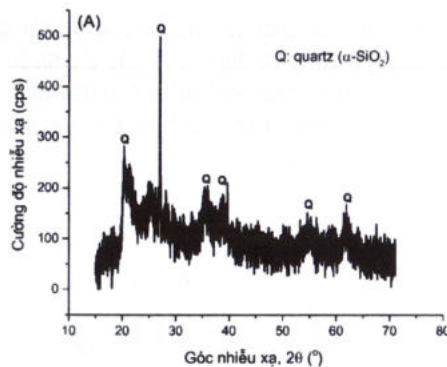
1. Các đặc trưng của TB Bình Sơn, Quảng Ngãi

Thành phần hóa học của TB được trình bày ở Bảng 1. Kết quả cho thấy: lượng mất khi nung (MKN) chiếm khoảng 25%, đây chủ yếu là hàm lượng chất hữu cơ có chứa trong TB và lượng nước cấu trúc của các khoáng có trong thành phần của tạp chất vô cơ và humin. Điều này cho thấy hàm lượng chất hữu cơ trong TB tương đối thấp. Thành phần hóa học của tạp chất chứa chủ yếu các oxit SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 với tổng hàm lượng lên tới 74%. Ngoài ra, trong thành phần của TB có chứa các nguyên tố vi lượng B, S, Ti, Ca, Mg, P.

Bảng 1: Thành phần hóa học của TB

STT	Chỉ tiêu	Thành phần (%)		
		BS1	BS2	BS3
1	MKN	26,25	25,64	24,66
2	SiO_2	34,32	35,14	34,82
3	Al_2O_3	17,88	16,38	17,24
4	Fe_2O_3	13,14	12,34	13,58
5	B_2O_3	2,73	1,24	2,64
6	SO_3	1,78	1,55	1,32
7	TiO_2	1,38	1,12	1,49
8	CaO	1,22	1,34	1,02
9	MgO	1,13	1,04	1,24
10	K_2O	0,16	0,24	0,20
11	Na_2O	0,11	0,12	0,14
12	P_2O_5	0,10	0,11	0,08

Hàm lượng AHM ($\%C_H$), AFV ($\%C_F$) được quy về hàm lượng carbon ($\% \text{ khối lượng}$) của chúng có trong TB, được trình bày ở Bảng 2.



Hình 1. Giải đồ XRD (A) và TG-DSC (B) của TB

2. Nghiên cứu tách AHM từ TB

2.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng NaOH/TB

Để xác định ảnh hưởng của tỷ lệ NaOH/TB đến hiệu suất tách AHM, các mẫu khảo sát được chuẩn bị có tỷ lệ khối

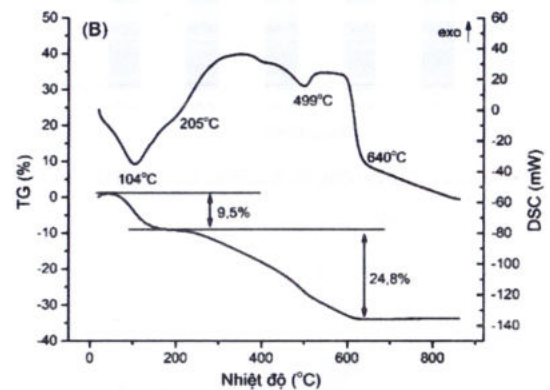
Bảng 2: Hàm lượng AHM, AFV trong TB

STT	Ký hiệu mẫu	C_H (%)	C_F (%)
1	BS1	16,85	0,48
2	BS2	16,40	0,64
3	BS3	16,22	0,56

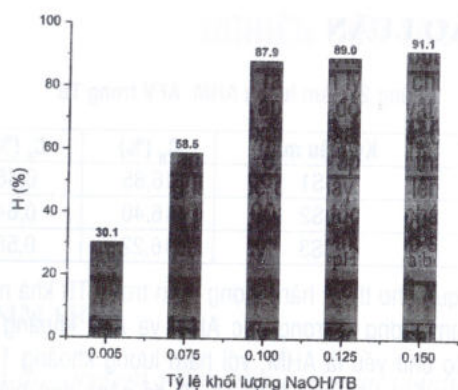
Kết quả cho thấy: hàm lượng mùn trong TB khá nghèo, tổng hàm lượng C trong các AHM và AFV khoảng 17%, trong đó chủ yếu là AHM, với hàm lượng khoảng 16,5%. Do vậy, cần phải tách AHM từ TB để nâng cao hiệu quả sử dụng.

Giải đồ XRD của TB (Hình 1A) xuất hiện các pic nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể quartz tại các góc $20,77^\circ$; $26,62^\circ$; $39,37^\circ$; $42,38^\circ$; $50,09^\circ$ với cường độ pic nhiễu xạ thấp, chứng tỏ SiO_2 trong TB tồn tại ở dạng tinh thể có mức độ tinh thể hóa thấp.

Hình 1B trình bày kết quả phân tích nhiệt TG-DSC của TB, kết quả cho thấy: khi nhiệt độ đạt 104°C , trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất, độ giảm khối lượng tương ứng trên đường TG ở nhiệt độ này là 9,5%; đây là hiệu ứng mất nước vật lý hấp phụ trong các khoang rỗng của TB. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng tỏa nhiệt kéo dài từ 205°C đến 640°C , độ giảm khối lượng tương ứng trên đường TG trong giai đoạn này là 24,8%; đây là quá trình đốt cháy thành phần hữu cơ trong TB[7]; độ giảm khối lượng của trong giai đoạn này phù hợp với kết quả xác định MKN của TB. Ngoài ra, ở 499°C trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt nhỏ, đây có thể là hiệu ứng mất H_2O cấu trúc của các khoáng silicate có trong tạp chất của TB[7].



lượng của NaOH/TB tăng dần từ 0,050 đến 0,150, nồng độ NaOH đều bằng 0,25M, thời gian phản ứng 3 giờ; kết quả được trình bày ở Hình 2.

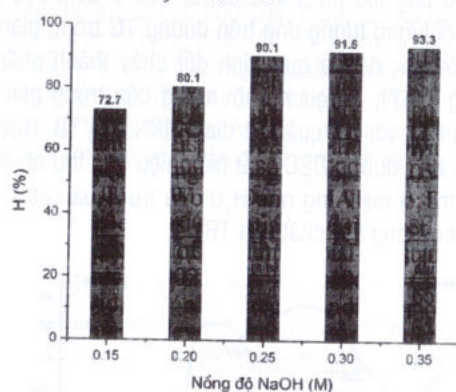


Hình 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ khối lượng NaOH/TB đến hiệu suất tách AHM

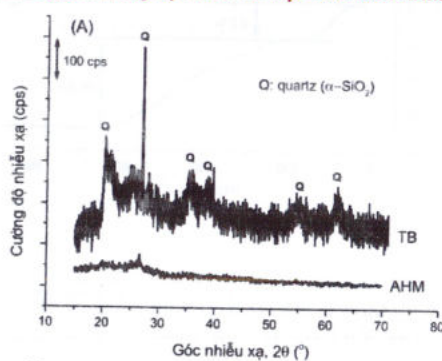
Từ kết quả thu được, có thể nhận thấy: khi tăng tỷ lệ mol NaOH/TB từ 0,005 đến 0,100, hiệu suất tách AHM tăng nhanh từ 30,1% lên 87,9%. Khi tiếp tục tăng tỷ lệ mol NaOH/TB từ 0,100 đến 0,150, hiệu suất tách thay đổi không nhiều. Do vậy, tỷ lệ khối lượng NaOH/TB thích hợp là 0,100.

2.2. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH

Để xác định ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất tách AHM, các mẫu khảo sát được chuẩn bị có tỷ lệ khối lượng của NaOH/TB đều bằng 0,100, nồng độ NaOH tăng dần từ 0,15M đến 0,35M, thời gian phản ứng 3 giờ; kết quả được trình bày ở Hình 3.



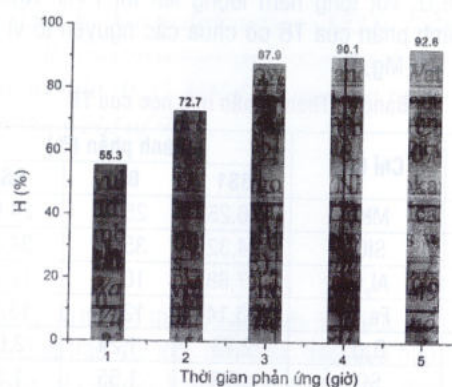
Hình 3. Mối quan hệ giữa nồng độ NaOH và hiệu suất tách AHM



Từ kết quả thu được, có thể nhận thấy: khi tăng nồng độ NaOH từ 0,15M đến 0,25M, hiệu suất tách AHM tăng 72,7% lên 90,1%. Khi tiếp tục tăng nồng độ NaOH từ 0,25M đến 0,35M, hiệu suất tách AHM thay đổi không nhiều. Do vậy, chúng tôi chọn nồng độ NaOH thích hợp là 0,25M.

2.3. Ảnh hưởng của thời gian

Để xác định ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến hiệu suất tách AHM, các mẫu khảo sát được chuẩn bị có tỷ lệ khối lượng của NaOH/TB đều bằng 0,100, nồng độ NaOH bằng 0,25M, thời gian phản ứng thay đổi từ 1 giờ đến 5 giờ; kết quả được trình bày ở Hình 4.

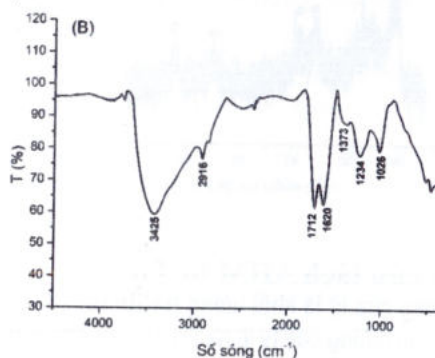


Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất tách AHM

Từ kết quả, có thể nhận thấy: khi tăng thời gian phản ứng từ 1 đến 3 giờ, hiệu suất tách AHM tăng 55,3% lên 87,9%. Khi tiếp tục tăng thời gian phản ứng từ 3 giờ đến 5 giờ, hiệu suất tách thay đổi không nhiều. Như vậy, thời gian phản ứng thích hợp là 3 giờ.

3. Các đặc trưng của AHM

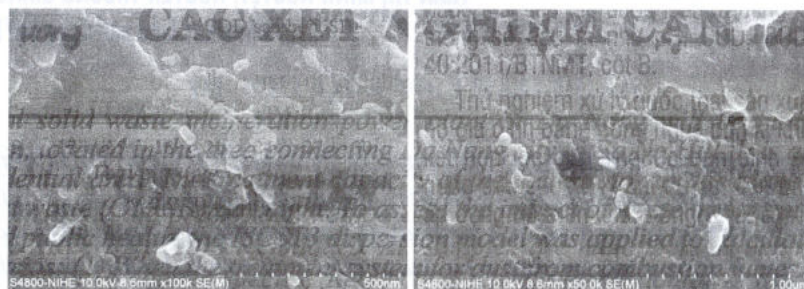
Hình 5A trình bày giản đồ XRD của AHM, kết quả cho thấy sản phẩm ở dạng vô định hình, các pic nhiễu xạ đặc trưng của quartz trong nguyên liệu TB ban đầu đã biến mất. Chứng tỏ các khoáng vô cơ trong TB đã bị loại bỏ trong quá trình tách AHM.



Hình 5. Giản đồ XRD (A) và FTIR (B) của AHM

Phổ hồng ngoại FTIR của AHM được trình bày ở hình 5B, kết quả cho thấy: pic tại 3.425cm^{-1} với cường độ mạnh, đặc trưng cho dao động của nhóm -OH trong nước hấp phụ; pic tại 2.916cm^{-1} ứng với dao động của các nhóm CH_3 và CH_2 ; pic tại 1.712cm^{-1} ứng với dao động của nhóm $\text{C}=\text{O}$ trong COOH; pic tại 1.620cm^{-1} với cường độ

mạnh, tương ứng với dao động của liên kết đôi liên hợp $\text{C}=\text{C}$ trong hydrocarbon thơm, hoặc dao động của nhóm NH; pic tại 1.373cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của nhóm OH trong ancol hoặc phenol; pic tại 1.234cm^{-1} và 1.026cm^{-1} ứng với dao động co giãn của nhóm $\text{C}=\text{O}$ và dao động biến dạng của nhóm OH [3, 7].



Hình 6. Hình ảnh SEM của AHM

Hình thái và kích thước hạt của AHM được quan sát bằng SEM. Kết quả thu được (Hình 6) cho thấy: sản phẩm có cấp hạt khá đồng đều, kích thước hạt dao động trong khoảng từ 50-100nm, biên giới hạt tương đối rõ ràng, chúng liên kết với nhau tạo thành mảng lớn.

Bảng 3: Thành phần nguyên tố của AHM

Thành phần (%) theo khối lượng				Tỷ lệ C/H
C	H	O	N	
58,1	5,3	32,1	4,5	10,96

Thành phần nguyên tố C, H, O, N của AHM được trình bày ở Bảng 3. Kết quả thu được cho thấy: hàm lượng C, H, O, N trong AHM lần lượt là 58,1%, 5,3%, 32,1% và 4,5%, tỷ lệ C/H bằng 10,96.

IV. KẾT LUẬN

TB Bình Sơn, Quảng Ngãi có hàm lượng mùn tương đối thấp, tổng hàm lượng C của các AHM và AFV chiếm khoảng 17% khối lượng TB, trong đó hàm lượng C của AHM chiếm khoảng 16,5%, tạp chất vô cơ chủ yếu là SiO_2 , Al_2O_3 và Fe_2O_3 .

Điều kiện thích hợp để tách AHM từ TB: hỗn hợp phối liệu tỷ lệ khối lượng NaOH/TB bằng 0,100, nồng độ NaOH bằng 0,25 mol/l, thời gian phản ứng 3 giờ. Hiệu suất tách AHM đạt khoảng 90%. Sản phẩm AHM có màu đen, mịn, thành phần pha chủ yếu là vô định hình, hàm lượng nguyên tố C, H, O và N lần lượt là 58,1%, 5,3%, 32,0% và 4,5%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 8561:2010 về phân bón - Phương pháp xác định acid humic và acid fulvic.
2. Janeba-Bartoszewicz E., Romek D., Selech J., Marcinkowski J. (2018). *The selection of optimal conditions for the process of obtaining humic acid from brown coal*. Energy and Fuels. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910802020>.
3. Reddy S.B., Nagaraja M.S., Kadalli G.G., Champa B.V. (2018). *Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of soil humic and fulvic acids extracted from paddy land use system*. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences, 7(5), p. 834-837.
4. Saito B., Seckler M.M. (2014). *Alkaline extraction of humic substances from peat applied to organic-mineral fertilizer production*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 31 (3), p. 675-682.
5. Schulten H.R., Schnitzer M. (1993). *A State of the art structural concept for humic substances*. Naturwissenschaften, 80, p. 29-30.
6. Sounthararajah D., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S. (2015). *Effects of humic acid and suspended solids on the removal of heavy metals from water by adsorption onto granular activated carbon*. International Journal of Environmental Research and Public Health, 12(9), p. 10475-10489.
7. Souza F., Braganca S.R. (2017). *Extraction and characterization of humic acid from coal for the application as dispersant of ceramic powders*. Journal of Materials Research and Technology. doi: 10.1016/j.jmrt.2017.08.008.
8. Tikhova V.D., Shakirov M.M., Fadeeva, V.P., Dergacheva M.I., Kallas E.V., Orlova L.A. (2001). *Elemental content and functional group analysis of humic acids in fossilized soils of different ages*. Russian Journal of Applied Chemistry, 74(8), p. 1380-1384.
9. Zara M., Ahmad Z., Akhtar J., Shahzad K., Sheikh N., Munir S. (2017). *Extraction and characterization of humic acid from Pakistani lignite coals*. Energy Sources. <http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2017.1307886>. ❖

Phản biện: GS, TS ĐÌNH QUANG KHIẾU