

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Đoàn Thị Thu Hoài

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Thị Kim Dung

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

**TẬN DỤNG PHẾ LIỆU XỈ THAN VÀO VIỆC TÁCH
LOẠI PHỐT PHÁT VÀ AMONI TRONG NUỚC THẢI**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

Sinh viên : Đoàn Thị Thu Hoài

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Thị Kim Dung

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Đoàn Thị Thu Hoài

Mã SV: 121051

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Tận dụng phế liệu xỉ than vào việc tách loại phốt phát và
amoni trong nước thải”

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).
 - Khảo sát ảnh hưởng của pH, thời gian, tốc độ dòng chảy và nồng độ dầu NH_4^+ đến sự hấp phụ NH_4^+ của xỉ than
 - Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của xỉ than đối với NH_4^+
 - Khảo sát ảnh hưởng của pH, thời gian, tốc độ dòng chảy và nồng độ PO_4^{3-} đến sự hấp phụ PO_4^{3-} của xỉ than
 - Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của xỉ than đối với PO_4^{3-}
2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán:
 - Các số liệu phân tích PO_4^{3-} , NH_4^+
 - Mô hình thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng.
3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp:

Trung tâm quan trắc môi trường của Sở Tài Nguyên Môi Trường Hải Phòng.

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên: Nguyễn Thị Kim Dung

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Khoa Môi trường – Trường ĐHDL Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: “ Khảo sát các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ amoni và phốt phát của xỉ than “

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

.....
.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 2 tháng 4 năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 10 tháng 7 năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Đoàn Thị Thu Hoài

TS. Nguyễn Thị Kim Dung

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2012

Hiệu trưởng

GS.TS.NGƯT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

- #### **1. Tình thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:**

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

- ### 3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):

.....

Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2012

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

T.S. Nguyễn Thị Kim Dung

**PHIẾU NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA NGƯỜI CHẤM PHẢN
BIỆN**

- Đánh giá chất lượng đề tài tốt nghiệp về các mặt thu thập và phân tích số liệu ban đầu, cơ sở lý luận chọn phương án tối ưu, cách tính toán chất lượng thuyết minh và bản vẽ, giá trị lý luận và thực tiễn đề tài.

.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....
.....

- Cho điểm của cán bộ phản biện (ghi cả số và chữ).

.....
.....
.....
.....
.....

Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2012

Cán bộ phản biện

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, em xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến cô giáo_T.S. Nguyễn Thị Kim Dung, người đã trực tiếp hướng dẫn em trong quá trình hoàn thành bản khóa luận này.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn tới nhà trường và các thầy cô giáo trong Bộ môn Môi trường đã tận tình chỉ bảo, dạy dỗ em trong suốt 4 năm học vừa qua.

Cuối cùng em xin chân thành cảm ơn gia đình bạn bè đã nhiệt tình giúp đỡ, động viên và khích lệ em vượt qua mọi khó khăn trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Do hạn chế về thời gian, điều kiện cũng như trình độ hiểu biết nên đề tài nghiên cứu này chắc chắn tránh khỏi thiếu sót. Em rất mong nhận được sự chỉ bảo, đóng góp của các thầy, các cô để bản báo cáo được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Sinh viên

Đoàn Thị Thu Hoài

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN.....	2
1.1. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ	2
1.1.1. Khái niệm về hấp phụ	2
1.1.2. Động học của quá trình hấp phụ:	4
1.1.3. Các mô hình hấp phụ cơ bản	5
1.1.3.1. Các mô hình động học.....	5
1.1.3.2. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.....	6
1.1.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ	9
1.1.5. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải.....	10
1.2. Giới thiệu chung về xỉ than.....	11
1.2.1. Thành phần hóa học của than	11
1.2.2. Thành phần hóa học của xỉ than	13
1.2.3. Hiện trạng xử lý tro xỉ than ở Việt Nam	14
1.3. Tình trạng ô nhiễm nước tại Việt Nam	15
1.4. Đặc tính của phốtphát và amoni trong môi trường nước.....	17
1.4.1. Đặc tính của phốtphát trong môi trường nước.....	17
1.4.2. Đặc tính của amoni trong môi trường nước	18
1.5. Tác động của phốtphát và amoni đến môi trường và con người	19
1.5.1. Tác động của phốtphát đến môi trường và con người.....	19
1.5.2. Tác động của amoni đến môi trường và con người	20
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	21
2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận văn.....	21
2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu	21
2.1.2. Nội dung nghiên cứu.....	21
2.2. Phương pháp nghiên cứu	21
2.3. Phương pháp phân tích xác định amoni và phốtphát.....	21
2.3.1. Phương pháp xác định NH_4^+	21
2.3.1.1. Nguyên tắc xác định NH_4^+	21

2.3.1.2. Dụng cụ và hóa chất phân tích amoni.....	22
2.3.1.3. Xây dựng đường chuẩn amoni	23
2.3.1.4. Xác định mẫu thực amoni	24
2.3.2. Phương pháp xác định phốt phát	25
2.3.2.1. Nguyên tắc xác định phốtphát.....	25
2.3.2.2. Dụng cụ và hóa chất phân tích phốt phát	25
2.3.2.3. Xây dựng đường chuẩn PO_4^{3-}	26
2.3.2.4. Xác định mẫu thực phốtphát	27
2.4. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ	27
2.5. So sánh khả năng hấp phụ amoni và phốtphát của xỉ than và than cháy dở.....	28
2.6. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ amoni và phốt phát của vật liệu.....	28
2.6.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ NH_4^+	28
2.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ PO_4^{3-}	28
2.7. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu.....	29
2.7.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ NH_4^+	29
2.7.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ PO_4^{3-}	29
2.8. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ và PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	29
2.8.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	29
2.8.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	30
2.9. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	30
2.9.1. Xây dựng hệ thống nghiên cứu.....	30
2.9.2. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu	31
2.9.3. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu	31

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	32
3.1. So sánh khả năng hấp phụ amoni và phốt phát của than cháy dở và xỉ than.....	32
3.2.Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH.....	32
3.2.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ amoni của vật liệu hấp phụ.....	32
3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu	34
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của vật liệu hấp phụ xỉ than	35
3.3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến đến quá trình hấp phụ NH_4^+ của vật liệu.....	35
3.3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu.....	36
3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ amoni và phốt phát đến khả năng hấp phụ của vật liệu	38
3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	38
3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	41
3.5. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng đến sự hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của vật liệu.....	43
3.5.1.Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến sự hấp phụ NH_4^+	43
3.5.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến sự hấp phụ PO_4^{3-} ...	45
KẾT LUẬN.....	48
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	50

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Thành phần hóa học của xỉ than và than cháy dở.....	13
Bảng 2.1. Bảng thể tích các dung dịch sử dụng xây dựng đường chuẩn NH_4^+ ..	23
Bảng 2.2. Bảng kết quả xác định đường chuẩn NH_4^+	24
Bảng 2.3. Bảng kết quả xác định đường chuẩn PO_4^{3-}	26
Bảng 3.1. Kết quả so sánh khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của xỉ than và than cháy dở	32
Bảng 3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu.....	33
Bảng 3.3. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu.....	34
Bảng 3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ amoni	35
Bảng 3.5. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đối với PO_4^{3-}	37
Bảng 3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	39
Bảng 3.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ phốt phát đến khả năng hấp phụ của vật liệu	41
Bảng 3.8. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến quá trình hấp phụ NH_4^+ của vật liệu	44
Bảng 3.9. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến quá trình hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu	46

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	8
Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q và C_f	8
Hình 2.1. Đồ thị biểu diễn đường chuẩn amoni	24
Hình 2.2. Đồ thị biểu diễn đường chuẩn PO_4^{3-}	26
Hình 2.3. Mô hình thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến quá trình hấp phụ amoni và phốt phát.....	30
Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu.....	33
Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu	34
Hình 3.3. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu phụ thuộc vào thời gian.....	36
Hình 3.4. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu phụ thuộc vào thời gian.....	38
Hình 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ amoni đến khả năng hấp phụ của vật liệu	40
Hình 3.6. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f	40
Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ phốt phát đến khả năng hấp phụ của vật liệu	42
Hình 3.8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f	42
Hình 3.9. Hình biểu diễn kết quả ảnh hưởng của tốc độ dòng đến sự hấp phụ NH_4^+ của vật liệu.....	45
Hình 3.10. Hình biểu diễn kết quả ảnh hưởng của tốc độ dòng đến sự hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu.....	47

MỞ ĐẦU

Quá trình đô thị hóa tại Việt Nam đang diễn ra rất nhanh. Các đô thị ngày càng phát triển, nhưng cơ sở hạ tầng lại không cân xứng, đặc biệt là hệ thống xử lý ô nhiễm môi trường hoạt động chưa tốt ở Việt Nam

Quá trình công nghiệp hóa và hiện đại hóa khiến luồng di cư đổ về các đô thị. Song việc thu gom, xử lý rác thải và nước thải sinh hoạt lại không được xử lý triệt để. Với tình trạng này, Việt Nam trong vòng 10-15 năm nữa sẽ còn phải hứng chịu các tác động nặng nề do nước thải và chất thải không được xử lý. Đó là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm nguồn nước và là vấn đề nghiêm trọng mà Việt Nam đang đối mặt

Các thành phần ô nhiễm chính trong nước thải là BOD_5 , COD, Nitơ và Phốt pho, kim loại nặng... Trong đó, hàm lượng N và P thường rất lớn, nếu không được loại bỏ thì sẽ làm cho nguồn tiếp nhận nước thải bị phú dưỡng, tạo điều kiện cho các loài thực vật thủy sinh phát triển mạnh rồi chết đi, thối rữa, làm cho nguồn nước trở nên ô nhiễm

Hiện nay có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm loại bỏ những tác nhân gây ô nhiễm trong môi trường nước, mỗi phương pháp có những ưu nhược điểm riêng, trong đó phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả khả thi. Một trong những vật liệu được sử dụng để hấp phụ các chất ô nhiễm trong môi trường nước đang được các nhà khoa học quan tâm, đó là xỉ than. Việt nam mỗi năm thải ra hàng nghìn tấn xỉ than như một loại rác thải công nghiệp, gây ô nhiễm môi trường, nhưng việc tận dụng chúng làm vật liệu hấp phụ xử lý nước thải còn ít được quan tâm.

Xuất phát từ những thực tiễn đó, em xin chọn đề tài: “*Tận dụng phế liệu xỉ than vào việc tách loại phốt phat và amoni trong nước thải*”

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ [1,2]

Hiện nay có rất nhiều phương pháp khắc phục và xử lý ô nhiễm trong môi trường nước được sử dụng như các phương pháp hóa lý (đóng tụ và keo tụ, tuyển nổi, hấp phụ, trao đổi ion, các quá trình tách màng và các phương pháp điện hóa...), các phương pháp hóa học (phương pháp trung hòa, phương pháp oxy hóa – khử...), phương pháp sinh học (phương pháp hiếu khí...). Hấp phụ là phương pháp đã và đang được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải, loại bỏ các chất hữu cơ hòa tan, các kim loại nặng... Những chất này thường có mặt trong nước thải nhưng rất khó phân hủy bằng phương pháp sinh học vì có độc tính cao. Ngoài ra chi phí cho phương pháp hấp phụ không lớn nhưng lại đạt hiệu quả cao nên sử dụng phương pháp này là hợp lý hơn cả.

1.1.1. Khái niệm về hấp phụ [10]

Hấp phụ là phương pháp tách các chất, trong đó các cấu tử từ hỗn hợp lỏng hoặc khí hấp phụ trên bề mặt xốp, rắn.

Chất hấp phụ là các vật liệu có bề mặt xốp, trên đó xảy ra sự hấp phụ.

Chất bị hấp phụ là các chất bị hút, được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ.

Pha mang là hỗn hợp tiếp xúc với chất hấp phụ.

Quá trình giải hấp là quá trình đẩy chất bị hấp phụ ra khỏi bề mặt chất hấp phụ. Khi quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Quá trình hấp phụ xảy ra do lực hút tồn tại trên bề mặt và gần sát bề mặt trong của các mao quản. Tùy theo bản chất của sự tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà người ta phân chia thành hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lý gây ra bởi lực hút phân tử Vander Walls tác động trong không gian gần sát bề mặt giữa phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ. Liên kết này yếu và dễ bị phá vỡ.

Hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học giữa bề mặt chất hấp phụ và phân tử chất bị hấp phụ, tạo ra các hợp chất khá bền trên bề mặt. Liên kết này bền khó bị phá vỡ.

Thông thường, trong quá trình hấp phụ sẽ xảy ra đồng thời cả hai hình thức hấp phụ trên. Trong đó, hấp phụ hóa học được coi là trung gian giữa hấp phụ vật lý và phản ứng hóa học. Để phân biệt được hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học người ta đưa ra một số chỉ tiêu sau đây:

- Hấp phụ vật lý có thể đơn lớp hoặc đa lớp, hấp phụ hóa học chỉ là đơn lớp.
- Tốc độ hấp phụ: Hấp phụ vật lý xảy ra ở nhiệt độ thấp, còn hấp phụ hóa học xảy ra ở nhiệt độ cao hơn.
- Nhiệt hấp phụ: Đối với hấp phụ vật lý, lượng nhiệt tỏa ra nằm trong khoảng từ 2-8 kcal/mol còn hấp phụ hóa học có lượng nhiệt tỏa ra lớn hơn 22kcal/mol.
- Tính đặc thù: Hấp phụ vật lý ít phụ thuộc vào bản chất hóa học, do đó ít mang đặc thù rõ rệt. Hấp phụ hóa học mang tính đặc thù cao, nó phụ thuộc vào khả năng tạo liên kết hóa học giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Trong quá trình hấp phụ, các phân tử khi đã bị hấp phụ trên bề mặt chất bị hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang. Theo thời gian, lượng chất hấp phụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ di chuyển ngược lại pha mang (giải hấp) thì quá trình hấp phụ cân bằng.

Tải trọng hấp phụ cân bằng biểu thị khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng, dưới các điều kiện nồng độ và nhiệt độ cho trước

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

V : Thể tích dung dịch

m : Khối lượng chất hấp phụ

C_i : Nồng độ dung dịch đầu

C_f : Nồng độ dung dịch khi đặt cân bằng hấp phụ

Ta cũng có thể biểu diễn đại lượng hấp phụ theo khối lượng chất hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt chấp hấp phụ

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m \cdot S} \quad (1.2)$$

S: Diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ.

1.1.2. Động học của quá trình hấp phụ:

Quá trình hấp phụ từ pha lỏng trên bề mặt của chất hấp phụ gồm 3 giai đoạn:

- Chuyển chất bị hấp phụ trong pha lỏng đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ: Chất bị hấp phụ trong pha lỏng sẽ được chuyển dần đến bề mặt của các chất hấp phụ nhờ đối lưu. Ở bề mặt hạt luôn có lớp màng giới hạn làm cho sự truyền chất và nhiệt bị chậm lại.

- Khuếch tán vào các mao quản của hạt: Sự chuyển chất bị hấp phụ từ bề mặt ngoài của chất hấp phụ vào bên trong diễn ra phức tạp. Với các mao quản đường kính lớn hơn quãng đường tự do trung bình của phân tử thì diễn ra khuếch tán phân tử. Với các mao quản nhỏ hơn thì khuếch tán Knudsen chiếm ưu thế. Cùng với chúng còn có cơ chế khuếch tán bề mặt, các phân tử dịch

chuyển từ bề mặt mao quản vào trong lòng hạt, đôi khi giống như chuyển động trong lớp màng (lớp giới hạn).

Hấp phụ là bước cuối cùng diễn ra do tương tác bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Lực tương tác này là các lực vật lý và khác nhau đối với các phân tử khác nhau, tạo nên một tập hợp bao gồm các lớp phân tử nằm trên bề mặt, như một lớp màng chất lỏng tạo nên trở lực chủ yếu cho giai đoạn hấp phụ. Quá trình hấp phụ làm bão hòa dần từng phần không gian hấp phụ, đồng thời làm giảm độ tự do của các phân tử hấp phụ nên thường kèm theo sự tỏa nhiệt.

1.1.3. Các mô hình hấp phụ cơ bản

1.1.3.1. Các mô hình động học

Sự tích tụ chất hấp phụ trên bề mặt vật rắn gồm 2 quá trình:

Khuếch tán ngoài: khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ từ pha mang đến bề mặt của vật rắn.

Khuếch tán trong: khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ vào trong các lỗ xốp.

Như vậy, lượng chất hấp phụ trên bề mặt vật rắn sẽ phụ thuộc vào hai quá trình khuếch tán. Tải trọng hấp phụ sẽ thay đổi theo thời gian tới khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Gọi tốc độ hấp phụ là biến thiên độ hấp phụ theo thời gian. Ta có:

$$r = \frac{d_x}{d_t}$$

Khi tốc độ hấp phụ phụ thuộc bậc nhất vào sự biến thiên nồng độ theo thời gian thì:

$$r = \frac{d_x}{d_t} = \beta \cdot (C_i - C_f) = k \cdot (q_{\max} - q) \quad (1.3)$$

Trong đó:

β : Hệ số chuyển khói

C_i : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu

C_f : Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t

k : Hằng số tốc độ hấp phụ

q_{max} : Tải trọng hấp phụ cực đại

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t

1.1.3.2. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường mô tả sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất hấp phụ trong dung dịch tại thời điểm nào đó. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể xây dựng tại một nhiệt độ nào đó, bằng cách cho một lượng xác định chất hấp phụ vào một lượng cho trước dung dịch có nồng độ đã biết của chất hấp phụ trong dung dịch. Lượng chất hấp phụ được tính theo công thức:

$$m = (C_i - C_f) \cdot V$$

Trong đó:

m : Khối lượng chất bị hấp phụ

C_i : Nồng độ đầu của chất bị hấp phụ

C_f : Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ

V : Thể tích dung dịch của chất bị hấp phụ

a. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Mô tả quá trình hấp phụ một lớp đơn phân tử trên bề mặt của vật rắn. Phương trình Langmuir được thiết lập với giả thiết sau:

Các phân tử được hấp phụ đơn lớp phân tử trên bề mặt chất hấp phụ (tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại mỗi trung tâm xác định).

Sự hấp phụ chọn lọc (mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân).

Giữa các phân tử chất hấp phụ không có tương tác qua lại với nhau .

Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng, tức sự hấp phụ xảy ra trên bất kỳ chỗ nào thì nhiệt hấp phụ vẫn là giá trị không đổi hay trên bề mặt chất hấp phụ không có trung tâm hoạt động.

Phương trình đ^ăng nhiệt Langmuir:

$$q = q_{\max} \cdot \frac{bC_1}{1 + bC_1}$$

Trong đó:

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

q_{\max} : Tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g)

b : Hằng số chỉ ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ

Khi $b.C_1 \ll 1$ thì $q = q_{\max} \cdot b.C_1$ mô tả vùng hấp phụ tuyến tính

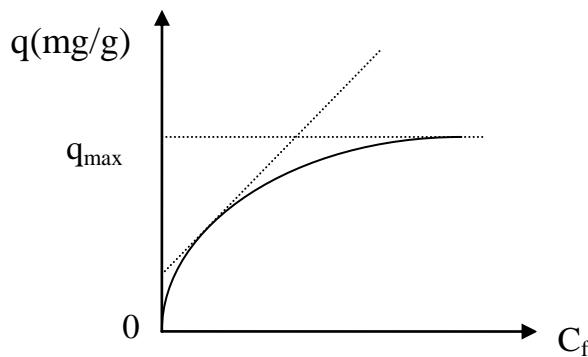
Khi $b.C_1 \gg 1$ thì $q = q_{\max}$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa

Khi nồng độ chất hấp phụ nằm giữa 2 giới hạn trên thì đường đ^ăng nhiệt biểu diễn là một đoạn cong.

Để xác định các hằng số trong quá trình hấp phụ đ^ăng nhiệt Langmuir, ta có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình trên về phương trình đường thẳng:

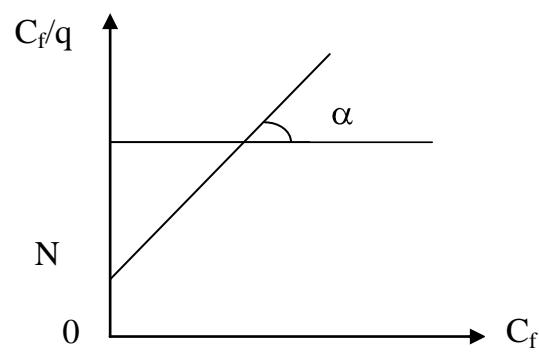
$$\frac{C_1}{q} = \frac{1}{b \cdot q_{\max}} + \frac{C_1}{q_{\max}}$$

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của C_f/q vào C_1 sẽ xác định được hằng số trong phương trình của Langmuir.



Hình 1.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

$$\operatorname{tg}\alpha = 1/q_{max}$$



Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q và C_f

$$ON = 1/b \cdot q_{max}$$

b. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Frenundrich

Đây là một phương trình thực nghiệm có thể sử dụng để mô tả nhiều hệ hấp phụ hóa học hay hấp phụ vật lý. Các giả thiết của phương trình như sau:

Do tương tác đẩy giữa các phân tử, phân tử sau khi bị đẩy bởi phân tử hấp phụ trước, do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng độ che phủ bì mặt.

Do bì mặt không đồng nhất, các phân tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn hơn, về sau chỉ còn các nhiệt trung tâm hấp phụ thấp hơn.

Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm mũ:

$$q = k \cdot C_f^{1/n}$$

Trong đó:

C_f : Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng

k : Dung lượng hấp phụ (áí lực chất hấp phụ với bì mặt chất hấp phụ).

Hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bì mặt và các yếu tố khác.

n : Cường độ hấp phụ, hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1.

Phương trình Frenundrich phản ánh khá sát số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

Để xác định các hằng số, ta đưa phương trình về dạng đường thẳng:

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \lg C_f$$

1.1.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ

Hấp phụ là một quá trình phức tạp, nó chịu ảnh hưởng của một số yếu tố sau:

a. Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là khi chất tan bị hấp phụ càng mạnh thì dung môi bị hấp phụ càng yếu. Dung môi có sức căng bè mặt càng lớn thì chất tan càng dễ bị hấp phụ. Chất tan trong dung môi nước bị hấp phụ tốt hơn so với dung môi hữu cơ.

b. Tính chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ

Thông thường, các chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực và các chất không phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt không phân cực. Ngoài ra, độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ xốp thì sự hấp phụ từ dung dịch thường tăng lên. Nhưng đến một giới hạn nào đó, khi kích thước mao quản quá nhỏ sẽ cản trở sự đi vào của chất bị hấp phụ.

c. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi nhiệt độ tăng, sự hấp phụ trong dung dịch giảm. Tuy nhiên, đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng sẽ làm cho nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ sẽ tăng lên.

d. Ảnh hưởng của pH môi trường

pH ảnh hưởng nhiều đến tính chất bề mặt của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong dung dịch nên cũng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ.

Ngoài ra còn các yếu tố khác như: Nồng độ của chất tan trong dung dịch, áp suất đối với chất khí, quá trình hấp phụ cạnh tranh đối với các chất bị hấp phụ.

1.1.5. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải

Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải vì nó cho phép tách loại đồng thời nhiều chất bẩn (bao gồm chất vô cơ và chất hữu cơ) từ một nguồn nước bị ô nhiễm và tách loại tốt ngay khi chúng ở nồng độ thấp. Bên cạnh đó, sử dụng phương pháp hấp phụ còn tỏ ra có tính ưu thế hơn các phương pháp khác vì giá thành xử lý thấp.

- **Đặc điểm chung của hấp phụ trong môi trường nước:**

Hấp phụ trong môi trường nước là quá trình hấp phụ hỗn hợp vì ngoài phân tử chất tan còn có phân tử dung môi nước. Do đó, quá trình hấp phụ là kết quả của sự tương tác giữa nước - chất tan - chất hấp phụ. Trong thực tiễn, quá trình hấp phụ các chất tan trong nước diễn ra phức tạp, đa dạng kể cả vô cơ và hữu cơ và chúng có bản chất khác nhau. Khả năng hấp phụ của chúng phụ thuộc vào tương tác giữa cặp chất bị hấp phụ - chất hấp phụ. Thường thì do nồng độ chất tan nhỏ nên khi tiếp xúc với chất hấp phụ, các phân tử nước sẽ chiếm chỗ trên toàn bộ bề mặt chất hấp phụ. Các phân tử chất bị hấp phụ chỉ có thể đẩy các phân tử nước để chiếm chỗ khi tương tác giữa chúng với chất hấp phụ đủ mạnh. Do đó cơ chế hấp phụ trong môi trường nước là cơ chế hấp phụ chọn lọc.

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH dẫn đến sự thay đổi về bản chất chất bị hấp phụ. Các chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay lưỡng tính sẽ bị phân li để tích điện âm, điện dương hay trung hoà trong môi trường có pH khác nhau. Sự thay đổi pH cũng làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ do sự phân li của các nhóm chức.

1.2. Giới thiệu chung về xỉ than

Trong thực tế xỉ than có nhiều trong các khu công nghiệp dùng than để tạo năng lượng và trong các hộ dân cư dùng than cho mục đích sinh hoạt. Việt Nam hàng năm thải ra hàng nghìn tấn tro xỉ than. Hầu hết lượng tro xỉ này được thải ra môi trường như một loại rác công nghiệp mà không có biện pháp xử lý và sử dụng hiệu quả nguồn phế thải này.

Ở Trung Quốc có một số nghiên cứu sử dụng xỉ than cho việc tách loại các chất ô nhiễm trong môi trường nước. Trải qua các quá trình nghiên cứu, đưa ra loại vật liệu không nhưng có khả năng loại bỏ các tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước mà còn dễ kiểm, quy trình đơn giản, giá thành phù hợp. Kết quả này góp phần không nhỏ vào công cuộc bảo vệ môi trường xanh - sạch - đẹp.

1.2.1. Thành phần hóa học của than [6]

Trong than, các nguyên tố cấu thành bao gồm các thành phần sau:

Cacbon : Cacbon là thành phần cháy chủ yếu trong nhiên liệu rắn, nhiệt lượng phát ra khi cháy của 1 kg cacbon gọi là nhiệt trị của cacbon, khoảng 34.150 kj/kg. Vì vậy lượng cacbon trong nhiên liệu càng nhiều thì nhiệt trị của nhiên liệu càng cao. Tuổi hình thành nhiên liệu càng già thì thành phần cacbon càng cao, song khi đó độ liên kết của than càng lớn nên than càng khó cháy.

Hydrô : Hydro là thành phần cháy quan trọng của nhiên liệu rắn, khi cháy tỏa ra nhiệt lượng 144.500 kj/kg. Nhưng lượng hyđrô có trong thiên nhiên rất ít. Trong nhiên liệu lỏng hyđrô có nhiều hơn trong nhiên liệu rắn.

Lưu huỳnh : Lưu huỳnh là thành phần cháy trong nhiên liệu. Trong than lưu huỳnh tồn tại dưới ba dạng: liên kết hữu cơ S_{hc} , khoáng chất S_k , liên kết sunfat S_s . Lưu huỳnh hữu cơ và khoáng chất có thể tham gia quá trình cháy gọi là lưu huỳnh cháy S_c . Còn lưu huỳnh sunfat thường nằm dưới dạng $CaSO_4$, $MgSO_4$, $FeSO_4$.., những liên kết này không tham gia quá trình cháy mà chuyển thành tro của nhiên liệu.

Vì vậy:

$$\begin{aligned} S (\%) &= S_{hc} + S_k + S_s (\%) \\ &= S_c + S_s (\%) \end{aligned}$$

Lưu huỳnh nằm trong nhiên liệu rắn ít hơn trong nhiên liệu lỏng.

Nhiệt trị của lưu huỳnh bằng khoảng 1/3 nhiệt trị của cacbon. Khi cháy lưu huỳnh sẽ tạo ra khí SO_2 hoặc SO_3 . Khi gặp hơi nước SO_3 dễ hoà tan tạo ra axit H_2SO_4 gây ăn mòn kim loại. Khí SO_2 là khí độc nguy hiểm vì vậy lưu huỳnh là nguyên tố có hại.

Oxy và Nitơ: Oxy và Nitơ là những chất trơ trong nhiên liệu rắn và lỏng. Sự có mặt của oxy và nitơ làm giảm thành phần cháy của nhiên liệu làm cho nhiệt trị của nhiên liệu giảm xuống. Nhiên liệu càng non thì oxy càng nhiều. Khi đốt nhiên liệu, nitơ không tham gia quá trình cháy chuyển thành dạng tự do ở trong khói.

Tro, xỉ (A): Là thành phần còn lại sau khi nhiên liệu được cháy kiệt.

Độ ẩm (M): Là thành phần nước có trong nhiên liệu thường được bốc hơi vào giai đoạn đầu của quá trình cháy.

Như vậy, về thành phần hoá học của nhiên liệu thì ta có các thành phần sau: C, H, O, N, S, A, M và có thể được thể hiện bằng thành phần phần trăm

$$\text{C} + \text{H} + \text{O} + \text{N} + \text{S} + \text{A} + \text{M} = 100\%.$$

1.2.2. Thành phần hóa học của xỉ than [12,13]

Bảng 1.1. Thành phần hóa học của xỉ than và than cháy dở

Thành phần	Xỉ than	Than cháy dở
FeO (%)	39,31	5,1
CaO (%)	28,43	4,5
SiO ₂ (%)	15,77	47,2
Al ₂ O ₃ (%)	2,31	36,1
MgO (%)	7,84	0,4
C (%)	-	4,3

- **Xỉ than:**

Qua các nghiên cứu thử nghiệm đã thấy rằng, hai thành phần chính của xỉ than có khả năng loại bỏ phốt phát trong môi trường nước đó FeO (39,31%) và CaO (28,43%). Xỉ than có cấu trúc vi tinh thể và cấu trúc lỗ xốp, các phân tử phốt phát bám dính và giữ lại trên bề mặt của vật liệu. Xỉ than cũng được ứng dụng làm chất hấp phụ cho việc tách loại các kim loại nặng trong nước thải với giá thành xử lý thấp và có tính khả thi cao.

Các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ phốt phát của xỉ than bao gồm toàn bộ quá trình hấp phụ, thành phần hóa học của xỉ, pH của dung dịch...

- **Than cháy dở:**

Than cháy dở là chất thải vô cơ được thải ra từ quá trình đốt cháy than. Nó là một loại vật liệu tương đối khô, ráp, cứng và có kích thước hạt rất nhỏ.

Thành phần chính của than cháy dở bao gồm silic (Si), nhôm (Al), canxi (Ca), sắt (Fe), magiê (Mg), kali (K), natri (Na) và titan (Ti). Thành phần của nó

sẽ bị thay đổi phụ thuộc vào từng loại than, nguồn gốc và điều kiện nhiệt độ đốt than.

Các thành phần FeO, Al₂O₃, CaO có khả năng tạo kết tủa với muối phốt phát, giảm hiện tượng phụ dường trên bề mặt nước. Do có bề mặt xốp và hệ số thẩm cao, than cháy dở thường được pha trộn với các vật liệu khác như đất sét dở để tăng khả năng thẩm ướt và loại bỏ nitơ trong hệ thống xử lý nước ngầm.

1.2.3. Hiện trạng xử lý tro xỉ than ở Việt Nam [9]

Hiện nay trên 700 nghìn tấn tro xỉ than được thải ra từ các nhà máy nhiệt điện phía Bắc thuộc tổng công ty điện lực Việt Nam, các nhà máy thuộc tổng công ty Than Việt Nam như (Na Dương) và các doanh nghiệp khác. Hầu hết lượng tro này được trộn và thải ra ngoài bãi thải. Việc này ngoài tác động đến môi trường còn là một sự lãng phí tài nguyên rất lớn.

Kết quả điều tra cho thấy môi trường đất và môi trường nước ở quanh bãi thải xỉ bị ảnh hưởng nghiêm trọng, với hàm lượng các chất độc hại như kim loại nặng rất cao.

Kết quả phân tích ở bảng 1.1 cho thấy thành phần hóa học của xỉ than gần tương đương đất sét đặc biệt là 3 thành phần chính: Silicat (SiO₂), nhôm oxit (Al₂O₃) và sắt oxit (FeO). Vì vậy một số nhà máy đã mua tro xỉ để sản xuất xi măng như nhà máy xi măng Nghi Sơn (Thanh Hóa) do Nhật Bản đầu tư đang dự định mua tro xỉ than của nhà máy nhiệt điện Nghi Sơn bằng hệ thống băng tải vì hai nhà máy này cách nhau 2km. Giá mua tro xỉ than là 3USD/tấn, tương đương với đất sét.

Quanh khu vực các bãi xỉ than nhân dân đang khai thác tự phát, chủ yếu làm gạch xây nhà bằng cách trộn vài phần trăm xi măng. Lượng khai thác này rất nhỏ và không nên khuyến khích vì các lý do an ninh và môi trường.

1.3. Tình trạng ô nhiễm nước tại Việt Nam [14]

Hiện nay ở Việt Nam, mặc dù các cấp, các ngành đã có nhiều cố gắng trong việc thực hiện chính sách và pháp luật về bảo vệ môi trường, nhưng tình trạng ô nhiễm nước vẫn là vấn đề rất đáng lo ngại.

Tốc độ công nghiệp hóa và đô thị hóa khá nhanh và sự gia tăng dân số gây áp lực ngày càng nặng nề đối với tài nguyên nước trong vùng lãnh thổ. Môi trường nước ở nhiều đô thị, khu công nghiệp và làng nghề ngày càng bị ô nhiễm bởi nước thải, khí thải và chất thải rắn. Ở các thành phố lớn, hàng trăm cơ sở sản xuất công nghiệp đang gây ô nhiễm môi trường nước do thiếu trang thiết bị xử lý chất thải. Ô nhiễm nước do sản xuất công nghiệp là rất nặng. Ví dụ: ở ngành công nghiệp dệt may, ngành công nghiệp giấy và bột giấy, nước thải thường có chỉ số nhu cầu ô xy sinh hoá (BOD), nhu cầu ô xy hoá học (COD) có thể lên đến 700mg/1 và 2.500mg/1.

Hàm lượng nước thải của các ngành công nghiệp có chứa xyanua (CN-) vượt đến 84 lần, H₂S vượt 4,2 lần, hàm lượng NH₃ vượt 84 lần tiêu chuẩn cho phép nên đã gây ô nhiễm nặng nề các nguồn nước mặt trong vùng dân cư.

Tại cụm công nghiệp Tham Lương, thành phố Hồ Chí Minh, nguồn nước bị nhiễm bẩn bởi nước thải công nghiệp với tổng lượng nước thải ước tính 500.000 m³/ngày từ các nhà máy giấy, bột giặt, nhuộm, dệt. Ở thành phố Thái Nguyên, nước thải công nghiệp thải ra từ các cơ sở sản xuất giấy, luyện gang thép, luyện kim màu, khai thác than; về mùa cạn tổng lượng nước thải khu vực thành phố Thái Nguyên chiếm khoảng 15% lưu lượng sông Cầu; nước thải từ sản xuất giấy có pH từ 8,4 - 9 và hàm lượng amoni là 4mg/1, hàm lượng chất hữu cơ cao, nước thải có màu nâu, mùi khó chịu...

Khảo sát một số làng nghề sắt thép, đúc đồng, nhôm, chì, giấy, dệt nhuộm ở Bắc Ninh cho thấy có lượng nước thải hàng ngàn m³/ngày không qua xử lý, gây ô nhiễm nguồn nước và môi trường trong khu vực.

Tình trạng ô nhiễm nước ở các đô thị thấy rõ nhất là ở thành phố Hà Nội và thành phố Hồ Chí Minh. Ở các thành phố này còn nhiều cơ sở sản xuất không xử lý nước thải, phần lớn các bệnh viện và cơ sở y tế lớn chưa có hệ thống xử lý nước thải; một lượng rác thải rắn lớn trong thành phố không thu gom hết được... là những nguồn gây ra ô nhiễm nước. Hiện nay, mức độ ô nhiễm trong các kênh, sông, hồ ở các thành phố lớn là rất nặng.

Ở thành phố Hà Nội, tổng lượng nước thải của thành phố lên tới 300.000 - 400.000 m³/ngày; hiện mới chỉ có 5/31 bệnh viện có hệ thống xử lý nước thải, chiếm 25% lượng nước thải bệnh viện; 36/400 cơ sở sản xuất có xử lý nước thải; lượng rác thải sinh hoạt chưa được thu gom khoảng 1.200m³/ngày đang xả vào các khu đất ven các hồ, kênh, mương trong nội thành. Ở thành phố Hồ Chí Minh thì lượng rác thải lên tới gần 4.000 tấn/ngày; chỉ có 24/142 cơ sở y tế lớn là có xử lý nước thải; khoảng 3.000 cơ sở sản xuất gây ô nhiễm thuộc diện phải di dời.

Không chỉ ở Hà Nội, thành phố Hồ Chí Minh mà ở các đô thị khác như Hải Phòng, Huế, Đà Nẵng, Nam Định, Hải Dương... nước thải sinh hoạt cũng không được xử lý độ ô nhiễm nguồn nước nơi tiếp nhận, hầu hết các thông số trong nước thải đều vượt quá tiêu chuẩn cho phép (TCCP).

Hiện nay, Việt Nam có gần 76% dân số đang sinh sống ở nông thôn là nơi cơ sở hạ tầng còn lạc hậu, phần lớn các chất thải của con người và gia súc không được xử lý nên thẩm xuống đất hoặc bị rửa trôi, làm cho tình trạng ô nhiễm nguồn nước.

Trong sản xuất nông nghiệp, do lạm dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật, các nguồn nước ở sông, hồ, kênh, mương bị ô nhiễm, ảnh hưởng lớn đến môi trường nước và sức khoẻ người dân.

Theo thống kê của Bộ Thuỷ sản, tổng diện tích mặt nước sử dụng cho nuôi trồng thuỷ sản đến năm nay của cả nước là 751.999 ha. Do nuôi trồng thuỷ sản ồ ạt, thiếu quy hoạch, không tuân theo quy trình kỹ thuật nên đã gây nhiều tác động tiêu cực tới môi trường nước. Cùng với việc sử dụng nhiều và không

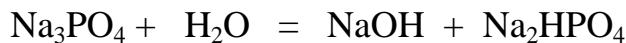
đúng cách các loại hoá chất trong nuôi trồng thuỷ sản, các thức ăn dư lăng xuồng đáy ao, hồ, lòng sông làm cho môi trường nước bị ô nhiễm các chất hữu cơ, phát triển một số loài sinh vật gây bệnh và xuất hiện một số tảo độc; thậm chí đã có dấu hiệu xuất hiện thuỷ triều đỏ ở một số vùng ven biển Việt Nam.

1.4. Đặc tính của photphát và amoni trong môi trường nước

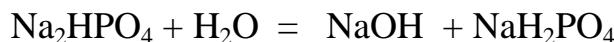
1.4.1. Đặc tính của photphát trong môi trường nước

Các muối photphat nói chung không có màu, mùi. Tất cả các dihydrophotphat đều dễ tan trong nước

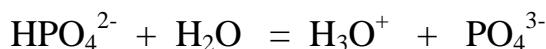
Trong các muối photphat tan, muối photphat trung tính của kim loại kiềm, bị thuỷ phân rất mạnh trong dung dịch cho môi trường kiềm mạnh.



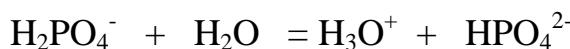
Muối monohidrophotphat bị thuỷ phân yếu hơn



Nhưng quá trình này xảy ra mạnh hơn so với quá trình phân ly axit HPO_4^{2-} :



Nên dung dịch Na_2HPO_4 có môi trường kiềm yếu. Còn muối dihydrophotphat bị thuỷ phân yếu hơn và quá trình xảy ra kém hơn so với quá trình phân li :



Nên dung dịch Na_2HPO_4 có môi trường axit yếu.

Khi có mặt Mg^{2+} và NH_4^+ ở trong dung dịch amoniac, PO_4^{3-} tạo nên kết tủa màu trắng NH_4MgPO_4 không tan trong dung dịch amoniac nhưng tan trong dung dịch axit :



Khi có mặt muối amoni molipdat $(\text{NH}_4)\text{MoO}_4$ trong dung dịch HNO_3 , PO_4^{3-} tạo nên kết tủa amoni photphomolipdat $(\text{NH}_4)\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ có màu vàng không tan trong axit nitric nhưng tan trong kiềm và dung dịch amoniac:



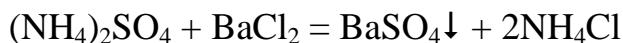
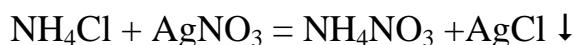
1.4.2. Đặc tính của amoni trong môi trường nước

NH_4Cl là tinh thể không màu, tan dễ trong dung dịch có $\text{pH} < 7$

- Muối amoni dễ bị kiềm hóa giải phóng ra NH_3



- Muối amoni là chất điện ly mạnh nên mang đầy đủ các tính chất của ion trong dung dịch



- Muối amoni dễ bị nhiệt phân tạo thành NH_3 và axit tương ứng

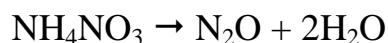
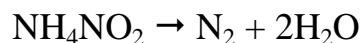
Phản ứng nhiệt phân: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{HCl}$

Phản ứng hóa hợp: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$

- Muối amoni cacbonat và hydrocacbonat phân hủy chậm ngay ở nhiệt độ thường



- Với muối amoni tạo bởi axit có tính oxi hóa như axit nitro và axit nitric



1.5. Tác động của photphát và amoni đến môi trường và con người

1.5.1. Tác động của photphát đến môi trường và con người

Bản thân ion photphat không gây độc cho sinh vật nhưng khi lượng photphat dư thừa sẽ gây hại lớn cho môi trường.

Khi lượng photphat có trong đất quá nhiều, các ion photphat sẽ kết hợp với các ion kim loại trong đất như nhôm (Al^{3+}), sắt (Fe^{3+} , Fe^{2+})... dẫn đến chai cứng đất, tiêu diệt một số sinh vật có lợi, không tốt cho cây trồng phát triển.

Trong môi trường nước, khi lượng photphat quá dư sẽ gây nên hiện tượng phú dưỡng. Trong môi trường tự nhiên, quá trình trao đổi, hoà tan photphat từ dạng kết tủa hoặc phức bền diễn ra từ từ, quá trình tiêu thụ photphat diễn ra cân bằng tạo sự phát triển ổn định cho hệ sinh vật. Tuy nhiên khi lượng photphat quá dư do nước thải mang đến gây hiện tượng phú dưỡng ở các lưu vực.

Phú dưỡng là hiện tượng phát triển ồ ạt, mạnh mẽ của các loài sinh vật thuỷ sinh như rong, bèo, tảo... Sự phát triển quá mạnh mẽ sẽ gây nên sự thay đổi hệ sinh thái và điều kiện môi trường. Với mật độ dày đặc, chúng ngăn cản ánh sáng đi sâu vào lòng nước. Khi chết đi quá trình phân huỷ xác của chúng cần một lượng oxi lớn, làm cạn kiệt oxi trong nước, làm tăng các chất ô nhiễm trong nước, do các sản phẩm phân huỷ không hoàn toàn. Các xác chết cùng sản phẩm phân huỷ tạo nên lớp bùn dày ở đáy hồ. Cứ như vậy, sau một thời gian, quá trình phân huỷ hiếu khí chuyển thành phân huỷ yếm khí ở đáy rồi lên các tầng trên. Quá trình phân huỷ yếm khí tạo ra nhiều sản phẩm có tính khử, càng làm ô nhiễm môi trường nước, tạo ra các khí độc, các khí có mùi khó chịu. Hậu quả làm sinh vật sống trong nước bị chết, ở mức độ nhẹ hơn, đối với các lưu vực có dòng chảy, hiện tượng phú dưỡng có thể làm nghẽn dòng chảy do sự phát triển của bèo, làm nồng các lưu vực do bùn tạo thành quá dày, là môi trường sống của các sinh vật có hại...

1.5.2. Tác động của amoni đến môi trường và con người

Ở trong nước ngầm, amoni không thể chuyển hóa được do thiếu oxy. Khi khai thác lén, vi sinh vật trong nước nhờ oxy trong không khí chuyển amoni thành các nitrat (NO_2^-), nitrit (NO_3^-) tích tụ trong nước ăn. Khi ăn uống nước có chứa nitrit, cơ thể sẽ hấp thu nitrit vào máu và chất này sẽ cạnh tranh oxy của hồng cầu làm hemoglobin mất khả năng lấy oxy, dẫn đến tình trạng thiếu máu, xanh da. Vì vậy, nitrit đặc biệt nguy hiểm cho trẻ mới sinh dưới sáu tháng, nó có thể làm chậm sự phát triển, gây bệnh ở đường hô hấp. Đối với người lớn, nitrit kết hợp với các axit amin trong thực phẩm làm thành một họ chất nitrosamin. Nitrosamin có thể gây tổn thương di truyền tế bào - nguyên nhân gây bệnh ung thư. Những thí nghiệm cho nitrit vào thức ăn, nước uống của chuột, thỏ... với hàm lượng vượt ngưỡng cho phép thì sau một thời gian thấy những khối u sinh ra trong gan, phổi, vòm họng của chúng.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận văn

2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu

Tìm được điều kiện tối ưu cho việc tách loại amoni và phốtphát trong nước bằng xỉ than.

2.1.2. Nội dung nghiên cứu

Khảo sát các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ amoni và phốtphát trong nước bằng xỉ than.

- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ amoni và phốtphát của xỉ than.

- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni và phốtphát của xỉ than.

- Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu NH_4^+ và PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của xỉ than.

- Xác định tải trọng hấp phụ của xỉ than.

- Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ amoni và phốtphát của xỉ than.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

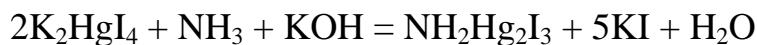
Từ phân tích so sánh các kết quả nghiên cứu được tìm ra điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ amoni và phốtphát trong nước.

2.3. Phương pháp phân tích xác định amoni và phốtphát

2.3.1. Phương pháp xác định NH_4^+

2.3.1.1. Nguyên tắc xác định NH_4^+

Trong môi trường kiềm: NH_4^+ tác dụng với K_2HgI_4 tạo thành kết tủa vàng nâu ($\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$)



Tùy thuộc vào hàm lượng NH_4^+ có trong dung dịch mà kết tủa có màu từ vàng đến đỏ nâu. Màu ổn định trong khoảng 1 giờ.

**) Yếu tố cản trở và loại trừ*

Nguyên nhân cản trở việc xác định amoni theo phương pháp này là các yếu tố: Độ cứng của nước, sắt, sunfit, clo, độ vẫn đục của nước. Khắc phục độ cứng của nước bằng dung dịch muối xenhet hay complexon III. Các ion sắt, sunfit và các vẫn đục được loại bỏ bằng muối kẽm (1ml dung dịch $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 10% tinh khiết cho 100ml mẫu nước. Clo cản trở khi hàm lượng bằng 0.01mg/l được loại trừ bằng cách thêm Natrithiosunfat hay Natriarsenit.

2.3.1.2. Dụng cụ và hóa chất phân tích amoni:

- Dụng cụ bao gồm pipet và cốc 100ml

- Hóa chất:

✓ *Dung dịch chuẩn:*

Hòa tan 0,2965 gam NH_4Cl tinh khiết hóa học đã sấy khô đến khối lượng không đổi ở 105 – 110°C trong 2 giờ bằng nước cất 2 lần trong bình định mức dung dịch 100ml thêm nước cất đến vạch mức và thêm 1ml clorofoc (để bảo vệ), 1ml dung dịch này có 1mg NH_4^+ . Sau đó pha loãng dung dịch này 100 lần bằng cách lấy 1ml dung dịch trên pha loãng bằng nước cất 2 lần định mức đến 100ml, 1ml dung dịch này có 0,01 mg NH_4^+ .

✓ *Thuốc thử:*

+ Chuẩn bị dung dịch muối xenhet: Hòa tan 50 gam $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trong nước cất và thêm nước đến 100ml. Dung dịch cần lọc, sau đó thêm 5ml dung dịch NaOH 10% và đun nóng một thời gian để đuổi hết NH_3 , thể tích dung dịch sau khi đun còn 100ml.

+ Chuẩn bị thuốc thử nessner:

Dung dịch A: Cân chính xác 3,6 gam KI hòa tan bằng nước cất sau đó chuyển vào bình định mức dung tích 100ml. Cân tiếp 1,355 gam HgCl₂ cho vào bình trên lắc kỹ, thêm nước cất vừa đủ 100ml.

Dung dịch B: Cân chính xác 50g NaOH hòa tan bằng nước để nguội định mức thành 100ml .

Trộn hỗn hợp A và B theo tỉ lệ A:B là 100ml dung dịch A và 30ml dung dịch B, lắc đều gạn lấy phần trong.

2.3.1.3. Xây dựng đường chuẩn amoni

Dựng đường chuẩn phân tích: Lấy vào cốc 7 cốc 100ml, mỗi cốc cho một lượng dung dịch chuẩn NH₄⁺ (0,01g/l), nước cất, xenhet, nessner như bảng 2.1:

Bảng 2.1. Bảng thể tích các dung dịch sử dụng xây dựng đường chuẩn NH₄⁺

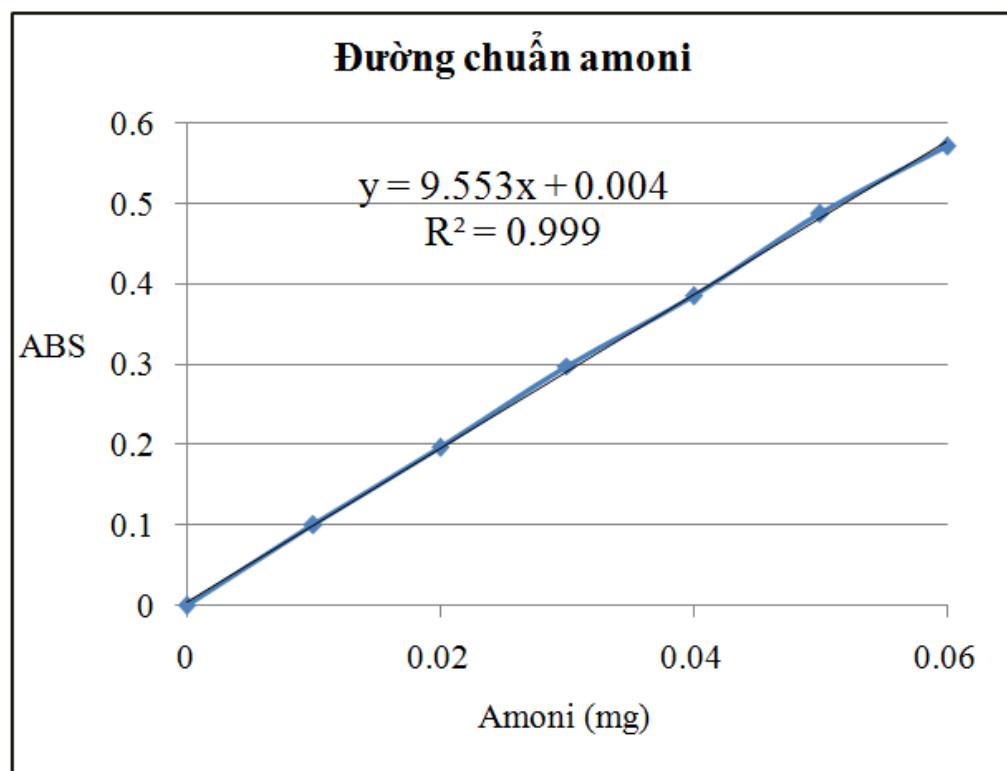
STT	NH ₄ ⁺ (ml)	Nước cất (ml)	Xenhet (ml)	Nessner (ml)
1	0	50	0,5	1
2	1	49	0,5	1
3	2	48	0,5	1
4	3	47	0,5	1
5	4	46	0,5	1
6	5	45	0,5	1
7	6	44	0,5	1

Sau đó để yên 10 phút rồi đem đo quang ở bước sóng 425nm

Mật độ quang đo được tương ứng với lượng NH₄⁺ trong bảng 2.2.

Bảng 2.2. Bảng kết quả xác định đường chuẩn NH_4^+

STT	1	2	3	4	5	6	7
NH_4^+ (mg)	0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06
ABS	0	0,1	0,197	0,298	0,385	0,487	0,571



Hình 2.1. Đồ thị biểu diễn đường chuẩn amoni

2.3.1.4. Xác định mẫu thực amoni

Pha loãng mẫu bằng nước cất sao cho nồng độ mẫu nằm trong đường chuẩn. Lấy 50ml mẫu cho vào cốc thủy tinh 100ml, thêm 0,5 ml xenhet, 1ml nessner lắc đều để yên 10 phút đem đo quang ở bước sóng 425nm. Khi tiến hành mẫu thực ta làm mẫu trắng song song. Từ giá trị mật độ quang đo được (sau khi đã so màu với mẫu trắng) ta xác định được lượng amoni theo đường chuẩn. Khi đó nồng độ amoni mẫu thực được xác định theo công thức sau:

$$X = (C \times 1000)/V$$

Trong đó:

- C là lượng amoni tính theo đường chuẩn
- V là thể tích mẫu đem phân tích (50ml)
- X là hàm lượng amoni trong mẫu nước

2.3.2. Phương pháp xác định phốtphát

2.3.2.1. Nguyên tắc xác định phốtphát

Trong môi trường axit, amoni molipdat phản ứng với ion photphat tạo thành molidophosphoric. Vanadi có mặt trong dung dịch sẽ phản ứng với axit tạo thành dạng Vanadomolybdophosphoric có màu vàng, cường độ màu của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ photphat.

2.3.2.2. Dụng cụ và hóa chất phân tích phốtphát

- Dụng cụ bao gồm pipet và cốc 100ml

- Hóa chất:

*) Pha dung dịch chuẩn PO_4^{3-} (5g/l)

Cân 2,4g $KH_2PO_4 \cdot 3H_2O$ hòa tan trong nước cất 2 lần. Sau đó định mức thành 100ml được dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ 10g/l. Pha loãng dung dịch này 20 lần bằng cách lấy 5ml dung dịch trên pha loãng bằng nước cất 2 lần định mức đến 100ml được dung dịch có nồng độ 5g/l.

*) Thuốc thử

+ Pha dung dịch A: Cân chính xác 12,5g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ pha trong 150 ml NH_4OH 10%

+ Pha dung dịch B: Cân chính xác 0,625g NH_4VO_3 cho vào cốc thủy tinh thêm 150ml nước cất đun nhẹ cho tan hết rồi làm nguội thêm 150ml HCl đặc

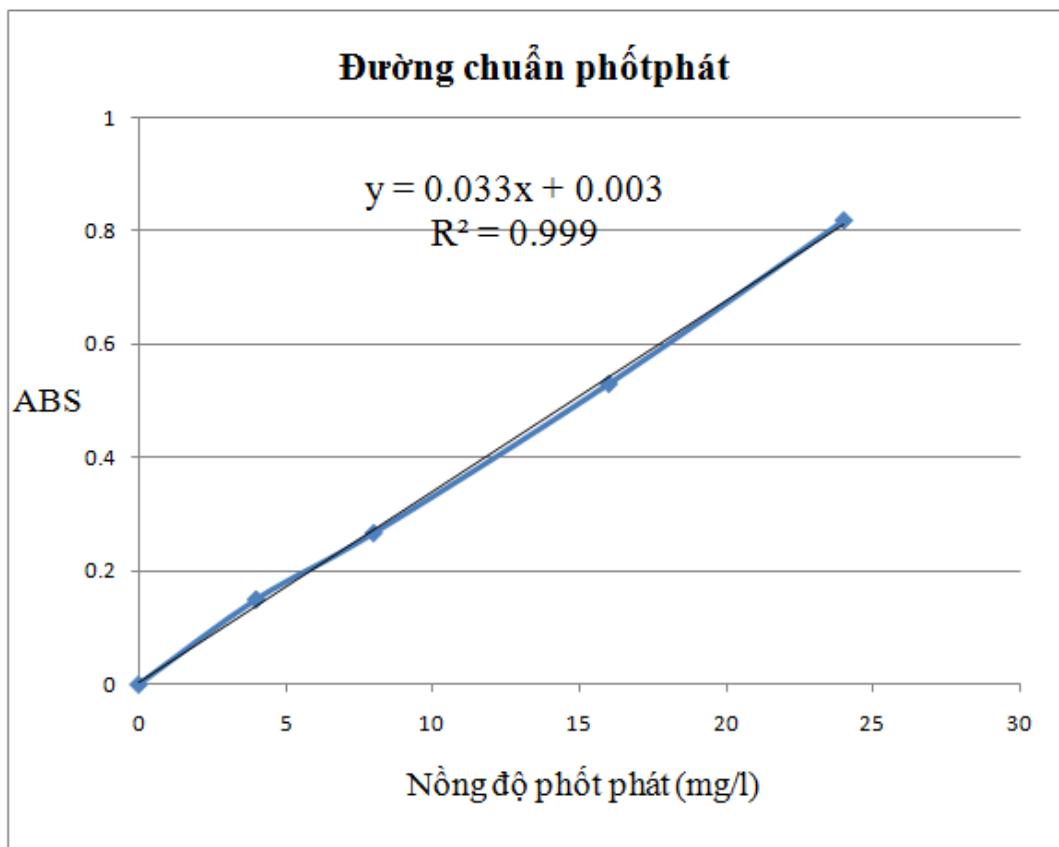
Sau đó, cho dung dịch A trộn với dung dịch B định mức thành 500ml.

2.3.2.3. Xây dựng đường chuẩn PO_4^{3-}

Chuẩn bị 5 bình định mức 50ml lần lượt cho vào 5 bình đó một lượng dung dịch phốt phát (PO_4^{3-} 0,5g/l) và thuốc thử như trong bảng 2.3. Định mức nước cát đến vạch, lắc đều, để 10 phút sau đó đo quang ở bước sóng 430nm. Kết quả đo được thể hiện trong bảng 2.3 và hình 2.2

Bảng 2.3. Kết quả xác định đường chuẩn PO_4^{3-}

STT	Thể tích PO_4^{3-} (ml)	Nồng độ PO_4^{3-} (mg/l)	Thuốc thử (ml)	ABS
1	0	0	5	0
2	0,4	4	5	0,15
3	0,8	8	5	0,267
4	1,6	16	5	0,53
5	2,4	24	5	0,818



Hình 2.2. Đồ thị biểu diễn đường chuẩn PO_4^{3-}

2.3.2.4. Xác định mẫu thực phốtphát

Pha loãng mẫu bằng nước cất sao cho nồng độ mẫu nằm trong đường chuẩn. Lấy 50 ml mẫu cho vào cốc thủy tinh 100ml, thêm 5ml thuốc thử (hỗn hợp dung dịch A+B) lắc đều để yên 10 phút đem đo quang ở bước sóng 430nm. Khi tiến hành mẫu thực ta làm mẫu trắng song song. Từ giá trị mật độ quang đo được (sau khi đã so màu với mẫu trắng) ta xác định được lượng phốt phát theo đường chuẩn.

2.4. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Từ nguyên liệu xỉ than ban đầu nghiền nhỏ và sàng lấy hạt có kích thước hạt 5-10mm. Sau đó rửa sạch nhiều lần bằng nước cất và sấy khô ở 60 – 80°C.

2.5. So sánh khả năng hấp phụ amoni và phốtphát của xỉ than và than cháy dở

- Cho vào 2 bình tam giác, mỗi bình chứa 50ml dung dịch NH_4^+ có nồng độ đầu là 0,01g/l, điều chỉnh pH = 7
- Thêm 5gam xỉ than vào bình 1 và thêm 5gam than cháy dở vào bình 2.
- Lắc các bình trên máy lắc trong khoảng thời gian xác định là 8 tiếng
- Lọc lấy phần dung dịch và xác định lượng còn lại của NH_4^+ sau khi bị hấp phụ

Làm tương tự với dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ 45 mg/l

2.6. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ amoni và phốt phaat của vật liệu

2.6.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ NH_4^+

- Cho vào 8 bình tam giác mỗi bình 50ml dung dịch NH_4^+ có nồng độ đầu là 0,01 g/l, điều chỉnh pH các bình về các giá trị pH khác nhau 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8,10.
- Thêm 5g vật liệu hấp phụ xỉ than vào các bình tam giác, lắc trên máy lắc trong thời gian xác định 8 tiếng.
- Lọc lấy phần dung dịch và xác định số mg còn lại của NH_4^+ sau khi bị hấp phụ.

2.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến sự hấp phụ PO_4^{3-}

- Tương tự như NH_4^+ cho vào 8 bình tam giác mỗi bình 50ml dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ đầu là 37,6 mg/l, điều chỉnh pH các bình về các giá trị pH khác nhau 2, 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10.
- Thêm 5g vào các bình tam giác trên, lắc trên máy lắc trong thời gian xác định 8 tiếng.
- Lọc lấy phần dung dịch và xác định nồng độ còn lại của PO_4^{3-} sau khi bị hấp phụ.

2.7. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

2.7.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ NH_4^+

- Cho vào 15 bình tam giác mỗi bình 50ml dung dịch NH_4^+ có nồng độ 0,01 g/l, và điều chỉnh pH = 7
 - Thêm 5g vật liệu hấp phụ cho vào mỗi bình tam giác trên
 - Lắc các bình trên máy lắc trong khoảng thời gian khác nhau: 0,5h; 1h; 1,5h; 2h; 2,5h; 3h; 4h; 5h ; 6 h; 7h ; 8h; 9h; 10h; 11h; 12h.
 - Lọc lấy phần dung dịch và xác định số mg NH_4^+ còn lại trong dung dịch tương ứng với các khoảng thời gian trên.

2.7.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ PO_4^{3-}

- Tương tự như NH_4^+ cho vào 9 bình tam giác mỗi bình 50ml dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ là 29,1 mg/l, điều chỉnh pH = 7. Sau đó thêm 5g vật liệu hấp phụ vào các bình tam giác trên.
 - Lắc đều các bình trên máy lắc trong khoảng thời gian khác nhau: 2h; 4h; 6h; 8h; 10h; 12h; 14h; 18h; 24h.
 - Lọc lấy phần dung dịch và xác định nồng độ còn lại của PO_4^{3-} trong dung dịch tương ứng với các khoảng thời gian trên.

2.8. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ và PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu

2.8.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu

- Chuẩn bị 10 bình nón 250 ml thêm vào đó 50ml dung dịch NH_4^+ với các nồng độ khác nhau. Điều chỉnh pH tới 7 bằng dung dịch NaOH và HCl.
 - Cho thêm 5gam vật liệu hấp phụ xỉ than vào mỗi bình trên và tiến hành lắc trong thời gian xác định là 9 tiếng.
 - Tiến hành xác định nồng độ còn lại của NH_4^+ sau khi hấp phụ.

2.8.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu

- Chuẩn bị 11 bình nón 250 ml thêm vào đó 50ml dung dịch PO_4^{3-} với các nồng độ khác nhau. Điều chỉnh pH tới 7 bằng dung dịch NaOH và HCl.

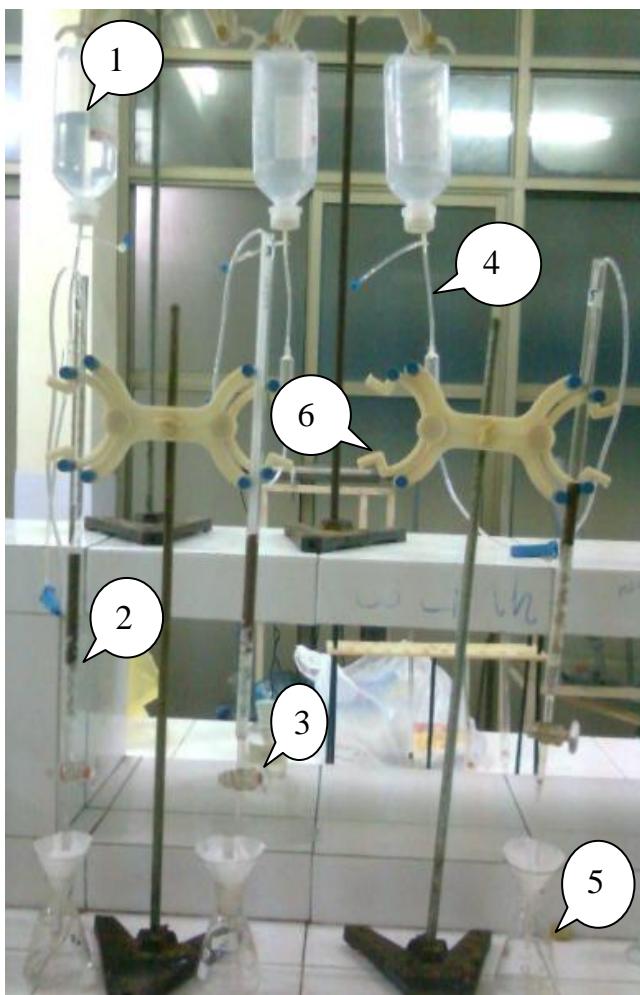
- Cho thêm 5gam vật liệu hấp phụ xỉ than vào mỗi bình và tiến hành lắc trong khoảng thời gian 18 tiếng.

- Tiến hành xác định nồng độ còn lại của PO_4^{3-} sau khi hấp phụ.

2.9. Nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng hấp phụ của vật liệu

2.9.1. Xây dựng hệ thống nghiên cứu

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến quá trình hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} xây dựng hệ thống nghiên cứu như hình 2.3.



Hệ thống nghiên cứu bao gồm:

1: Bình chứa dung dịch NH_4^+ ; PO_4^{3-}

2: Cột nghiên cứu

3: Khóa lấy mẫu

4: Dây dẫn dung dịch NH_4^+ ; PO_4^{3-}

5: Bình chứa mẫu, dung tích 250 ml

6: Giá đỡ

Hình 2.3. Mô hình thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến quá trình hấp phụ amoni và photphát

Hệ thống thí nghiệm gồm: 3 buret 25ml, đường kính 10mm được cấu tạo bởi 2 lớp:

- Lớp dưới cùng là lớp lót bằng sợi bao dứa tước nhỏ
- Lớp tiếp theo là lớp xỉ than: 5 gam xỉ nghiền nhỏ đường kính 5-10 mm

2.9.2. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu

- Chuẩn bị 3000ml dung dịch NH_4^+ có nồng độ 0,1 g/l.
- Tiến hành cho dung dịch NH_4^+ vừa pha chạy qua 3 cột với 3 tốc độ khác nhau: 1ml/p, 3ml/p, 5ml/p.
 - Cứ sau các thể tích 50ml; 150ml; 250ml; 350ml; 450ml; 550ml; 650ml; 750ml; 850ml; 1000ml lấy mẫu phân tích xác định nồng độ NH_4^+ sau khi bị hấp phụ.

2.9.3. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu

- Đối với PO_4^{3-} tương tự như vậy, chuẩn bị 3000 ml dung dịch PO_4^{3-} có nồng độ 50 mg/l.
- Tiến hành cho dung dịch PO_4^{3-} vừa pha chạy qua 3 cột với 3 tốc độ khác nhau: 1ml/p, 3ml/p, 5ml/p.
 - Cứ sau các thể tích 50ml; 150ml; 250ml; 350ml; 450ml; 550ml; 650ml; 750ml; 850ml; 1000ml lấy mẫu phân tích xác định nồng độ PO_4^{3-} sau khi bị hấp phụ.

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. So sánh khả năng hấp phụ amoni và phốt phát của than cháy dở và xỉ than

Bảng 3.1. Kết quả so sánh khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của xỉ than và than cháy dở

VLHP	Lượng NH_4^+ bị hấp phụ (mg/l)	Lượng PO_4^{3-} bị hấp phụ (mg/l)
Than cháy dở	0,094	0,102
Xỉ than	0,1	0,196

Nhận xét: Từ kết quả trên đã cho ta thấy rằng vật liệu hấp phụ xỉ than có khả năng hấp phụ amoni và phốt phát tốt hơn than cháy dở.

3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH

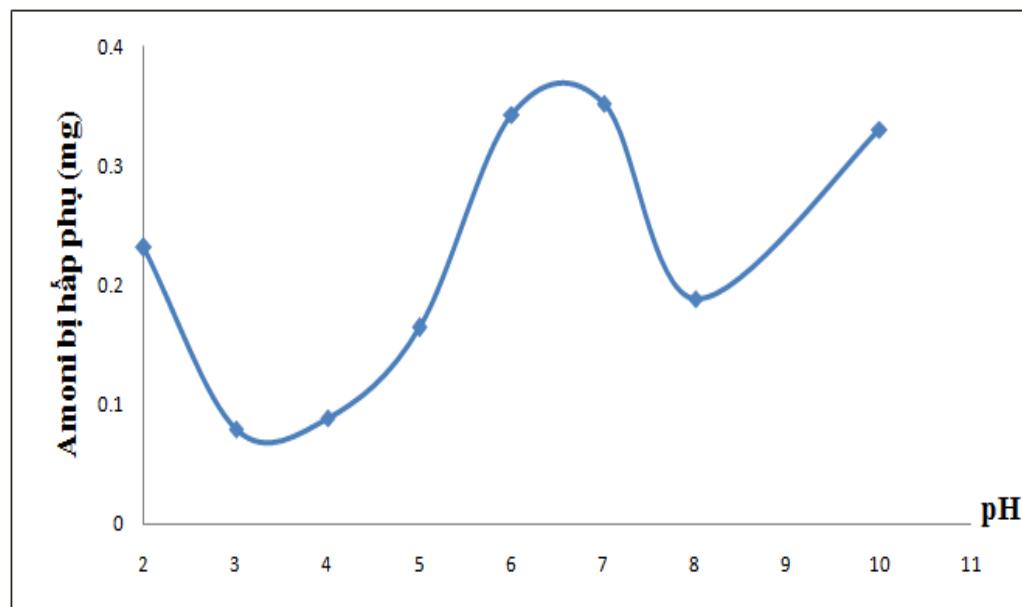
3.2.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ amoni của vật liệu hấp phụ

Nước thải thường có pH rất khác nhau tùy theo đặc trưng của nguồn thải. Vật liệu khi ứng dụng để xử lý nước thải, pH là yếu tố ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Để sử dụng vật liệu đạt hiệu suất cao cần tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH để tìm pH tối ưu cho việc sử dụng vật liệu.

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ amoni của vật liệu hấp phụ xỉ than được trình bày ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu

STT	pH	NH_4^+ bị hấp phụ (mg)
1	2	0,231
2	3	0,079
3	4	0,089
4	5	0,164
5	6	0,343
6	7	0,352
7	8	0,188
8	10	0,33

Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu

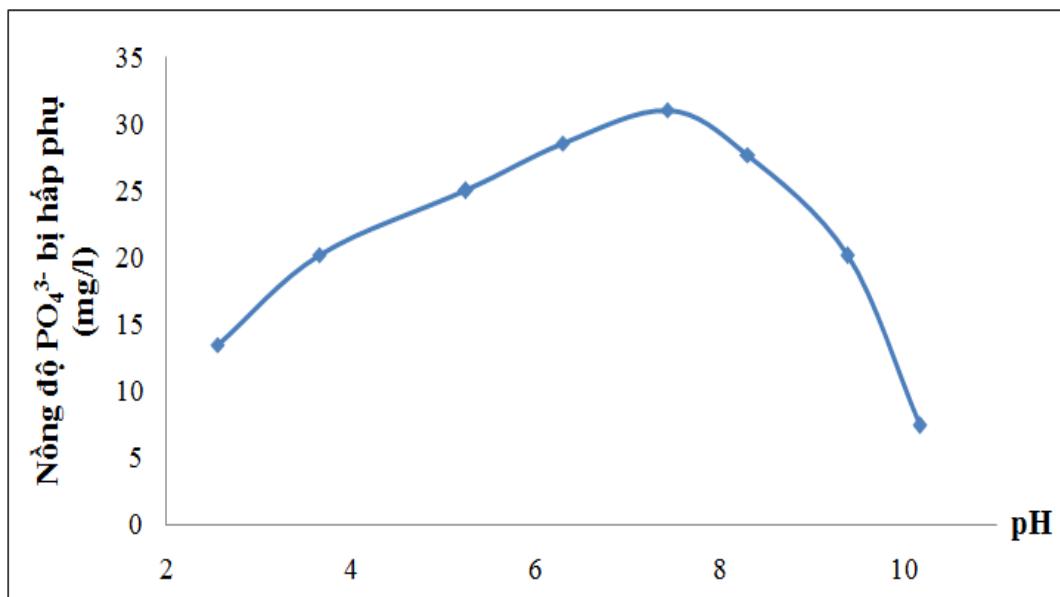
Nhận xét: Từ kết quả trên ta thấy: Giá trị pH mà tại đó vật liệu hấp phụ xỉ than hấp phụ amoni tốt nhất là: pH = 7

3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ photphat của vật liệu hấp phụ xỉ than được trình bày ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu

STT	pH	PO_4^{3-} bị hấp phụ (mg/l)
1	2	13,502
2	3	20,26
3	5	25,017
4	6	28,623
5	7	31,078
6	8	27,745
7	9	20,169
8	10	7,442



Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu

* Nhận xét:

Đối với PO_4^{3-} , giá trị pH mà tại đó vật liệu hấp phụ tốt nhất là: pH = 7

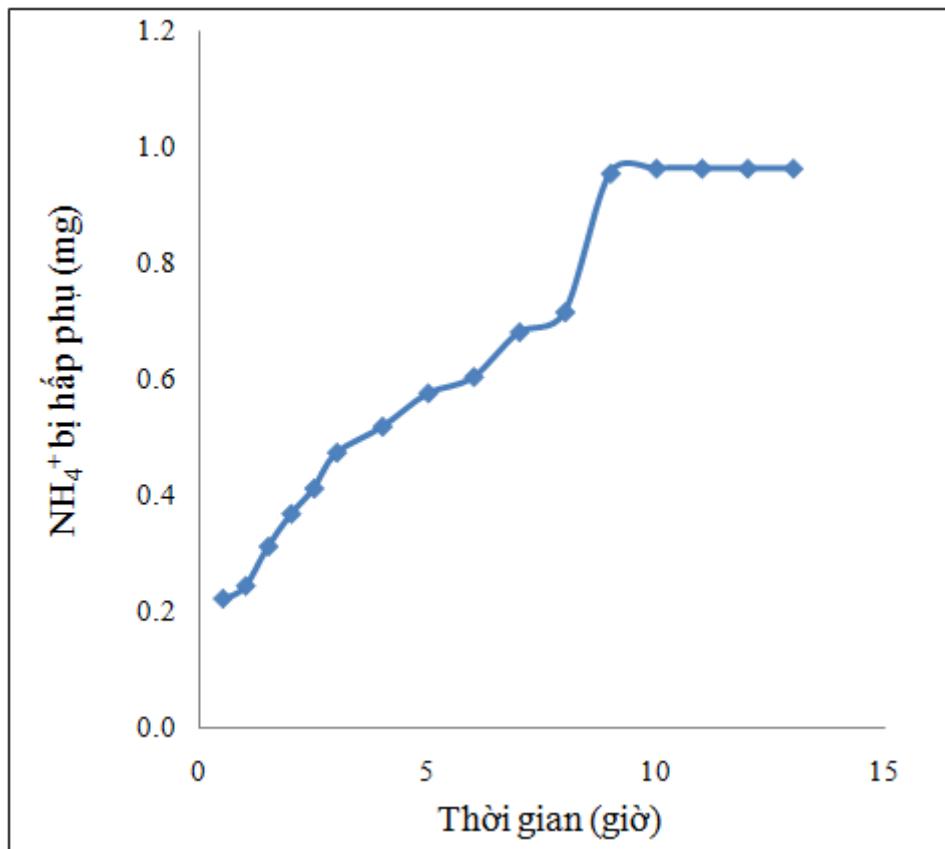
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của vật liệu hấp phụ xỉ than

3.3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ NH_4^+ của vật liệu

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ NH_4^+ của vật liệu được trình bày ở bảng 3.4.

Bảng 3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ amoni

STT	Thời gian (giờ)	Amoni bị hấp phụ (mg)
1	0,5	0,22
2	1	0,242
3	1,5	0,31
4	2	0,366
5	2,5	0,41
6	3	0,472
7	4	0,517
8	5	0,575
9	6	0,603
10	7	0,68
11	8	0,715
12	9	0,963
13	10	0,963
14	11	0,964



Hình 3.3. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp thụ NH_4^+ của vật liệu phụ thuộc vào thời gian.

Nhận xét:

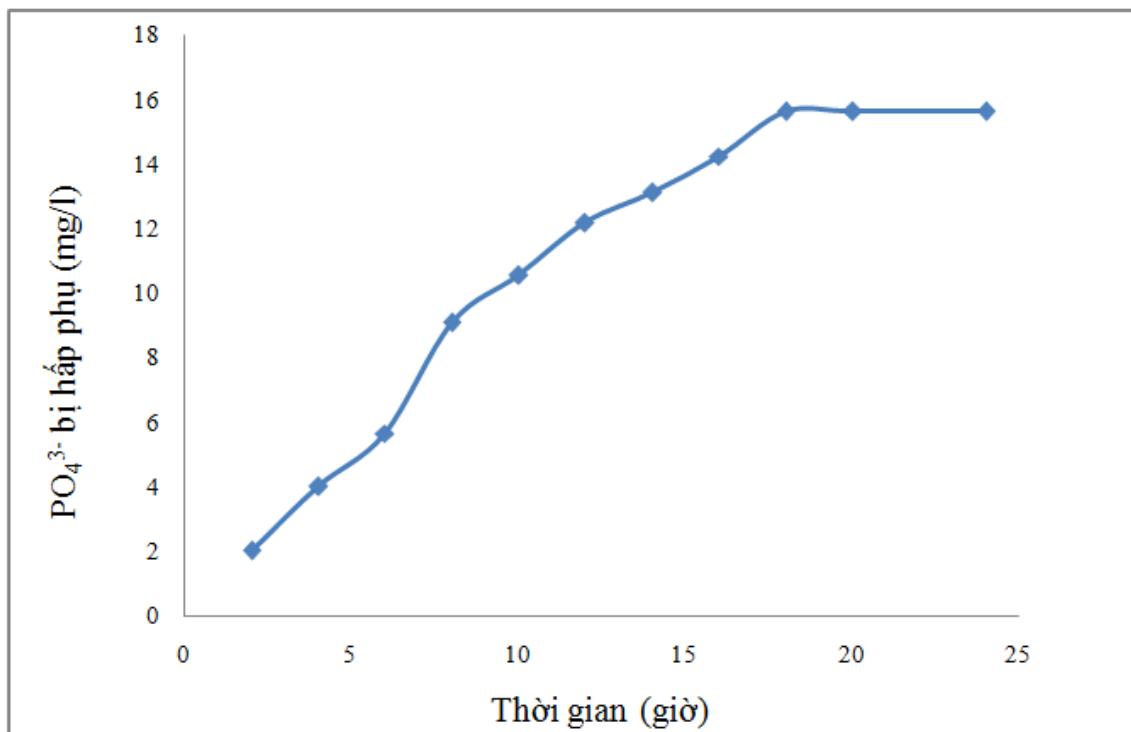
Từ kết quả của bảng 3.4 cho ta thấy: Đối với xỉ than thì quá trình hấp thụ NH_4^+ đạt trạng thái cân bằng sau khoảng thời gian là 9 giờ.

3.3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp thụ PO_4^{3-} của vật liệu

Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp thụ PO_4^{3-} của vật liệu, kết quả thu được trình bày ở bảng 3.5.

Bảng 3.5. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đối với PO_4^{3-}

STT	Thời gian (giờ)	PO_4^{3-} bị hấp phụ (mg/l)
1	2	2,01
2	4	4,03
3	6	5,67
4	8	9,11
5	10	10,56
6	12	12,2
7	14	13,11
8	16	14,25
9	18	15,65
10	20	15,65
11	24	15,65



Hình 3.4. Đồ thị biểu diễn khả năng hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu phụ thuộc vào thời gian

Nhận xét:

Từ kết quả của bảng 3.5 cho thấy: Đối với vật liệu hấp phụ xỉ than thì quá trình hấp phụ PO_4^{3-} đạt trạng thái cân bằng sau khoảng thời gian là 18 giờ.

3.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ amoni và phốt phat đến khả năng hấp phụ của vật liệu

3.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Sau khi đã khảo sát ảnh hưởng của pH và ảnh hưởng của thời gian tiếp tục tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu ở pH = 7, trong thời gian 9 giờ.

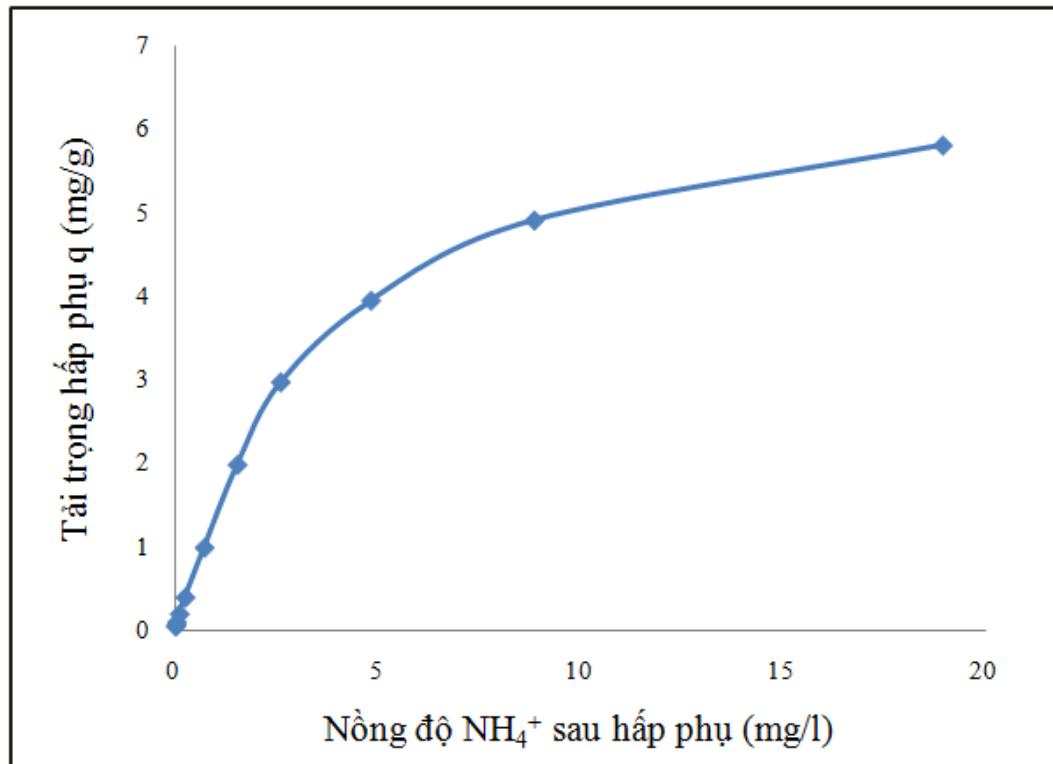
Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ xỉ than được trình bày ở bảng 3.6.

Kết quả biểu diễn dựa trên phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được trình bày trên đồ thị hình 3.5. Từ đồ thị xác định được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại q_{\max} của vật liệu hấp phụ đối với NH_4^+

Bảng 3.6. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu

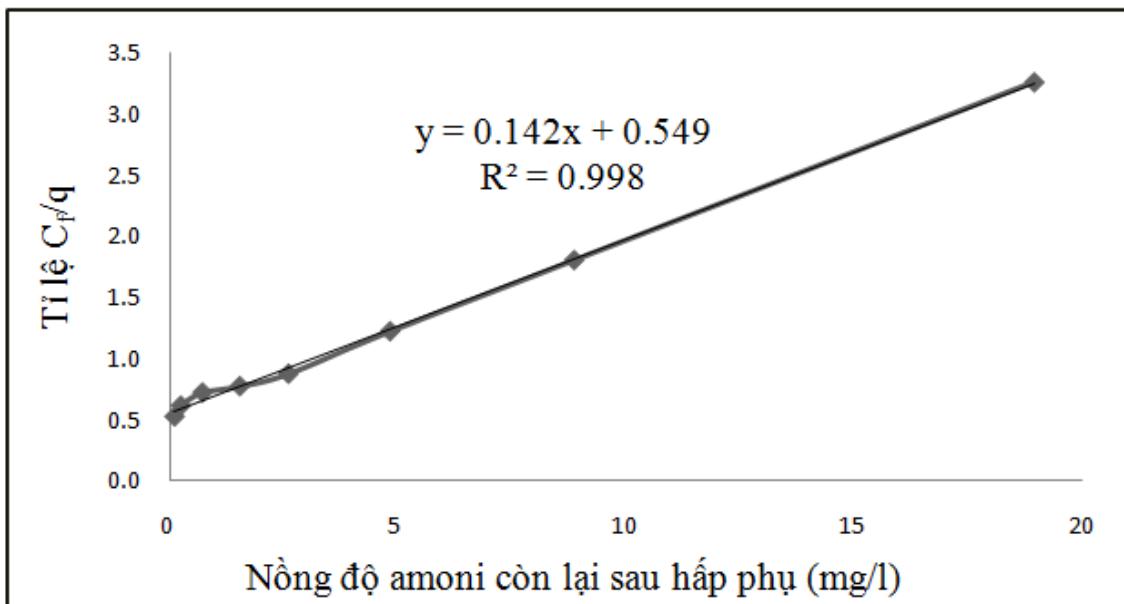
Nồng độ NH_4^+ ban đầu (mg/l)	Nồng độ NH_4^+ sau hấp phụ (mg/l)	q (mg/g)	C_f/q
5	0,008	0,05	0,161
7	0,022	0,07	0,318
10	0,038	0,1	0,382
20	0,104	0,199	0,524
40	0,244	0,398	0,613
100	0,715	0,998	0,72
200	1,531	1,985	0,771
300	2,599	2,974	0,874
400	4,827	3,952	1,221
500	8,859	4,91	1,804
600	18,938	5,81	3,259

Từ kết quả bảng 3.6 ta vẽ đồ thị biểu diễn được kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ đến khả năng hấp phụ của vật liệu



Hình 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ amoni đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ NH₄⁺ tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C_f/q và C_f theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ xi than được mô tả như hình 3.6.



Hình 3.6. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f

Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f được mô tả như phương trình :

$$y = 0,142x + 0,549$$

Ta có $\text{tg}\alpha = 1/q_{\max} \rightarrow q_{\max} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,142 = 7,042 \text{ (mg/g)}$

Như vậy, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với NH_4^+ là 7,042 (mg/g)

3.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu

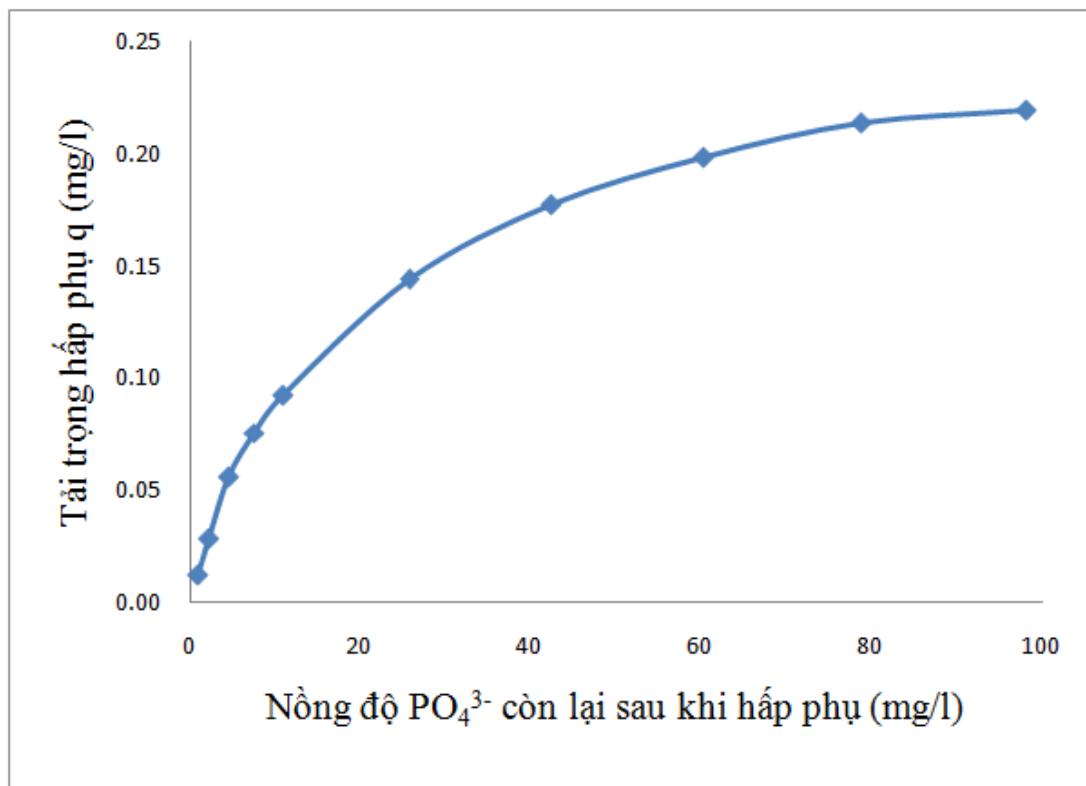
Sau khi đã khảo sát ảnh hưởng của pH và ảnh hưởng của thời gian tiếp tục tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu ở pH = 7, trong thời gian 18 giờ.

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ xỉ than được trình bày ở bảng 3.7.

Kết quả biểu diễn dựa trên phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir được trình bày trên đồ thị hình 3.7. Từ đồ thị xác định được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại q_{\max} của vật liệu hấp phụ đối với PO_4^{3-}

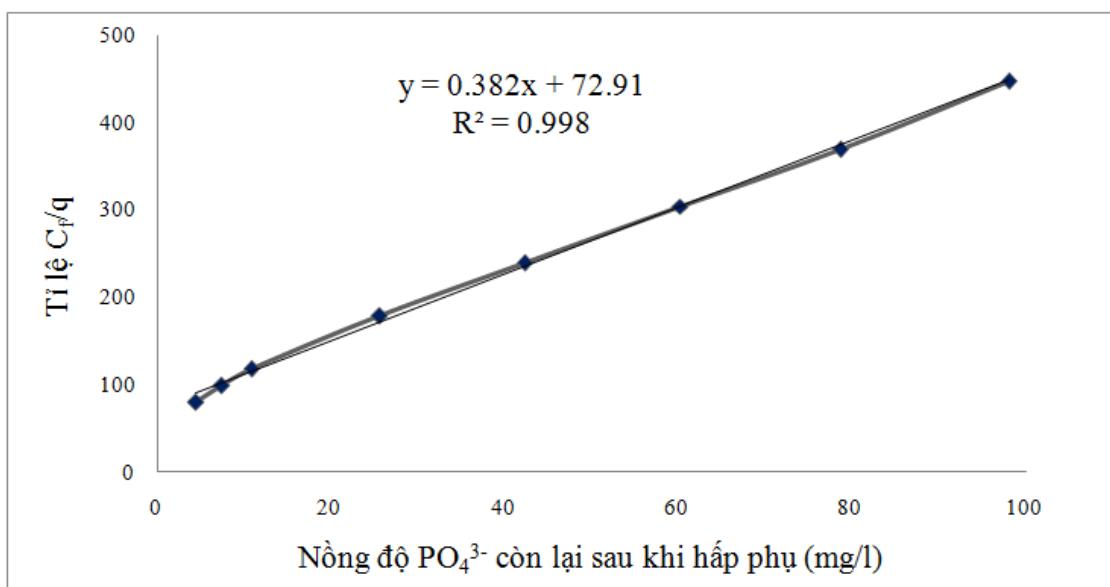
Bảng 3.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ phốt phát đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Nồng độ PO_4^{3-} ban đầu (mg/l)	Nồng độ PO_4^{3-} sau hấp phụ (mg/l)	q (mg/g)	C_f/q
2	0,82	0,01	69,23
5	2,21	0,03	79,35
10	4,45	0,06	80,33
15	7,48	0,08	99,6
20	10,82	0,09	117,82
40	25,67	0,14	179,07
60	42,33	0,18	239,62
80	60,21	0,2	304,29
100	78,7	0,21	369,42
120	98,09	0,22	447,72



Hình 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ phốt pho đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ PO₄³⁻ tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Dựa vào số liệu thực nghiệm thu được, vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C_f/q và C_f theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ xi than được mô tả như hình 3.8.



Hình 3.8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc C_f/q vào C_f

Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f được mô tả theo phương trình :

$$y = 0,382x + 72,91$$

Ta có $\text{tg}\alpha = 1/q_{\max} \rightarrow q_{\max} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,382 = 2,6178 \text{ (mg/g)}$

Như vậy tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với PO_4^{3-} là 2,62 (mg/g).

Nhận xét:

Các kết quả khảo sát cho thấy mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ xỉ than mô tả tốt số liệu thực nghiệm điều này thể hiện qua chỉ số hồi quy R^2 .

Tải trọng hấp phụ đạt cực đại q_{\max} tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của vật liệu hấp phụ đối với NH_4^+ là 7,042 (mg/g) và PO_4^{3-} là 2,62 (mg/g).

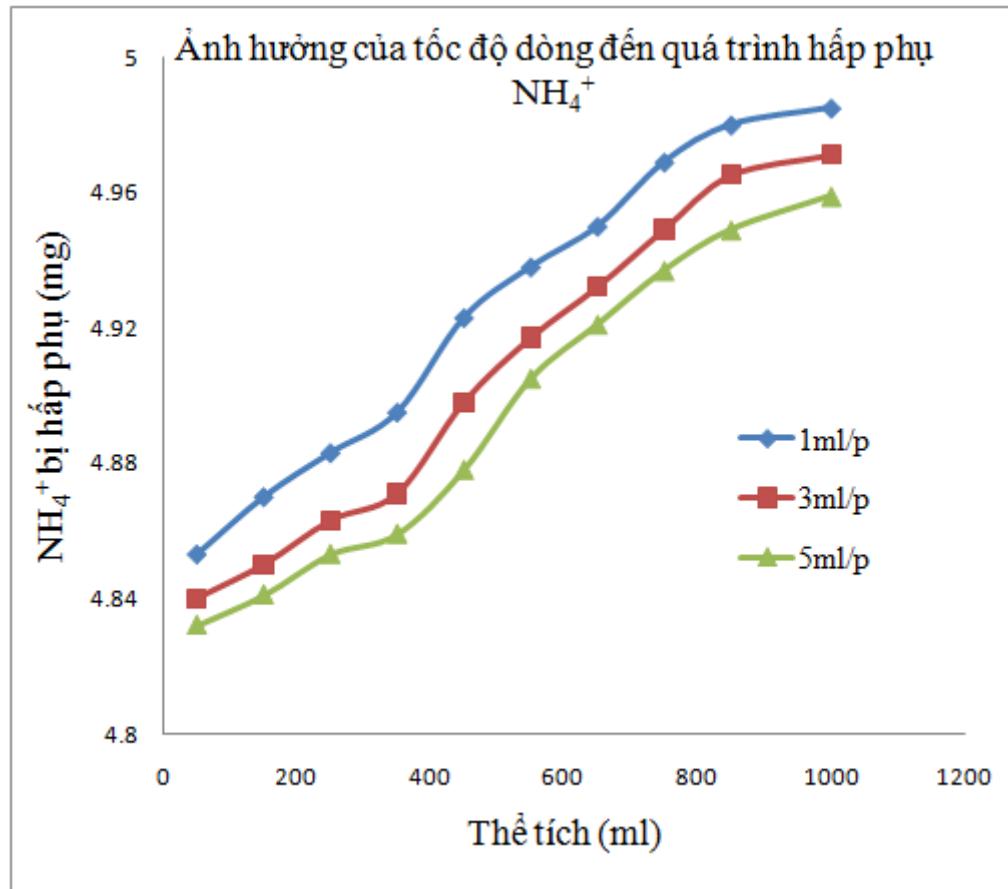
3.5. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ dòng đến sự hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-}

3.5.1. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến sự hấp phụ NH_4^+

Sau các thể tích mẫu khác nhau, chảy qua cột, tiến hành lấy mẫu phân tích lượng NH_4^+ bị hấp phụ với 3 tốc độ dòng 1ml/p, 3ml/p, 5ml/p. Kết quả thu được trên bảng 3.8 và hình 3.9.

Bảng 3.8. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến quá trình hấp phụ NH_4^+ của vật liệu.

STT	Thể tích NH_4^+ (ml)	Amoni bị hấp phụ (mg)		
		1ml/p	3ml/p	5ml/p
1	50	4,853	4,84	4,832
2	150	4,87	4,85	4,841
3	250	4,883	4,863	4,853
4	350	4,895	4,871	4,859
5	450	4,923	4,898	4,878
6	550	4,938	4,917	4,905
7	650	4,95	4,932	4,921
8	750	4,969	4,949	4,937
9	850	4,98	4,965	4,949
10	1000	4,985	4,971	4,959



Hình 3.9. Hình biểu diễn kết quả ảnh hưởng của tốc độ dòng đến sự hấp phụ NH_4^+ của vật liệu.

Nhận xét:

Như vậy các kết quả chứng tỏ rằng tốc độ dòng amoni chảy qua lớp xỉ than càng nhỏ có nghĩa thời gian dòng đó lưu lại trong vật liệu hấp phụ xỉ than càng lâu, NH_4^+ bị hấp phụ càng tăng. Do đó, hiệu suất tách loại NH_4^+ tăng.

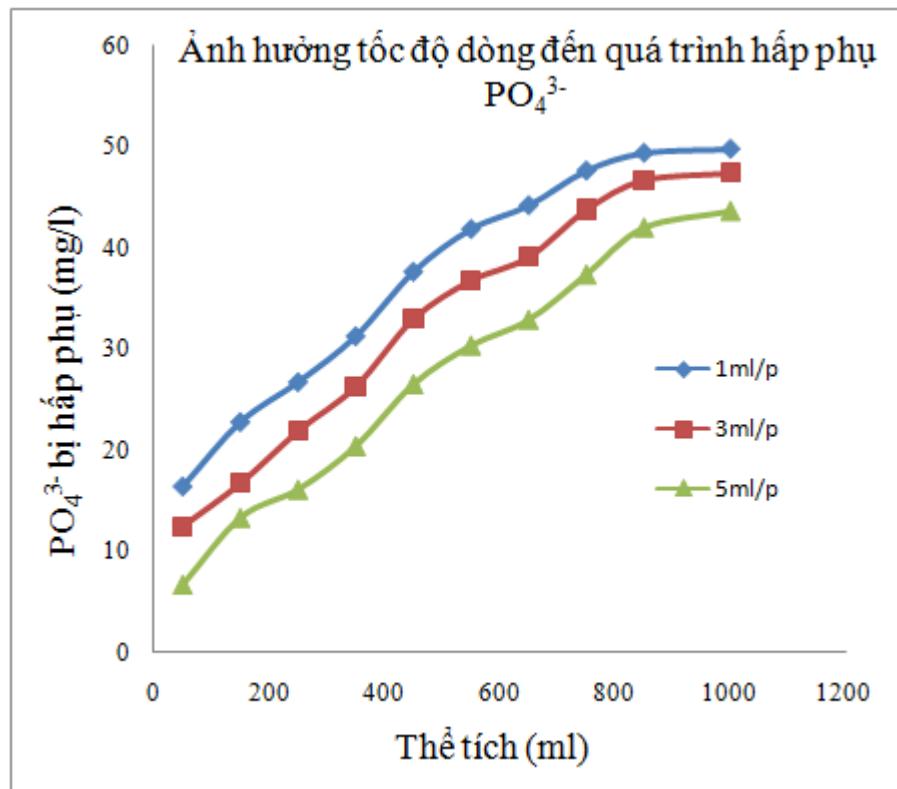
3.5.2. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến sự hấp phụ PO_4^{3-}

Để nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến sự hấp phụ PO_4^{3-} , tiến hành thí nghiệm tương tự giống như đối với NH_4^+ . Kết quả thu được bảng 3.9 và hình 3.10.

Bảng 3.9. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng tốc độ dòng đến quá trình hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu

STT	Thể tích PO_4^{3-} (ml)	PO_4^{3-} bị hấp phụ (mg/l)		
		1ml/p	3ml/p	5ml/p
1	50	16,455	12,515	6,758
2	150	22,818	16,758	13,364
3	250	26,758	21,909	16,152
4	350	31,303	26,303	20,455
5	450	37,667	32,97	26,576
6	550	41,897	36,758	30,394
7	650	44,242	39,061	32,939
8	750	47,667	43,727	37,424
9	850	49,424	46,667	42,061
10	1000	49,818	47,364	43,697

Từ kết quả bảng 3.9 ta vẽ được hình biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ dòng đến quá trình hấp phụ phốt phát của vật liệu hấp phụ xỉ than như sau:



Hình 3.10. Hình biến diễn kết quả ảnh hưởng của tốc độ dòng đến sự hấp phụ PO_4^{3-} của vật liệu.

Nhận xét:

Như vậy các kết quả chúng tỏ rằng khi tốc độ dòng PO_4^{3-} chảy qua lớp xỉ than của vật liệu hấp phụ càng nhỏ, càng tạo điều kiện cho PO_4^{3-} bị hấp phụ vào vật liệu. Do đó hiệu suất tách loại phốt phát tăng.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của xỉ than thu được một số kết quả sau:

1. So sánh khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} của xỉ than và than cháy dở: Kết quả thu được xỉ than có khả năng hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} tốt hơn than cháy dở.

2. Khảo sát và xác định pH tối ưu cho sự hấp phụ amoni và phốt phát của vật liệu hấp phụ: Đối với vật liệu hấp phụ xỉ than giá trị pH thích hợp cho sự hấp phụ NH_4^+ và PO_4^{3-} là $\text{pH} = 7$.

3. Khảo sát và xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu hấp phụ: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ NH_4^+ là 9 giờ và PO_4^{3-} là 18 giờ.

4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ NH_4^+ và PO_4^{3-} đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ xỉ than: tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với NH_4^+ và PO_4^{3-} như sau:

$$\text{NH}_4^+: q_{\max} = 7,042 \text{ mg/g}$$

$$\text{PO}_4^{3-}: q_{\max} = 2,62 \text{ mg/g}$$

5. Xây dựng được hệ thống nghiên cứu được ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến quá trình hấp phụ: Tốc độ dòng càng nhỏ khả năng tách loại NH_4^+ và PO_4^{3-} càng tốt.

Như vậy, việc sử dụng vật liệu hấp phụ xỉ than trong quá trình xử lý nguồn nước bị ô nhiễm amoni và phốt phát tỏ ra có nhiều ưu điểm. Tận dụng nguồn phế thải từ các nhà máy xí nghiệp và các hộ gia đình không những dễ kiểm rẻ tiền mà còn có khả năng tách loại NH_4^+ và PO_4^{3-} khá tốt

Với những thuận lợi trên đây đã mở ra một triển vọng khả quan cho việc nghiên cứu tận dụng nguồn phế liệu xỉ than làm vật liệu hấp phụ, thân thiện với

môi trường, góp phần vào quá trình xử lý nguồn nước bị ô nhiễm nhằm thực hiện mục tiêu “phát triển bền vững” của nước ta trong giai đoạn công nghiệp hóa – hiện đại hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Bảng, (2004), “*Giáo trình các phương pháp xử lý nước và nước thải*”, Đại học KHTN Hà Nội.
2. Lê Văn Cát, (2002), “*Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*”, NXB Thống kê, Hà Nội.
3. Đặng Kim Chi, (2006), “*Hóa học môi trường*”, NXB KH& KT Hà Nội.
4. Phạm Luận, Nguyễn Xuân Dũng, (1987), “*Sổ tay tra cứu pha chế dung dịch*”, NXB KH & KT Hà Nội.
5. Trần Tú Hiếu, (2000), “*Giáo trình hóa phân tích*”, Khoa hóa học, ĐHQG Hà Nội.
6. Lê Như Hùng, (2009), “*Cảm nang công nghệ và thiết bị mỏ hàm lò*”, q2, NXB KH & KT Hà Nội.
7. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, (2001), “*Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*”, NXB KH & KT Hà Nội.
8. Trần Tú Hiếu, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Văn Nội, (1999), “*Giáo trình hóa môi trường cơ sở*”, Khoa hóa học, ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội.
9. Phan Hữu Duy Quốc, “*Phân tích sử dụng tro xỉ than thải ra từ các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam*”, Viện khoa học công nghiệp, Đại học Tokyo, Nhật Bản.
10. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tué, (1997) “*Giáo trình hóa lý*”, t2, NXB Giáo Dục.

11. Nguyễn Đức Văn, (2000), “*Hóa học vô cơ*”, NXB Khoa học và kĩ thuật, Hà Nội.
12. Jian Yang, Su Wang, Zhibo Lu, Jian Yang, Shanjie Lou, (2009), “*Converter slag-coal cinder columns for the removal of phosphorous and other pollutants*”, journal of Hazardous Materials 168:331-337.
13. Su Wang, Jain Yang, Shan-Jie Lou, Jian Yang, (2010), “*Wastewater treatment performance of a vermicfilter enhancement by a converter slag- coal cinder filter*”, ecological engineering 36: 489-494.
14. <http://www.haisontq.com/tin-tuc-su-kien/tin-tuc/190-tinh-trang-o-nhiem-moi-truong-nuoc-tai-viet-nam.html>.