

**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 : Nguyễn Thị Huyền Anh

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Văn Dưỡng

HẢI PHÒNG – 2013

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

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THAN HOẠT TÍNH TỪ
LỖI NGÔ BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA VÀ
BIẾN TÍNH ĐỂ ỨNG DỤNG LÀM CHẤT HẤP PHỤ**

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

Sinh viên : Nguyễn Thị Huyền Anh

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Văn Dưỡng

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Nguyễn Thị Huyền Anh

Mã SV: 1353010026

Lớp: MT1301

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ lõi ngô bằng phương pháp oxy hóa và biến tính để ứng dụng làm chất hấp phụ”

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).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên:

Học hàm, học vị:

Cơ quan công tác:

Nội dung hướng dẫn:

.....

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 tháng năm 2013

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2013

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Người hướng dẫn

Nguyễn Thị Huyền Anh

TS. Nguyễn Văn Dương

Hải Phòng, ngày tháng năm 2013

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGŨT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh 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 cả số và chữ):

.....

.....

.....

Hải Phòng, ngày.... tháng năm 2013

Cán bộ hướng dẫn
(họ tên và chữ ký)

TS. Nguyễn Văn Dương

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Văn Dũng đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình em thực hiện đề tài khóa luận này.

Em cũng gửi lời cảm ơn tới tất cả các thầy cô trong khoa Kỹ thuật môi trường và toàn thể các thầy cô đã dạy em trong suốt khóa học tại trường ĐHDL Hải Phòng.

Và em cũng xin được gửi lời cảm ơn tới bạn bè và gia đình đã động viên và tạo điều kiện giúp đỡ em trong việc hoàn thành khóa luận này.

Do hạn chế về thời gian cũng như trình độ hiểu biết nên đề tài nghiên cứu này không 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!

Hải Phòng, 6 tháng 7 năm 2013

Sinh viên

Nguyễn Thị Huyền Anh

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

ĐTTN : Đề tài tốt nghiệp

VLHP: Vật liệu hấp phụ

Mn : Kí hiệu Mangan kim loại

STT : Số thứ tự

TCVN : Tiêu chuẩn Việt Nam

QCVN : Quy chuẩn Việt Nam

TCCP: Tiêu chuẩn cho phép

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	3
1.1. Ảnh hưởng của sự ô nhiễm kim loại tới sức khỏe con người	3
1.2. Mangan và ảnh hưởng của nó tới sức khỏe con người	3
1.2.1. Vai trò của Mangan	3
1.2.2. Độc tính của Mangan	4
1.3. Quá trình hấp phụ	6
1.3.1. Hiện tượng hấp phụ	6
1.3.1.1. Hấp phụ vật lý	6
1.3.1.2. Hấp phụ hóa học	6
1.3.2. Hấp phụ trong môi trường nước	7
1.3.3. Động học hấp phụ	7
1.3.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ	8
1.4. Tổng quan về than hoạt tính	12
1.4.1. Thành phần hóa học của than	12
1.4.2. Phương pháp chế tạo than hoạt tính	13
1.4.3. Ứng dụng than hoạt tính	14
1.4.4. Giới thiệu về nguyên liệu lõi ngô	15
1.5. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN24:2009)..	16
1.5.1. Phạm vi áp dụng	16
1.5.2. Giá trị giới hạn	17
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	20
2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của khóa luận	20
2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu	20
2.1.2. Nội dung nghiên cứu	20
2.2. Dụng cụ và hóa chất	20
2.2.1. Thiết bị	20
2.2.2. Hóa chất	21
2.3. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ	21

2.4. Phương pháp xác định Mangan.....	22
2.4.1. Nguyên tắc xác định Mn^{2+}	22
2.4.2. Dụng cụ chuẩn xác định Mn^{2+}	23
2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ.....	25
2.5.1. Ảnh hưởng của pH	25
2.5.2. Ảnh hưởng của thời gian.....	25
2.5.3. Ảnh hưởng của khối lượng.....	26
2.5.4. Xác định tải trọng hấp phụ.....	26
2.6. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ.....	26
2.6.1. Khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu hấp phụ.....	26
2.6.2. Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu hấp phụ.....	26
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ mangan của vật liệu.	27
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ mangan của vật liệu.	28
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến khả năng hấp phụ mangan.	29
3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của VLHP.....	31
3.5. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh VLHP với mangan.....	33
CHƯƠNG IV: KẾT LUẬN.	35
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	36

DANH MỤC HÌNH

Hình 1. 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir	11
Hình 1. 2. Đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb}	11
Hình 1.3. Than hoạt tính.....	13
Hình 2.1. Lõi ngô trước khi oxy hóa.....	22
Hình 2.2. Lõi ngô đang được than hóa.....	22
Hình 2.3. Màu tím đặc trưng của ion MnO_4^-	23
Hình 2.4: Phương trình đường chuẩn Mn	25
Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu	27
Hình 3.2: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu ..	29
Hình 3.3 : Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Mn^{2+}	30
Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ mangan đến khả năng hấp phụ của vật liệu	32
Hình 3.5. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f	32

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1. Một số đường đẳng nhiệt hấp phụ thông dụng	9
Bảng 1.2. Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp	17
Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Mangan	24
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu	27
Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ mangan ..	28
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến sự hấp phụ mangan.....	30
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} khả năng hấp phụ của vật liệu.....	31
Bảng 3.5. Kết quả hấp phụ Mn^{2+} bằng VLHP trong 120 phút.....	33
Bảng 3.6. Bảng kết quả giải hấp của Mn (II) bằng NaOH.....	33
Bảng 3.7. Kết quả tái sinh VLHP.....	34

LỜI MỞ ĐẦU

Môi trường là một nhân tố có ảnh hưởng quyết định đến sự tồn tại và phát triển của mỗi con người, mỗi quốc gia trên thế giới. Chính vì vậy bảo vệ môi trường và đảm bảo phát triển bền vững là vấn đề có tính sống còn của mỗi quốc gia trên toàn cầu.

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển của nền công nghiệp nước ta, tình hình ô nhiễm môi trường cũng gia tăng đến mức báo động. Do đặc thù của nền công nghiệp mới phát triển, chưa có sự quy hoạch tổng thể và nhiều nguyên nhân khác nhau như: điều kiện kinh tế của nhiều xí nghiệp còn khó khăn hoặc do chí phí xử lý ảnh hưởng đến lợi nhuận nên hầu như chất thải công nghiệp của nhiều nhà máy chưa được xử lý mà thải thẳng ra môi trường. Mặt khác nước ta là một nước đông dân, có mật độ dân cư cao, nhưng trình độ nhận thức của con người về môi trường còn chưa cao. Điều đó dẫn tới sự ô nhiễm trầm trọng của môi trường sống, ảnh hưởng đến sự phát triển toàn diện của đất nước, sức khỏe, đời sống của nhân dân cũng như mỹ quan của khu vực.

Ô nhiễm môi trường nói chung và ô nhiễm môi trường nước nói riêng ngày càng trở thành vấn đề đáng lo ngại. Môi trường nước bị ô nhiễm do nhiều nguyên nhân khác nhau trong đó ô nhiễm do các kim loại nặng là nguyên nhân gây ra đáng kể. Độc tính của các kim loại nặng gây hậu quả xấu đến sức khỏe con người và môi trường sinh thái. Trừ một số kim loại nặng ở dạng vi lượng cần thiết cho sự sống, còn phần lớn khi ở hàm lượng cao thì chúng là tác nhân gây độc. Những kim loại này thông qua chuỗi thức ăn đi vào cơ thể con người, tích lũy trong các cơ quan của cơ thể và khi quá giới hạn cho phép chúng gây hại cho cơ thể.

Các kim loại nặng thường được phát sinh nhiều tại các cơ sở mạ điện, gia công kim loại, sản xuất pin - acqui, khai thác mỏ, sơn.... Đặc biệt, tại những cơ sở chưa đầu tư hệ thống xử lý thì các kim loại nặng được xả thải trực tiếp vào nguồn nước.

Biện pháp tối ưu để xử lý các kim loại nặng là phương pháp hoá học: đưa các kim loại nặng về dạng kết tủa hoặc oxy hoá thành dạng không độc, tuy nhiên với một số kim loại nặng mà giới hạn cho phép ở nồng độ rất thấp thì phương pháp trên tỏ ra không hiệu quả mà phương pháp hấp phụ và trao đổi ion tỏ ra có ưu việt hơn. Từ đó, các vật liệu hấp phụ trao đổi ion được đầu tư nghiên cứu rất nhiều, nổi bật là: than hoạt tính, nhựa trao đổi ion và zeolit.... Ưu điểm các vật liệu này là khả năng hấp phụ lớn nhưng chúng vẫn không thể sử dụng rộng rãi cho mọi đối tượng nước thải vì giá thành cao.

Vì vậy, để tìm ra một loại vật liệu vừa có khả năng hấp phụ vừa sẵn có để sử dụng rộng rãi cho nhiều đối tượng nước thải là việc làm cần thiết. Với mục đích góp phần vào việc bảo vệ môi trường trong việc xử lý một số kim loại bằng phương pháp hấp phụ, bản khoá luận này chúng tôi tập trung nghiên cứu đề tài:

“Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ lõi ngô bằng phương pháp oxy hóa và biến tính để ứng dụng làm chất hấp phụ”

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1. Ảnh hưởng của sự ô nhiễm kim loại tới sức khỏe con người

Ở hàm lượng nhỏ một số kim loại nặng là các nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể người và sinh vật phát triển bình thường, nhưng khi có hàm lượng lớn chúng lại thường có độc tính cao. Khi được thải ra môi trường, một số hợp chất kim loại nặng bị tích tụ và đọng lại trong đất, song có một số hợp chất có thể hòa tan dưới tác động của nhiều yếu tố khác nhau. Điều này tạo điều kiện để các kim loại nặng có thể phát tán rộng vào nguồn nước ngầm, nước mặt và gây ô nhiễm. Các kim loại nặng có mặt trong nước, đất qua nhiều giai đoạn khác nhau trước sau cũng đi vào chuỗi thức ăn của con người. Khi nhiễm vào cơ thể, kim loại nặng tích tụ trong các mô, tác động đến các quá trình sinh hóa (các kim loại nặng thường có ái lực lớn với nhóm $-SH-SCH_3$ của enzym trong cơ thể). Ở người, kim loại nặng có thể tích tụ vào nội tạng như: gan, thận, xương khớp gây nhiều căn bệnh nguy hiểm như: ung thư, thiếu máu, ngộ độc....[3]

1.2. Mangan và ảnh hưởng của nó tới sức khỏe con người

Mangan (Mn) là kim loại đầu tiên được Gabriel Bertrand xem như nguyên tố vi lượng cơ bản đối với sự sống. Mn có nhiều vai trò quan trọng trong cơ thể như: tác động đến hô hấp tế bào, phát triển xương, chuyển hóa glucit, hoạt động của não, cảm giác cân bằng. Mn có hàm lượng cao trong một số enzym [10].

1.2.1. Vai trò của Mangan

Mọi sinh vật đều cần mangan để tồn tại và phát triển. Trong cơ thể người, mangan duy trì hoạt động của một số men quan trọng và tăng cường quá trình tạo xương. Hằng ngày, mỗi người trưởng thành cần có 2 - 5mg mangan. Mangan có nhiều ở ngũ cốc còn nguyên vỏ cám (ví dụ gạo lứt, bột mì chế biến từ ngũ cốc nguyên hạt), trong các loại rau và hoa quả cũng có một lượng đáng kể mangan.

Mangan hoạt hóa một vài enzyme và có thể can thiệp vào sự ức chế chuyển động của Canxi trong một vài tế bào. Nó đóng một vai trò không rõ ràng

trong sự cân bằng của đường máu và quá trình tổng hợp cholesterol, cũng như tiến trình hình thành bộ xương.

Ngược lại, vai trò của nó quá trình trong tổng hợp urê và trung hòa các anion superoxyde của gốc tự do, trong trung tâm năng lượng của tế bào cùng những lap thể được biết rõ. Mangan trong ty lap thể cũng như đồng trong tế bào có vai trò là chất chống ôxy hóa. Ngược lại, giống như đồng khi quá nhiều hoặc không được kiểm soát sẽ trở thành nhân tố tiền ôxy hóa gây độc. Não dường như đặc biệt nhạy cảm với những tác dụng âm tính của mangan, nó gây ra một vài dạng bệnh như parkinson [11].

Trong công nghiệp: Mangan có vai trò quan trọng trong sản xuất sắt thép vì có tác dụng khử lưu huỳnh, khử ôxi, và mang những đặc tính của hợp kim. Trong những mục đích khác, mangan là thành phần chủ yếu trong việc sản xuất thép không rỉ với chi phí thấp, và có trong hợp kim nhôm. Nó còn được thêm vào dầu hỏa để giảm tiếng nổ lọc xọc cho động cơ. Mangan đioxit được sử dụng trong pin khô, hoặc làm chất xúc tác. Mangan được dùng để tẩy màu thủy tinh (loại bỏ màu xanh lục do sắt tạo ra), hoặc tạo màu tím cho thủy tinh. Mangan ôxít là một chất nhuộm màu nâu, dùng để chế tạo sơn, và là thành phần của màu nâu đen tự nhiên. Kali pemanganat là chất ôxi hóa mạnh, dùng làm chất tẩy uế trong hóa học và y khoa. Phốtphát hóa mangan là phương pháp chống rỉ và ăn mòn cho thép. Nó thường hay được dùng để sản xuất tiền xu.

Các hợp chất mangan được sử dụng để làm chất tạo màu và nhuộm màu cho gốm và thủy tinh. Màu nâu của gốm đôi khi dựa vào các hợp chất mangan. Trong ngành công nghiệp thủy tinh, các hợp chất mangan được dùng cho 2 hiệu ứng. Mangan(III) phản ứng với sắt(II) để tạo ra màu lục đậm trong thủy tinh bằng cách tạo ra sắt(III) ít màu hơn và màu hồng nhạt của mangan(II) kết hợp với màu còn lại của sắt (III).

1.2.2. Độc tính của Mangan

Nguồn phát thải mangan: Phát sinh nhiều tại các cơ sở mạ điện, gia công kim loại, sản xuất pin - acqui, khai thác mỏ, sơn, sản xuất hợp kim....

Ở hàm lượng nhỏ dưới 0,1mg/lít thì mangan có lợi cho sức khỏe. Tuy nhiên nếu mangan có hàm lượng cao (từ 1-5mg/lít) sẽ gây ảnh hưởng đến một số cơ quan nội tạng của cơ thể.

Mangan có độc tính rất thấp và không gây ung thư. Ở hàm lượng cao hơn 0,15 mg/l có thể tạo ra vị khó chịu, làm hoen ố quần áo. Tiêu chuẩn nước uống và nước sạch đều quy định hàm lượng mangan nhỏ hơn 0,5 mg/l.

Mangan quá cao cản trở sự hấp thu sắt ở chế độ ăn uống. Khi lượng mangan dư thừa kéo dài có thể dẫn đến thiếu máu thiếu sắt. Lượng mangan tăng làm suy yếu hoạt động của đồng Metallo - enzyme. Mangan quá tải thường là do ô nhiễm công nghiệp. Người lao động trong công nghiệp chế biến mangan có nguy cơ cao nhất. Nước giàu mangan có thể là nguyên nhân của lượng mangan quá mức và có thể làm tăng sự phát triển của vi khuẩn trong nước.

Ngộ độc Mangan đã được tìm thấy trong số người lao động trong ngành công nghiệp sản xuất ắc quy. Triệu chứng ngộ độc tương tự như những người bệnh Parkinson (run, cơ bắp cứng) và lượng mangan quá mức có thể gây ra cao huyết áp ở bệnh nhân trên 40 tuổi. Tăng đáng kể nồng độ mangan đã được tìm thấy ở những bệnh nhân bị viêm gan và xơ gan nghiêm trọng, ở những bệnh nhân chạy thận và ở bệnh nhân bị nhồi máu cơ tim [9].

Nhiễm độc mangan có thể gặp ở nhiều thể. Thể phổ biến nhất là thể thần kinh. Ngoài ra, còn gặp các rối loạn nội tiết, huyết học, tiêu hoá, các tổn thương gan, thận, phổi, mũi họng.

Các triệu chứng về thần kinh rõ rệt nhất khi nhiễm độc mangan: Lúc đầu thường là nhức đầu, suy nhược, ngủ kém, rối loạn thăng bằng, dáng đi vụng về, ngượng ngập. Ở giai đoạn bệnh phát triển sẽ có những triệu chứng giống hội chứng Parkinson, run tay nhẹ còn làm được việc, nhưng sau đó run nặng, bệnh nặng thêm, không lao động và tự phục vụ được.

Việc phát hiện bệnh sớm cũng chỉ chủ yếu dựa vào các triệu chứng như: nhức đầu, ngủ kém, dáng đi ngập ngừng.

1.3. Quá trình hấp phụ

1.3.1. Hiện tượng hấp phụ

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí - rắn, lỏng - rắn, khí - lỏng, lỏng - lỏng). Chất có bề mặt, trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, còn chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ.

Ngược với quá trình hấp phụ là quá trình giải hấp phụ. Đó là quá trình đi ra của chất bị hấp phụ khỏi lớp bề mặt chất hấp phụ.

Hiện tượng hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất lực tương tác mà người ta phân biệt hai loại là hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

1.3.1.1. Hấp phụ vật lý

Các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion...) ở bề mặt phân chia pha bởi lực liên kết Van Der Waals yếu. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng.

Trong hấp phụ vật lý, các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không hình thành các liên kết hóa học) mà chất bị hấp phụ chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ. Ở hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ không lớn.

1.3.1.2. Hấp phụ hóa học

Hấp phụ hóa học xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí...). Nhiệt hấp phụ hóa học lớn, có thể đạt tới giá trị 800kJ/mol [2].

Trong thực tế sự phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối, vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt. Trong một số quá trình hấp phụ xảy ra đồng thời cả hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

1.3.2. Hấp phụ trong môi trường nước

Trong nước, tương tác giữa một chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phức tạp hơn rất nhiều vì trong hệ có ít nhất là ba thành phần gây tương tác: nước, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ. Cặp nào có tương tác mạnh thì hấp phụ xảy ra cho cặp đó. Tính chọn lọc của cặp tương tác phụ thuộc vào yếu tố: độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa hoặc tính kỵ nước của chất bị hấp phụ, mức độ kỵ nước của các chất bị hấp phụ trong môi trường nước.

Trong nước, các ion kim loại bị bao bọc bởi một lớp vỏ các phân tử nước tạo nên các ion bị hidrat hóa. Bán kính của lớp vỏ hidrat là yếu tố cản trở tương tác tĩnh điện. Với các ion cùng điện tích thì ion có kích thước lớn sẽ hấp phụ tốt hơn do có độ phân cực lớn hơn và lớp vỏ hidrat nhỏ hơn. Với các ion có điện tích khác nhau, khả năng hấp phụ của các ion có điện tích cao tốt hơn nhiều so với ion có điện tích thấp.

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH. Sự thay đổi pH không chỉ dẫn đến sự thay đổi về bản chất của chất bị hấp phụ (các chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay trung tính phân li khác nhau ở các giá trị pH khác nhau) mà còn làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ.

1.3.3. Động học hấp phụ

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ, vì vậy quá trình động học hấp phụ xảy ra theo một loạt các giai đoạn kế tiếp nhau:

- Các chất bị hấp phụ chuyển động tới bề mặt chất hấp phụ - Giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.
- Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản - giai đoạn khuếch tán màng.
- Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ
- Giai đoạn khuếch tán trong mao quản.

- Các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ - giai đoạn hấp phụ thực sự.

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định không chế chủ yếu toàn bộ quá trình hấp phụ.

1.3.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Quá trình hấp phụ là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang. Theo thời gian, lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược trở lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Một hệ hấp phụ khi đạt đến trạng thái cân bằng, lượng chất bị hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ:

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C) \quad (1.1)$$

Ở nhiệt độ không đổi ($T = \text{const}$), đường biểu diễn sự phụ thuộc của q vào P hoặc C ($q = f_T(P \text{ hoặc } C)$) được gọi là đường đẳng nhiệt hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể được xây dựng trên cơ sở lý thuyết, kinh nghiệm hoặc bán kinh nghiệm tùy thuộc vào tiền đề, giả thiết, bản chất và kinh nghiệm xử lý số liệu thực nghiệm.

❖ Dung lượng hấp phụ cân bằng

Dung lượng hấp phụ cân bằng là khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng trong điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ.

$$q = \frac{C_0 - C_{cb}}{m} \cdot V$$

Trong đó:

q : Dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)

V : Thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l)

m : Khối lượng chất bị hấp phụ (g)

C_0 : Nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/l)

C_{cb} : Nồng độ của chất hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l)

❖ *Hiệu suất hấp phụ*

Hiệu suất hấp phụ là tỉ số giữa nồng độ dung dịch bị hấp phụ và nồng độ dung dịch ban đầu.

$$H = \frac{c_0 - c_{cb}}{c_0} \cdot 100$$

Một số đường đẳng nhiệt hấp phụ thông dụng được nêu ở bảng 1.2

Bảng 1. 1. Một số đường đẳng nhiệt hấp phụ thông dụng [2]

Đường đẳng nhiệt hấp phụ	Phương trình	Bản chất sự hấp phụ
Langmuir	$\frac{v}{v_m} = \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$	Vật lí và hóa học
Henry	$v = k \cdot p$	Vật lí và hóa học
Freundlich	$v = k \cdot p^{\frac{1}{n}}, (n > 1)$	Vật lí và hóa học
Shlygin-Frumkin-Temkin	$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{a} \ln C_0 \cdot p$	Hóa học
Brunauer-Emmett-Teller (BET)	$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{v_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0}$	Vật lí, nhiều lớp

Trong các phương trình trên, V là thể tích chất bị hấp phụ, V_m là thể tích hấp phụ cực đại, p là áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí, P₀ là áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tinh khiết ở cùng nhiệt độ. Các kí hiệu a, b, k, n là các hằng số.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir được xây dựng dựa trên các giả thuyết:

- 1) Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định.
- 2) Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân.

3) Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các tiểu phân là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Phương trình Langmuir xây dựng cho hệ hấp phụ khí - rắn có dạng:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{b.p}{1 + b.p} \quad (1.2)$$

Trong đó:

- V , v_m lần lượt là thể tích chất bị hấp phụ, thể tích chất bị hấp phụ cực đại.
- P là áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí .
- B là hằng số.

Tuy vậy, phương trình này cũng có thể áp dụng được cho quá trình hấp phụ trong môi trường nước. Khi đó có thể biểu diễn phương trình Langmuir như sau:

$$q = q_{\max} \frac{K.C_{cb}}{1 + K.C_{cb}} \quad (1.3)$$

Trong đó :

- C_{cb} là nồng độ chất bị hấp phụ ở trạng thái cân bằng.
- q , q_{\max} lần lượt là dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ cực đại.
- K là hằng số Langmuir.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ là rất nhỏ ($K.C \ll 1$) ta có: $q = q_{\max} \cdot K.C$.

Như vậy, dung lượng hấp phụ tỷ lệ thuận với nồng độ chất bị hấp phụ.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ càng lớn ($K.C \gg 1$) thì $q < q_{\max}$. Tức, dung lượng hấp phụ sẽ đạt một giá trị không đổi khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ. Khi đó bề mặt chất hấp phụ đã được bão hòa bởi một đơn lớp các phân tử chất bị hấp phụ.

Phương trình (1.3) chứa hai thông số là q_{\max} và hằng số K . Dung lượng hấp phụ cực đại q_{\max} có một giá trị xác định tương ứng với số tâm hấp phụ còn hằng số K phụ thuộc cặp tương tác giữa chất hấp phụ, chất bị hấp phụ và nhiệt

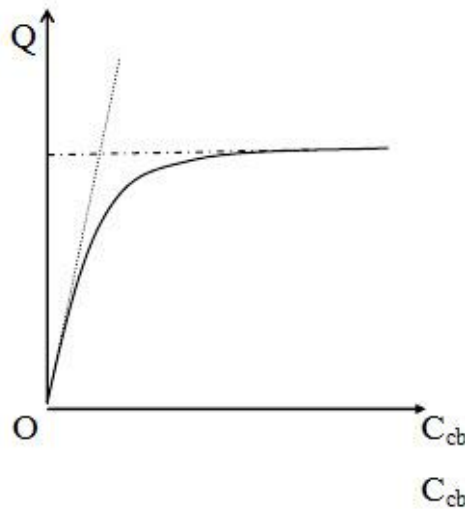
độ. Từ các số liệu thực nghiệm có thể xác định q_{\max} và hằng số K bằng phương pháp tối ưu hay đơn giản là bằng phương pháp đồ thị.

Với phương pháp đồ thị, phương trình (1.3) được viết thành:

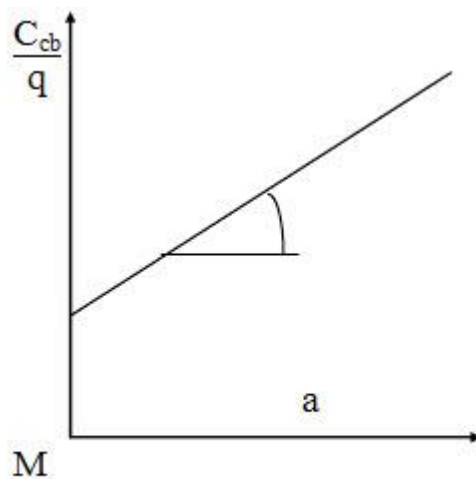
$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_{cb} \quad (1.4)$$

Từ số liệu thực nghiệm vẽ đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/q theo C_{cb} .

Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} có dạng như ở hình 1.1 và hình 1.2



Hình 1. 1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir



Hình 1. 2. Đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/ q vào C_{cb}

Từ đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/ q vào C_{cb} dễ dàng tính được q_{\max} và hằng số K .

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir có dạng đơn giản, cho phép giải thích khá thỏa đáng các số liệu thực nghiệm.

1.4. Tổng quan về than hoạt tính

1.4.1. Thành phần hóa học của than [4]

Than hoạt tính là một chất gồm chủ yếu là nguyên tố carbon ở dạng vô định, một phần nữa có dạng tinh thể vụn grafit. Ngoài carbon thì phần còn lại thường là tàn tro, mà chủ yếu là các kim loại kiềm và vụn cát. Than hoạt tính có diện tích bề mặt ngoài rất lớn nên được ứng dụng như một chất lý tưởng để lọc hút nhiều loại hóa chất.

Diện tích bề mặt của than hoạt tính nếu tính ra đơn vị khối lượng thì là từ 500 đến 2500 m²/g. Bề mặt riêng rất lớn này là hệ quả của cấu trúc xơ rỗng mà chủ yếu là do thừa hưởng từ nguyên liệu hữu cơ xuất xứ, qua quá trình chưng khô (sấy) ở nhiệt độ cao trong điều kiện yếm khí. Phần lớn các vết rỗng – nút vi mạch, đều có tính hấp thụ rất mạnh và chúng đóng vai trò các rãnh chuyển tải.

Thuộc tính làm tăng ý nghĩa của than hoạt tính còn ở phương diện nó là chất không độc (kể cả một khi đã ăn phải nó), than hoạt tính được tạo từ gỗ và than đá thường có giá thành thấp, từ xơ dừa, vỏ trái cây thì giá thành cao và chất lượng hơn. Chất thải của quá trình chế tạo than hoạt tính dễ dàng được tiêu hủy bằng phương pháp đốt. Nếu như các chất đã được lọc là những kim loại nặng thì việc thu hồi lại, từ tro đốt, cũng rất dễ.



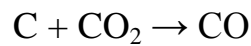
Hình 1.3. Than hoạt tính

1.4.2. Phương pháp chế tạo than hoạt tính

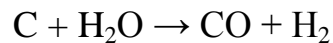
Các nguyên liệu thường được dùng để sản xuất than hoạt tính là các cây thuộc họ tre, và gáo dừa... ưu điểm của các nguyên liệu này là nguyên liệu đã chứa hệ thống mao quản lớn có kích thước nằm trong khoảng 10 - 50 μm . Nhưng nhược điểm là giá thành sản phẩm cao nên không phù hợp để xử lý nước thải. Hiện nay, để xử lý nước thải người ta quan tâm đến loại than hoạt tính được chế tạo từ các phế phẩm nông nghiệp như: xơ dừa, trấu, sợi đay, bã mía có thành phần chủ yếu là cellulose (xơ dừa, sợi đay, bã mía) và bán cellulose (hemicellulose, trấu).

Quá trình sản xuất than hoạt tính gồm hai giai đoạn chính: than hoá và hoạt hoá. Quá trình than hóa chủ yếu được chế tạo phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ từ 850°C - 950°C trong điều kiện yếm khí, để tăng cường khả năng hấp phụ của than người ta có thể hoạt hóa than bằng hơi nước, khí CO_2 , kẽm clorua hoặc axit H_2SO_4 đặc....

Trong quá trình đó, xảy ra các phản ứng, ví dụ khi dùng CO_2



Khi dùng hơi nước:



Các phản ứng trên (đốt cháy một phần than đá) đã tạo nên độ xốp với bề mặt chứa các nhóm chức hoạt động và rất lớn, từ 600 đến 1700m²/g.

Như vậy, quy trình chung để sản xuất than hoạt tính là: từ nguyên liệu ban đầu, qua quá trình hoạt hóa để làm tăng hoạt tính hấp phụ của than. Còn từng bước xử lý với các điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác... cụ thể như thế nào để tạo ra sản phẩm than hoạt tính phù hợp với mục đích sử dụng và kinh doanh là bí mật công nghệ của từng nhà sản xuất.

Quá trình hoạt hóa tạo nên những lỗ nhỏ li ti làm cho than có khả năng hấp phụ và giữ các tạp chất tốt hơn rất nhiều so với than ban đầu. Từ các nguyên liệu có diện tích bề mặt khoảng 10 -15m²/g, sau quá trình hoạt hóa, than đạt diện tích bề mặt lớn hơn cả ngàn lần, trung bình 700-1.200m²/g.

Bán kính các lỗ hổng của than hoạt tính thường phân ra làm ba khoảng: micropores (< 40Å), mesopores (40 - 5.000Å) và macropores (5.000 - 20.000 Å). Trong đó loại có khả năng hấp phụ tốt nhất là lỗ hổng cỡ micropores. Than hoạt tính có khả năng hấp thụ tốt đối với các chất không phân cực như chất hữu cơ; hấp phụ yếu các chất phân cực như nước, khí amoniac....

Khả năng hấp phụ của than hoạt tính tùy thuộc vào kết cấu, kích thước, mật độ khe hổng, diện tích tiếp xúc của than, tính chất của các loại tạp chất cần loại bỏ và cả công nghệ của các nhà sản xuất. Cấu trúc xốp và độ hoạt động phụ thuộc loại nguyên liệu và chế độ hoạt hoá. Do đó than có nhiều loại với phạm vi sử dụng rất khác nhau. Nhìn chung loại giàu pore nhỏ (phần bề mặt ứng với pore nhỏ nhiều) dùng tốt cho hấp thụ khí, kém hiệu quả khi dùng hấp phụ các chất hữu cơ. Than hoạt tính dùng hấp phụ trong dung dịch cần giàu medopore.

1.4.3. Ứng dụng than hoạt tính [4]

- Trong y tế (Carbo medicinalis – than dược): để tẩy trùng và các độc tố sau khi bị ngộ độc thức ăn....
- Trong công nghiệp hóa học: làm chất xúc tác và chất tải cho các chất xúc

tác khác....

- Trong kỹ thuật, than hoạt tính là một thành phần lọc khí (trong đầu lọc thuốc lá, miếng hoạt tính trong khẩu trang), tẩm khử mùi trong tủ lạnh và máy điều hòa nhiệt độ....

- Trong xử lý nước (hoặc lọc nước trong gia đình): để tẩy các chất bẩn vi lượng.

- Do có cấu trúc xốp và bản thân xung quanh mạng tinh thể của than hoạt tính có một lực hút rất mạnh, do đó than hoạt tính có khả năng hấp phụ khác thường đối với các chất có gốc hữu cơ.

- Than hoạt tính được sử dụng để hấp phụ các hơi chất hữu cơ, chất độc, lọc xử lý nước sinh hoạt và nước thải, xử lý làm sạch môi trường, khử mùi, khử tia đất và các tác nhân gây ảnh hưởng có hại đến sức khỏe con người, chống ô nhiễm môi trường sống.... Đem lại một môi trường sống trong sạch cho con người.

- Các ngành công nghiệp chế biến thực phẩm, công nghiệp hóa dầu, sản xuất dược phẩm, khai khoáng, nông nghiệp, bảo quản, hàng không vũ trụ, lĩnh vực quân sự.... Đều cần phải sử dụng than hoạt tính với khối lượng rất lớn.

1.4.4. Giới thiệu về nguyên liệu lõi ngô [12]

Theo số liệu của Tổng cục Thống kê, hiện cả nước có khoảng 800.000 ha ngô. Quá trình chế biến nông sản đã thải ra môi trường khoảng 1 triệu tấn lõi ngô mỗi năm. Lượng lõi ngô này mới được người dân sử dụng một phần làm chất đốt, một phần rất nhỏ được dùng để trồng nấm, còn lại chủ yếu thải bỏ ra ngoài vệ đường, dòng suối gây ô nhiễm môi trường.

Ngày nay, người ta đã phát hiện ra rất nhiều công dụng của lõi ngô: có thể được chế tạo làm thức ăn cho gia súc, có thể lên men lõi ngô để thu được ancol etylic hoặc axit lactic, người ta còn phối trộn lõi ngô với bê tông để trở thành bê tông lõi ngô có đặc tính rất nhẹ. Đặc biệt, đã có nhiều công trình nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ lõi ngô. Lõi ngô cũng được ứng dụng hiệu quả trong việc chế tạo vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường với giá thành rẻ, quy trình chế tạo vật liệu đơn giản, không đưa thêm vào nước thải tác nhân độc

hại nên việc nghiên cứu và đưa ra quy trình hoàn chỉnh nhằm tận dụng những nguồn nguyên liệu sẵn có ở Việt Nam trong việc xử lý môi trường là rất có ý nghĩa.

Thành phần chủ yếu của lõi ngô là cellulose (khoảng 80%) và lignin (khoảng 18%), nên rất khó bị vi sinh vật phân hủy. Lõi ngô được nghiên cứu cho thấy có khả năng tách các kim loại nặng hòa tan trong nước nhờ vào cấu trúc nhiều lỗ xốp và thành phần gồm các polyme như xenluloza, hemixenluloza, pectin, lignin và protein. Các polymer này có thể hấp thụ nhiều chất tan đặc biệt là các ion kim loại hóa trị hai. Các hợp chất polyphenol như tanin, lignin trong gỗ được cho là những thành phần hoạt động có thể hấp phụ các kim loại nặng. Reddad (2002) cho rằng các vị trí anionic phenolic trong lignin có ái lực mạnh đối với kim loại nặng. Mykota (1999) cũng chứng tỏ rằng các nhóm acid glacturonic trong peptin là vị trí liên kết mạnh với các cation.

Các nhóm hydroxyl trên xenluloza cũng đóng một vai trò quan trọng trong khả năng trao đổi ion của các lignocelluloses. Bản thân các nhóm này có khả năng trao đổi yếu vì liên kết O-H ở đây phân cực chưa đủ mạnh. Nhiều biện pháp biến tính đã được công bố như oxy hóa các nhóm hydroxyl thành các nhóm chức axit hoặc sunfo hóa bằng acid sunfuric.

Gần đây nhất là phương pháp este hóa xenluloza bằng axit citric. Quá trình hoạt hóa bao gồm các bước ngâm vật liệu trong dung dịch axit citric sau đó sấy khô, các phân tử axit citric khi đó sẽ thấm sâu vào các mao quản của vật liệu. Tiếp theo nung ở nhiệt độ khoảng 120°C trong 8 giờ. Axit citric đầu tiên sẽ chuyển thành dạng anhydric, tiếp theo là phản ứng ester hóa xảy ra giữa anhydric axit và các nhóm hydroxyl của xenluloza. Tại vị trí phản ứng như vậy đã xuất hiện hai nhóm chức axit có khả năng trao đổi ion.

Than hoạt tính chế tạo từ lõi ngô có cấu trúc dạng sợi, hệ thống xốp bao gồm hệ mao quản lớn có kích thước 10 - 50µm và hệ mao quản nhỏ.

1.5. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN24:2009)

1.5.1. Phạm vi áp dụng

- Quy chuẩn này quy định giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm

trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận.

1.5.2. Giá trị giới hạn

- Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm của nước thải công nghiệp khi đổ vào các khu vực nước không vượt quá các giá trị tương ứng qui định trong bảng 1.2

- Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm bằng hoặc nhỏ hơn giá trị qui định trong cột A có thể đổ vào các vực nước thường được dùng làm nguồn nước cho mục đích sinh hoạt.

- Nước thải công nghiệp có giá trị các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm lớn hơn các giá trị qui định trong cột A nhưng nhỏ hơn hoặc bằng giá trị qui định trong cột B thì được đổ vào các vực nước nhận thải khác trừ các thủy vực qui định ở cột A.

- Thành phần nước thải có tính đặc thù theo lĩnh vực ngành công nghiệp của một số hoạt động sản xuất, kinh doanh dịch vụ cụ thể được qui định trong các tiêu chuẩn riêng.

- Phương pháp lấy mẫu, phân tích, tính toán, xác định từng thông số và nồng độ cụ thể của các chất ô nhiễm được qui định trong các TCVN hiện hành hoặc do cơ quan có thẩm quyền qui định.

Bảng 1.2. Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1	Nhiệt độ	⁰ C	40	40
2	pH	-	6 - 9	5.5 – 9
3	Mùi	-	Không khó chịu	Không khó chịu
4	Độ màu (Co-Pt ở pH = 7)	-	20	70
5	BOD ₅ (20 ⁰ C)	mg/l	30	50

6	COD	mg/l	50	100
7	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100
8	Asen	mg/l	0.05	0.1
9	Thủy ngân	mg/l	0.005	0.01
10	Chì	mg/l	0.1	0.5
11	Cadimi	mg/l	0.005	0.01
12	Crom (VI)	mg/l	0.05	0.1
13	Crom (III)	mg/l	0.2	1
14	Đồng	mg/l	2	2
15	Kẽm	mg/l	3	3
16	Niken	mg/l	0.2	0.5
17	Nitrit	mg/l	0.5	1
18	Sắt	mg/l	1	5
19	Thiếc	mg/l	0.2	1
20	Xianua	mg/l	0.07	0.1
21	Phenol	mg/l	0.1	0.5
22	Dầu mỡ khoáng	mg/l	5	5
23	Dầu động thực vật	mg/l	10	20
24	Clo dư	mg/l	1	2
25	PCB	mg/l	0.003	0.01
26	Hóa chất bảo vệ thực vật lân hữu cơ	mg/l	0.3	1
27	Hóa chất bảo vệ thực vật clo hữu cơ	mg/l	0.1	0.1
28	Sunfua	mg/l	0.2	0.5
29	Florua	mg/l	5	10
30	Clorua	mg/l	500	600
31	Amoni(tính theo Nito)	mg/l	5	10
32	Tổng nitơ	mg/l	15	30

33	Tổng phospho	mg/l	4	6
34	Coliform	MPN/100 ml	3000	5000
35	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0.1	0.1
36	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	1.0	1.0

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

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

2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu

Chế tạo than hoạt tính từ lõi ngô

Khảo sát để tìm điều kiện tối ưu cho việc tách loại mangan trong nước bằng than hoạt tính.

2.1.2. Nội dung nghiên cứu

Khảo sát các điều kiện tối ưu cho sự hấp phụ mangan trong nước bằng than hoạt tính gồm:

- Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ mangan của than hoạt tính.
- Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ mangan của than hoạt tính.
- Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính.
- Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính.
- Nghiên cứu khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu.

2.2. Dụng cụ và hóa chất

2.2.1. Thiết bị

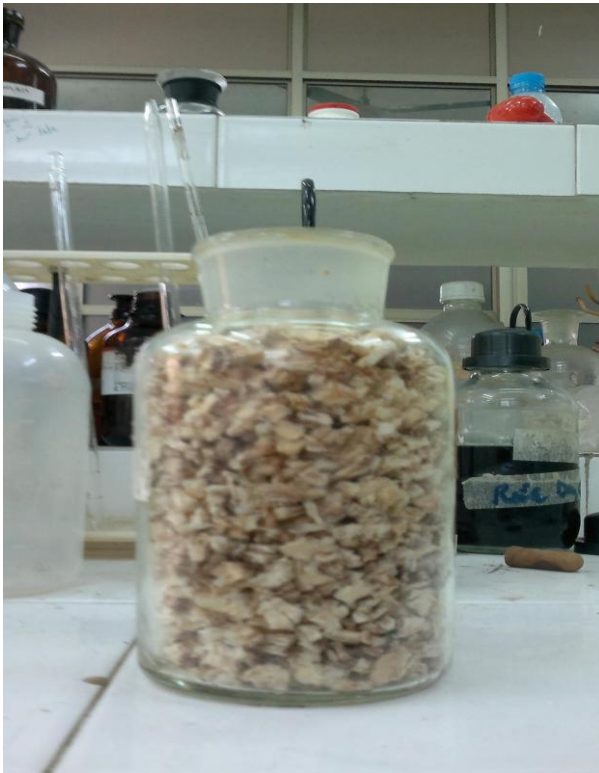
- Máy đo quang Hach DR/2010
- Máy lắc June HY - 4
- Cân phân tích Adexenture
- Tủ sấy
- Bình định mức : 50ml, 100ml, 1000ml
- Bình tam giác 250ml
- Buret và pipet các loại
- Phễu lọc và giấy lọc
- Bếp điện và một số dụng cụ phụ trợ khác

2.2.2. Hóa chất

- H₂SO₄ đặc
- AgNO₃ 10%
- Amoni pesunfat dạng rắn
- MnSO₄.H₂O
- NaOH
- NaHCO₃

2.3. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Lõi ngô rửa sạch bằng nước cất, thái nhỏ, được phơi khô tự nhiên và được sấy khô ở nhiệt độ 80 - 90°C trong 24h sau đó cho vào cốc thủy tinh và được đốt bằng axit H₂SO₄ 98% theo tỉ lệ 1:1 về khối lượng, ngâm trong 72h. Sản phẩm sau khi đốt được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất rồi ngâm trong dung dịch NaHCO₃ 2% trong 24h, sau đó lọc lấy vật liệu và rửa sạch bằng nước cất đến môi trường trung tính, sấy khô ở 120 – 150°C trong vòng 6h rồi nghiền nhỏ đến kích thước 0,25 -2mm, thu được VLHP.



Hình 2.1. Lõi ngô trước khi oxy hóa



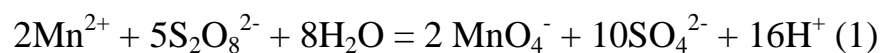
Hình 2.2. Lõi ngô đang được than hóa

2.4. Phương pháp xác định Mangan.

2.4.1. Nguyên tắc xác định Mn^{2+}

Trong nước Mn thường nằm ở 2 dạng tan và không tan. Ở dạng tan Mn thường tồn tại ở dạng Mn^{2+} , còn ở dạng không tan là kết tủa hidroxi. Phương pháp xác định Mn là dùng chất oxy hóa mạnh amonipesunfat và chất xúc tác là ion Ag^+ trong môi trường axit để oxy hóa Mn^{2+} thành Mn^{7+} có màu tím hồng. Kết quả được xác định trên máy đo màu.

Oxi hóa Mn^{2+} thành MnO_4^- theo phản ứng sau:





Hình 2.3. Màu tím đặc trưng của ion MnO_4^-

*) *Yếu tố cản trở:*

- Ion clo (Cl^-) gây cản trở xác định, loại bỏ bằng cách thêm dung dịch $AgNO_3$, loại bỏ kết tủa sẽ loại được Cl^- .
- Chất hữu cơ, loại bỏ bằng cách vô cơ hóa với vài giọt axit photphoric.
- Các chất có màu khác được loại trừ bằng cách dùng mẫu trắng.

2.4.2. *Dựng đường chuẩn xác định Mn^{2+}*

- Dung dịch chuẩn Mn^{2+} : Hòa tan 0,1535g $MnSO_4 \cdot H_2O$ với 500ml nước cất được axit hóa bằng H_2SO_4 (1:4) 5ml, ta được dung dịch chuẩn 0,1 mg Mn/ml.

- Lập đường chuẩn: Lấy một dãy bình tam giác cho dung dịch chuẩn Mn 0,1mg Mn/ml vào theo thể tích: 0; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 ml. Thêm vào mỗi bình 1ml H_2SO_4 đặc 0,5ml $AgNO_3$ 10%, 1g amoni pesunfat. Thêm nước cất 2 lần vào tới khoảng 30ml rồi đun sôi 1 phút, sau đó bỏ ra và làm nguội nhanh bằng nước máy. Tiếp theo, định mức thành 100ml bằng nước cất. Đo màu trên máy đo

quang bước sóng 525nm. Ta có kết quả đo được như trong bảng 2.1. Khi đó nồng độ mangan được xác định theo công thức sau:

$$X = C.1000/V$$

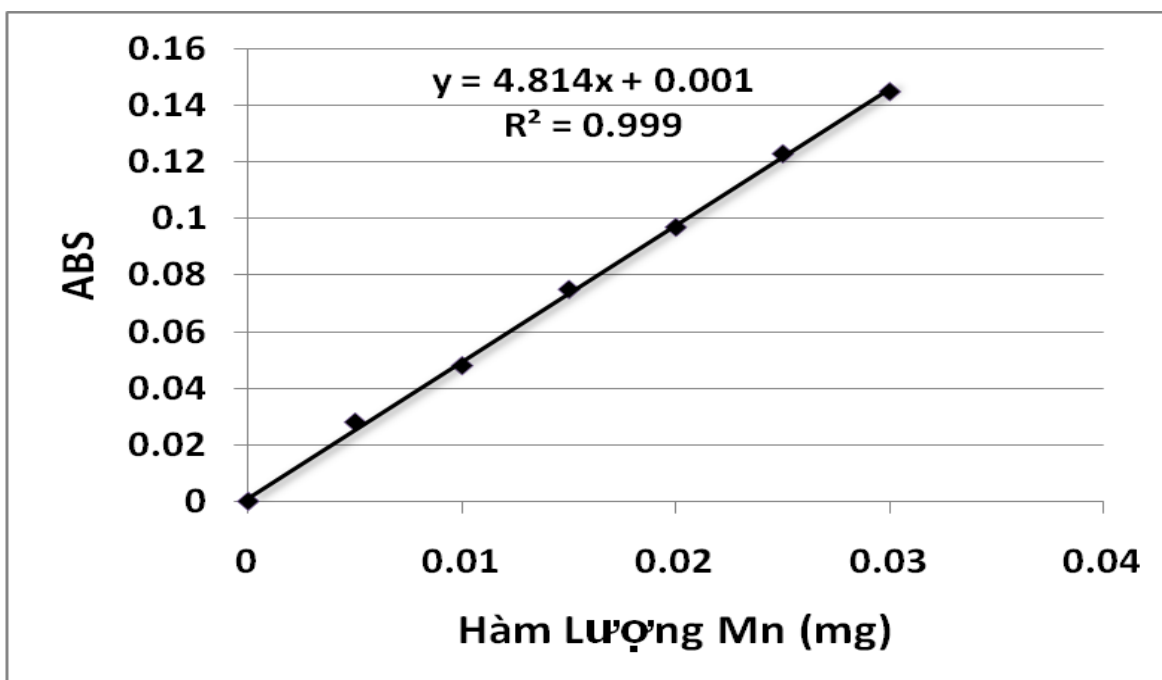
Trong đó:

- C là lượng mangan tính theo đường chuẩn (mg)
- V là thể tích mẫu đem phân tích (ml)
- X là hàm lượng mangan trong mẫu nước (mg/l)

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Mangan

STT	Thể tích Mn (ml)	Hàm lượng Mn (mg)	ABS
1	0	0	0
2	0.5	0.005	0.028
3	1	0.01	0.048
4	1.5	0.015	0.075
5	2	0.02	0.097
6	2.5	0.025	0.123
7	3.0	0.03	0.145

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn phương trình đường chuẩn của Mangan như sau:



Hình 2.4: Phương trình đường chuẩn Mn

Vậy phương trình của Mangan dùng để xác nồng độ Mangan sau quá trình hấp phụ có dạng: $y = 4.814x + 0,001$.

2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ

2.5.1. Ảnh hưởng của pH

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu là pH, để khảo sát ảnh hưởng của pH ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị một dãy 10 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 10. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch Mn^{2+} có nồng độ 0,1mg Mn/ml và 1,5g vật liệu hấp phụ. Điều chỉnh pH theo thứ tự lần lượt các bình từ 2 đến 11.

- Các bình đã điều chỉnh pH lần lượt theo thứ tự tiến hành mang đi lắc trên máy lắc trong 1h.

- Sau khoảng thời gian lắc 1h, lấy dung dịch đã lắc đem lọc bằng giấy lọc và xác định nồng độ Mn^{2+} trong dung dịch.

2.5.2. Ảnh hưởng của thời gian

- Chuẩn bị một dãy 5 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 5. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch Mn^{2+} có nồng độ 0,1 mgMn/ml và 1,5g

vật liệu hấp phụ. Điều chỉnh các bình về pH tối ưu và đem lắc trên máy lắc trong các khoảng thời gian khác nhau từ 30, 60, 90, 120, 150 phút.

- Sau mỗi khoảng thời gian trên, lấy dung dịch đã lắc đem lọc bằng giấy lọc và xác định nồng độ Mn^{2+} trong dung dịch.

2.5.3. Ảnh hưởng của khối lượng

- Chuẩn bị một dãy 6 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 6. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch Mn^{2+} có nồng độ 0,1mg Mn/ml và cho vào mỗi bình lần lượt: 0,5; 0.75; 1; 1,5; 2g vật liệu. Các bình được điều chỉnh về pH tối ưu thì tiến hành đem đi lắc trên máy lắc trong khoảng thời gian tối ưu.

- Sau đó lấy dung dịch đã lắc đem lọc bằng giấy lọc và xác định nồng độ Mn^{2+} trong dung dịch.

2.5.4. Xác định tải trọng hấp phụ

- Chuẩn bị một dãy 10 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 10. Cho vào mỗi bình 50ml dung dịch Mn^{2+} với các nồng độ khác nhau. Tiếp theo, cho vào mỗi bình 1g vật liệu hấp phụ. Các bình được điều chỉnh về pH tối ưu và đem lắc trong khoảng thời gian 1h.

- Sau khoảng thời gian lắc, đem lọc dung dịch đã lắc qua giấy lọc và tiến hành xác định nồng độ Mn^{2+} trong mỗi bình.

2.6. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ

2.6.1. Khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu hấp phụ

- Lấy 50ml dung dịch Mn^{2+} 0.1mg/ml và 1g vật liệu cho vào bình tam giác, đem lắc trong 120phút. Sau đó đo nồng độ của dung dịch sau khi đã xử lý từ đó tính được số Mn^{2+} đã hấp phụ được.

- Sau đó tiến hành giải hấp Mn^{2+} ra khỏi vật liệu bằng dung dịch NaOH 1M, quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần mỗi lần bằng 50ml dung dịch NaOH. Xác định nồng độ Mn^{2+} sau khi giải hấp bằng phương pháp trắc quang. Từ đó tính được hàm lượng Mn^{2+} đã được rửa giải.

2.6.2. Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu hấp phụ

- Lấy 50ml dung dịch Mn^{2+} cho vào bình tam giác cùng vật liệu hấp phụ đã giải hấp ở trên, đem lắc trong 120 phút. Đo nồng độ của Mn^{2+} sau khi lắc.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

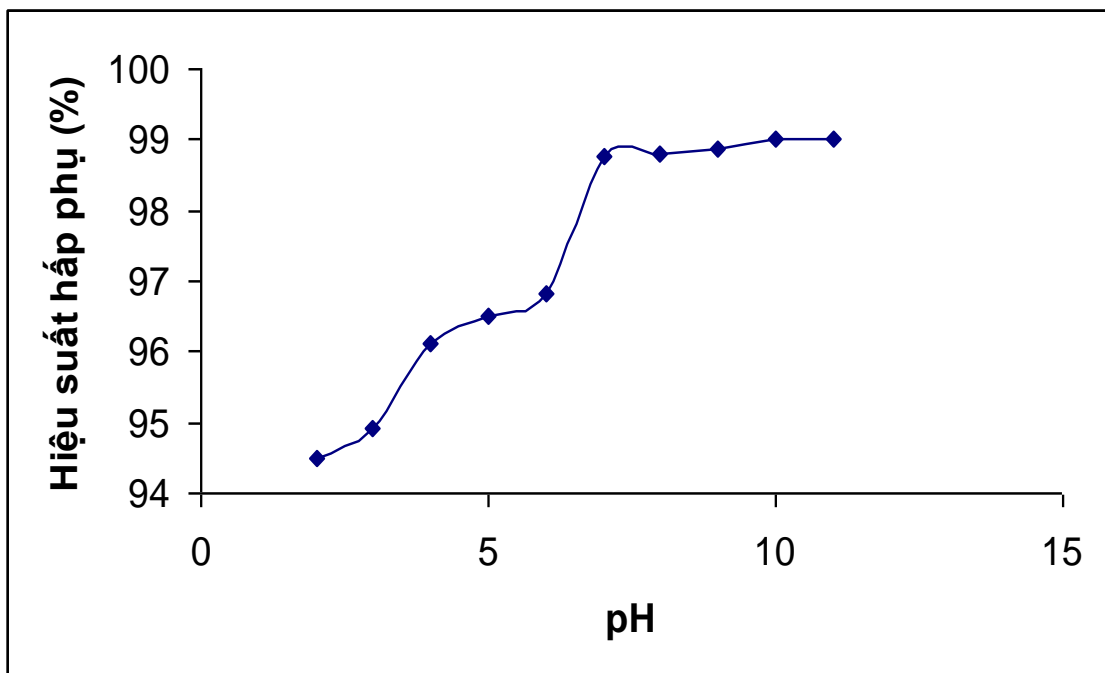
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ mangan của vật liệu.

Nước thải thường có pH rất khác nhau tùy theo đặc trưng của nguồn thải. Khi sử dụng vật liệu hấp phụ thì pH là yếu tố có ảnh hưởng trực tiếp đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ mangan của vật liệu hấp phụ than hoạt tính được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu

PH	Lượng Mn đầu (mg)	Lượng Mn còn lại (mg)	Lượng Mn bị hấp phụ (mg)	Hiệu suất hấp phụ (%)
2	0.1	0.005512	0.094488	94.488
3	0.1	0.00508	0.09492	94.92
4	0.1	0.00388	0.09612	96.12
5	0.1	0.00349	0.09651	96.51
6	0.1	0.00318	0.09682	96.82
7	0.1	0.00124	0.09876	98.76
8	0.1	0.001204	0.098796	98.796
9	0.1	0.001144	0.098856	98.856
10	0.1	0.001	0.099	99
11	0.1	0.001	0.099	99

Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu



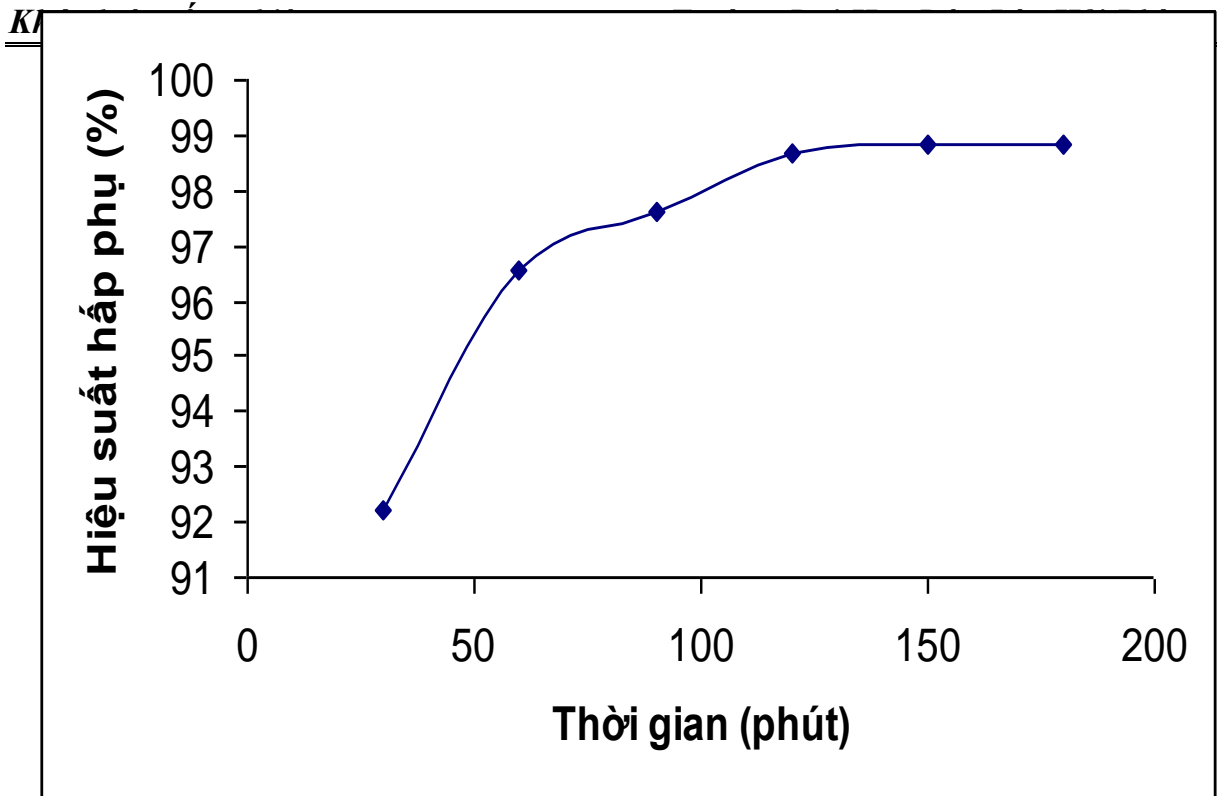
Từ kết quả ở bảng trên (bảng 3.1) và đồ thị trên (hình 3.1) cho thấy trong dải pH từ 2 đến 11 hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần. Tuy vậy nhưng khi môi trường càng kiềm thì khả năng hấp phụ Mn của vật liệu tăng rõ rệt, điều đó cho thấy khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu phụ thuộc nhiều vào pH. Khi pH = 7 hiệu suất hấp phụ Mn^{2+} đã đạt 98.76% và khi pH quá cao có thể làm kết tủa Mangan. Vì vậy, chọn pH tối ưu để hấp phụ đối với vật liệu này là pH = 7.

3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ mangan của vật liệu.

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu được trình bày ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ mangan

t(phút)	C đầu	C sau	%
30	0.1	0.0078	92.2
60	0.1	0.00345	96.55
90	0.1	0.0024	97.6
120	0.1	0.0013	98.7
150	0.1	0.00114	98.86
180	0.1	0.00114	98.86



Hình 3.2: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu

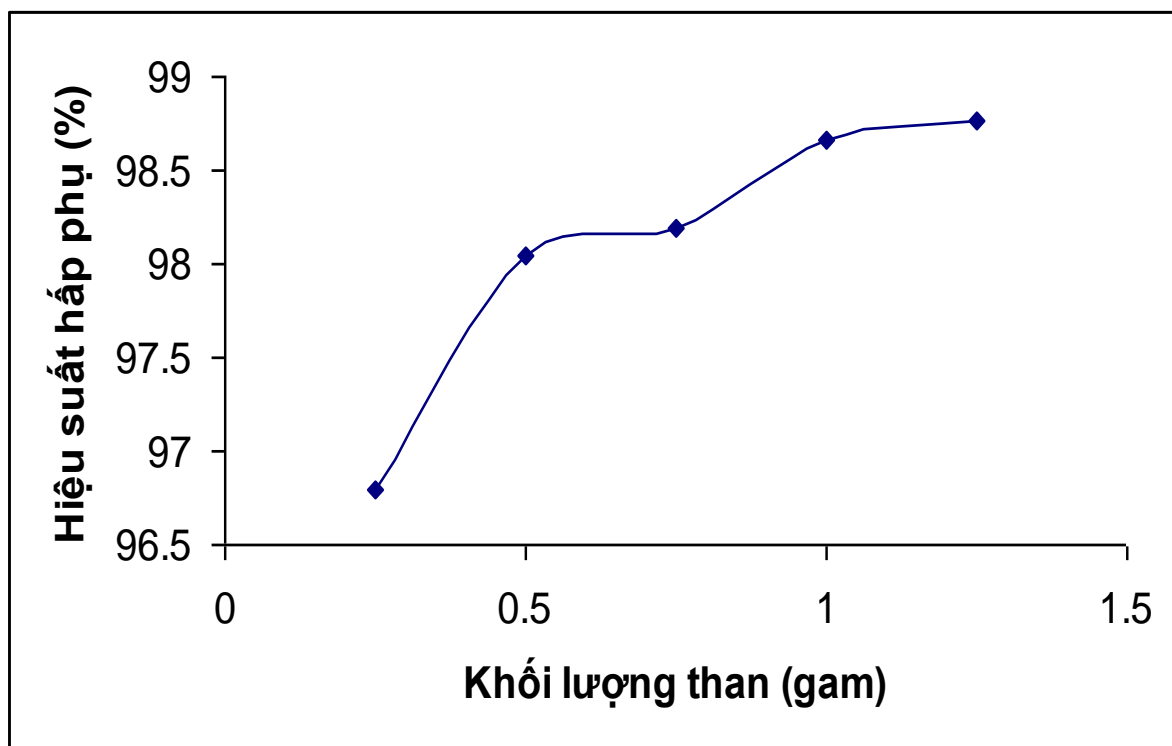
Nhận xét: Từ kết quả của bảng 3.2 và hình 3.2 cho thấy: Hiệu suất hấp phụ tăng dần theo thời gian. Sau thời gian 120 phút, hiệu suất hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu tăng tương đối ổn định. Do đó, chọn thời gian tối ưu để hấp phụ Mn đối với vật liệu này là 120 phút.

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến khả năng hấp phụ mangan.

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến quá trình hấp phụ Mn^{2+} được trình bày ở bảng 3.3 và hình 3.3.

Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến sự hấp phụ mangan

STT	m than (g)	Lượng Mn đầu (mg)	nồng độ Mn còn lại (mg/l)	nồng độ Mn bị hấp phụ (mg/l)	H (%)
1	0.25	0.1	0.0032	0.0968	96.8
2	0.5	0.1	0.00196	0.09804	98.04
3	0.75	0.1	0.001816	0.098184	98.184
4	1	0.1	0.001336	0.098664	98.664
5	1.25	0.1	0.00124	0.09876	98.76



Hình 3.3 : Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Mn^{2+}

- Từ kết quả ở bảng trên bảng 3.3 và hình 3.3 cho thấy khi tăng dần khối lượng của vật liệu hấp phụ từ 0,5 ÷ 2g thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần. Chúng tôi đã chọn giá trị khối lượng vật liệu hấp phụ là 0,75 gam khi nghiên cứu khảo sát các yếu tố ảnh hưởng khác.

3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của VLHP

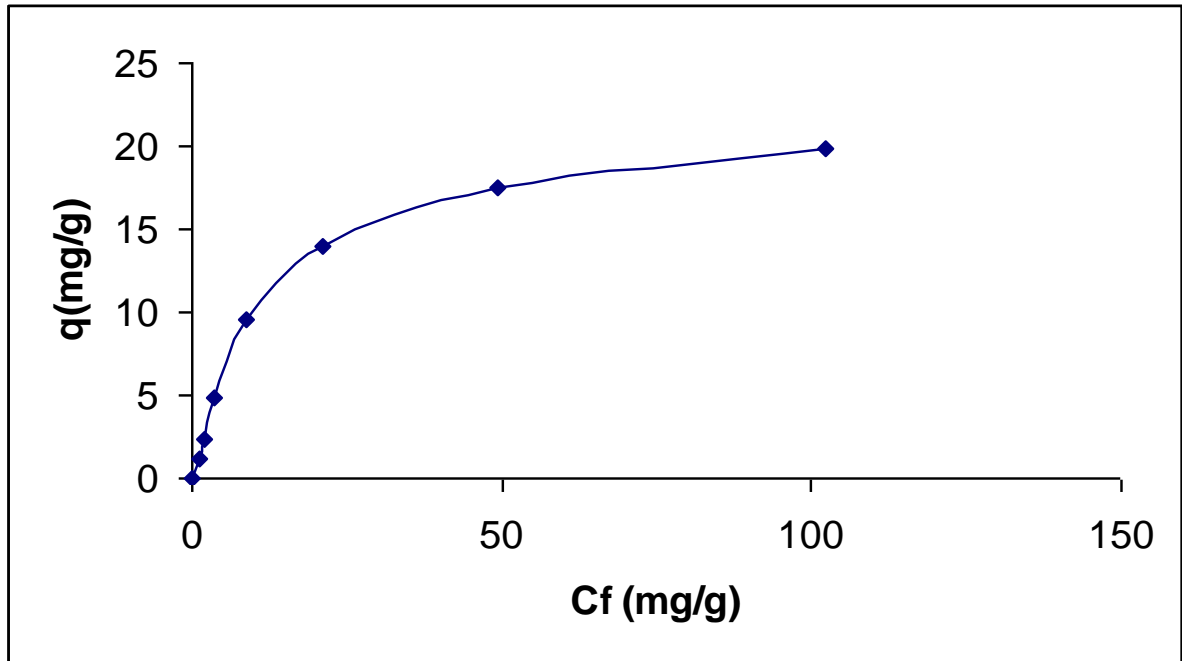
Sau khi đã khảo sát ảnh hưởng của pH, ảnh hưởng của thời gian và khối lượng vật liệu hấp phụ, chúng tôi tiếp tục tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của vật liệu ở pH = 7, trong thời gian 120 phút..

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ than hoạt tính được trình bày ở bảng 3.4.

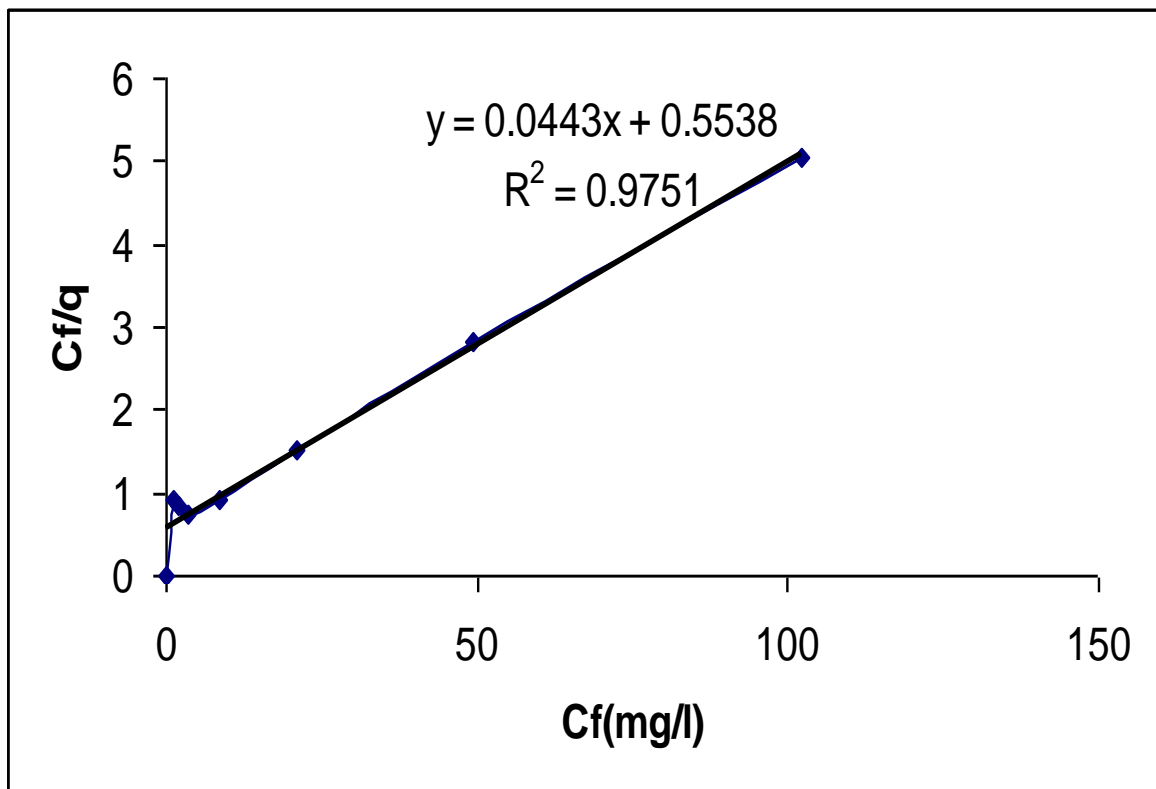
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} khả năng hấp phụ của vật liệu

STT	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	q (mg/g)	C_f/q
1	0	0	0	0
2	25	1.096	1.195	0.917
3	50	2.008	2.4	0.837
4	100	3.544	4.823	0.735
5	200	8.728	9.564	0.913
6	300	20.968	13.951	1.503
7	400	49.528	17.524	2.826
8	500	102.28	19.89	5.043

- Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ Mn^{2+} tăng thì tải trọng hấp phụ của vật liệu cũng tăng dần. Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng C_f của Mangan và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào nồng độ cân bằng C_f :



Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ mangan đến khả năng hấp phụ của vật liệu



Hình 3.5. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f

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

$$Y = 0.0443x + 0.5538$$

Ta có $\text{tg}\alpha = 1/q_{\text{max}}$

$$q_{\text{max}} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0.0443 = 22.57 \text{ (mg/g)}$$

Như vậy, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Mn^{2+} là 22.57 (mg/g)

3.5. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh VLHP với mangan

- Lấy 50ml dung dịch Mn^{2+} 0,1mg/l và tiến hành thí nghiệm với các điều kiện tối ưu, đem lọc trong 120 phút. Sau đó đo nồng độ của dung dịch sau khi đã xử lý từ đó tính được số Mn^{2+} đã hấp phụ được.

- Sau đó tiến hành giải hấp Mn^{2+} ra khỏi vật liệu bằng dung dịch NaOH 1M, quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần mỗi lần bằng 50ml dung dịch NaOH. Xác định nồng độ Mn^{2+} sau khi giải hấp bằng phương pháp trắc quang. Từ đó tính được hàm lượng Mn^{2+} đã được rửa giải. Kết quả hấp phụ mangan được thể hiện trong bảng 3.5.

Bảng 3.5. Kết quả hấp phụ Mn^{2+} bằng VLHP trong 120 phút

Nguyên tố	Hàm lượng Mn đầu (g/l)	Hàm lượng Mn sau (g/l)	Hiệu suất (%)
Mn^{2+}	0.1	0.008	92

Hàm lượng Mn bị hấp phụ là 0.092g/l

Bảng 3.6. Bảng kết quả giải hấp của Mn (II) bằng NaOH

Stt	NaOH 1M (ml)	Abs	Mn trong vật liệu (g/l)	Mn được giải hấp (g/l)	Hiệu suất giải hấp (%)
1	50	0.079	0.092	0.0403	43.8
2	50	0.046	0.092	0.0247	26.85
3	50	0.021	0.092	0.0128	13.91
<i>Tổng</i>				0.0778	84.56

Để đánh giá khả năng tái sinh của vật liệu thì vật liệu sau khi giải hấp sau

3 lần, tiếp tục được sử dụng để hấp phụ 50 ml Mn^{2+} với nồng độ 0.1g/l trong các điều kiện tối ưu. Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ được thể hiện trong bảng 3.6.2.

Bảng 3.7. Kết quả tái sinh VLHP

VLHP	Hàm lượng Mn ban đầu (g/l)	Hàm lượng Mn sau (g/l)	Hiệu suất (%)
Than hoạt tính	0.1	0,0149	85,13

CHƯƠNG IV: KẾT LUẬN.

Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô đã thu được một số kết quả sau:

1. Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ than hoạt tính bằng phương pháp oxy lõi ngô bằng H_2SO_4 đặc. Khảo sát và xác định pH tối ưu cho sự hấp phụ Mn^{2+} là $pH = 7$.
2. Khảo sát và xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ Mn^{2+} là 120 phút.
3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ, xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Mn^{2+} là: $q_{max} = 22.57$ mg/g.
4. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ than hoạt tính cho thấy loại vật liệu này hoàn toàn có thể được tái sinh dùng cho các lần hấp phụ sau.

Nhìn chung kết quả nghiên cứu cho thấy sử dụng vật liệu hấp phụ than hoạt tính chế tạo từ lõi ngô trong xử lý nước bị ô nhiễm mangan đạt hiệu suất khả quan. Nguyên vật liệu sẵn có và chế tạo đơn giản, vừa xử lý nước đồng thời giảm thiểu đáng kể lượng rác thải nông nghiệp gây ô nhiễm môi trường

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. GS.TSKH Từ Văn Mặc, Nguyễn Lê Huy, Hướng dẫn thí nghiệm hóa phân tích, Trường đại học Bách khoa Hà Nội – Bộ môn hóa phân tích.
2. tailieu.vn, Quá trình hấp phụ.
3. PGS.TS. Trần Tử An, Môi trường và độc chất môi trường, Trường đại học Dục Hà Nội, 2000.
4. <http://thanhoattinhtad.com/NewsCat/Than-hoat-tinh/Than-hoat-tinh-la-gi-thanh-phan-va-cong-dung-cua-than-hoat-tinh/43/175.html>
5. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế, (1997) “Giáo trình hóa lý”, t2, NXB Giáo Dục.
6. Lê Văn Cát, (2002), “Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải”, NXB Thống kê, Hà Nội.
7. https://vi.wikipedia.org/wiki/Mangan#Vai_tr.C3.B2_sinh_h.E1.BB.8Dc
8. Phương pháp hấp phụ tailieu.vn
9. <http://www.nilp.org.vn/phobienkienthuc/kienthuccoban/tabid/86/News/249-18/Benh-nhiem-doc-mangan-nghe-nghiep.aspx>
10. <http://suckhoedoisong.vn/200861995414216p0c63/anh-huong-cua-mangan-doi-voi-co-the.htm>
11. http://baigiang.violet.vn/present/show?entry_id=3393035
12. <http://www.baomoi.com/Chat-dot-tu-loi-ngo-Giai-phap-gop-phan-ung-pho-tich-cuc/45/7432828.epi>