

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

Người hướng dẫn: Th.s Nguyễn Thị Cẩm Thu
Sinh viên : Vũ Thị Quỳnh Trang

HẢI PHÒNG - 2012

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

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ CU^{2+} TRONG
NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU HẤP PHỤ CHẾ TẠO TỪ VỎ
ĐẬU TƯƠNG**

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Người hướng dẫn: Th.s Nguyễn Thị Cẩm Thu

Sinh viên : Vũ Thị Quỳnh Trang

HẢI PHÒNG - 2012

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Vũ Thị Quỳnh Trang

Mã số: 121156

Lớp: MT1202

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu khả năng xử lý Cu^{2+} trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ đậu tương

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).
 - Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ đậu tương.
 - Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ đậu tương đối với Đồng trong môi trường nước.
 - Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ.
2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.
 - Phân tích các phương pháp khảo sát.
 - Phân tích mẫu nước thải tại Bắc Ninh.
3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp
 - Trường ĐHDL Hải Phòng

- 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 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Hải Phòng, ngàytháng.....năm 2012

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGŨT Trần Hữu Nghị

PHÂN 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 2012
Cán bộ hướng dẫn (họ tên và chữ)

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin chân thành cảm ơn Th.s Nguyễn Thị Cẩm Thu – người đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn, động viên, giúp đỡ tôi hoàn thành khóa luận tốt nghiệp này.

Tôi cũng xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến thầy cô giáo trong bộ môn Môi trường, cảm ơn thầy cô giáo của trường Đại học dân lập Hải Phòng đã tạo điều kiện cho tôi hoàn thành khóa luận này.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến gia đình và bạn bè – những người đã giúp đỡ, động viên trong suốt thời gian học tập và thực hiện khóa luận.

Sinh viên

Vũ Thị Quỳnh Trang

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

CA:	Citric axit
NE:	Non - extracted
Stt:	Số thứ tự
VLHP:	Vật liệu hấp phụ
HC:	Hợp chất hữu cơ

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1. 1: Sản lượng đậu tương theo từng năm	18
Bảng 1. 2: Thành phần của vỏ đậu tương	18
Bảng 2.1: Kết quả xác định đường chuẩn đồng	23
Bảng 3.1: Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Cu^{2+}	29
Bảng 3.2: Ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của VLHP	30
Bảng 3.3: Kết quả xác định sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ của VLHP – CA đối với Cu^{2+}	32
Bảng 3.4: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động	35
Bảng 3.5: Kết quả hấp phụ Cu^{2+} bằng vật liệu hấp phụ	36
Bảng 3.6: Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng HCl 0,01M	37
Bảng 3.7: Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng NaCl 10%	37
Bảng 3.8: Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ	38

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	6
Hình 1.2: Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f	11
Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich	7
Hình 1.4: Sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C$	12
Hình 2. 1: Đường chuẩn Đồng	23
Hình 3.1: Ảnh hưởng của nồng độ axit citric đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} theo thời gian.....	27
Hình 3.2: Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy vật liệu đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}	28
Hình 3.3: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của Cu^{2+}	29
Hình 3.4: Ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của VLHP	31
Hình 3.5.: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP – CA đối với Cu_2^+	33
Hình 3.6: Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với Cu^{2+}	33
Hình 3.7: Nồng độ đầu ra của ion Cu^{2+} trong nước thải theo phương pháp hấp phụ động trên cột.....	35
Hình 3.8: Hiệu suất hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động.....	36

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG I. TỔNG QUAN	2
I.1. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ.....	2
I.1.1. Khái niệm.....	2
I.1.2. Động học của quá trình hấp phụ	3
I.1.3. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ	4
I.1.4. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ và giải hấp.....	7
I.1.5. Quá trình hấp phụ động trên cột	8
I.2. Một số phương pháp xác định kim loại nặng trong nước.....	9
I.2.1. Phương pháp phân tích trắc quang	9
I.2.3. Phương pháp phân tích cực phổ.....	10
I.3. Sơ lược về một số kim loại nặng	11
I.3.1. Tình trạng nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng	11
I.3.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường	11
I.4. Tính chất độc hại của kim loại nặng Đồng.....	12
I.4.1. Tính chất và sự phân bố của Đồng trong môi trường.....	12
I.4.2. Độc tính của Đồng	13
I.4.3. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải.....	14
I.5. Một số hướng nghiên cứu sử dụng nhóm nguyên liệu tự nhiên, phụ phẩm và các phế thải nông nghiệp làm VLHP	15
I.6. Giới thiệu về vỏ đậu tương	17
I.6.1. Năng suất và sản lượng đậu tương.....	17
I.6.2. Thành phần chính của vỏ đậu tương.....	18

CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	20
II.1. Mục tiêu và đối tượng	20
II.1.1. Mục tiêu nghiên cứu	20
II.1.2. Đối tượng nghiên cứu	20
II.1.2.1. VLHP được chế tạo từ vỏ đậu tương không qua xử lý hóa học (NE)	20
II.1.2.2. VLHP được chế tạo từ vỏ đậu tương được xử lý hóa học (CA)	20
II.1.3. Dụng cụ	21
II.1.4. Hóa chất	21
II.2. Các phương pháp nghiên cứu	22
II.2.1. Phương pháp xác định Đồng	22
II.2.1.1. Nguyên tắc	22
II.2.1.2. Hóa chất	22
II.2.1.3. Xây dựng đường chuẩn Đồng	22
II.2.2. Các phương pháp khảo sát yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính vỏ đậu tương và hấp phụ Cu^{2+}	24
II.2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit citric theo thời gian đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}	24
II.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ biến tính vật liệu đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}	24
II.2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu	24
II.2.2.4. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ	24
II.2.2.5. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP – CA	25
II.2.3. Thử nghiệm khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước thải công nghiệp của vật liệu trong điều kiện động	25
II.2.3.1. Chuẩn bị cột hấp phụ	25
II.2.3.2. Quá trình hấp phụ động trên cột	25

II.2.4. Nghiên cứu khả năng giải hấp, tái sử dụng của vật liệu.....	26
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	27
III.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ axit citric trong quá trình biến tính vỏ đậu tương.....	27
III.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ trong quá trình biến tính vỏ đậu tương đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}	28
III.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu	28
III.4. Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu	30
III.5. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ của VLHP theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	32
III.6. Kết quả thử nghiệm khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước thải công nghiệp của vật liệu trong điều kiện động	34
III.7. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi kim loại và tái sử dụng của VLHP – CA	36
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	39
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	41

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường hiện nay là một vấn đề được toàn xã hội quan tâm. Ở Việt Nam đang tồn tại một thực trạng đó là nước thải ở hầu hết các cơ sở sản xuất chỉ được xử lý sơ bộ thậm chí thải trực tiếp ra môi trường. Hậu quả là môi trường nước kể cả nước mặt và nước ngầm ở nhiều khu vực đang bị ô nhiễm nghiêm trọng.

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó, phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và cho kết quả rất khả thi. Một trong những vật liệu được sử dụng để hấp phụ kim loại đang được nhiều nhà khoa học quan tâm là các phụ phẩm nông nghiệp như vỏ trấu, bã mía, lõi ngô,... Hướng nghiên cứu này có nhiều ưu điểm là sử dụng nguyên liệu rẻ tiền, dễ kiếm, không làm nguồn nước bị ô nhiễm thêm. Tuy nhiên, việc nghiên cứu và sử dụng chúng vào việc chế tạo vật liệu hấp phụ nhằm ứng dụng trong xử lý nước thải còn ít được quan tâm. Chính vì những lý do trên, em đã tiến hành nghiên cứu đề tài: “Nghiên cứu khả năng xử lý Cu^{2+} trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ đậu tương”.

Với mục đích đó, trong đề tài này em nghiên cứu các nội dung sau:

1. Chế tạo các vật liệu hấp phụ từ vỏ đậu tương.
2. Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ đậu tương đối với Đồng trong môi trường nước.
3. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ.

CHƯƠNG I. TỔNG QUAN

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

I.1.1. Khái niệm

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

- + Chất hấp phụ là chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ.
- + Chất bị hấp phụ là chất 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.

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ mà người ta chia ra hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Hấp phụ vật lý gây nên bởi lực Vanderwalls, liên kết này yếu dễ bị phá vỡ.

Hấp phụ hóa học tạo thành lực liên kết hóa học giữa bề mặt chất hấp phụ và phân tử chất bị hấp phụ, liên kết này tương đối bền và khó bị phá vỡ.

Thông thường, trong quá trình hấp phụ sẽ xảy ra đồng thời cả hai quá trình hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Trong đó, hấp phụ hóa học được coi là trung gian giữa hấp phụ vật lý và phản ứng hóa học.

Cân bằng hấp phụ: quá trình chất khí hoặc chất lỏng hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển 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 di chuyển ngược lại pha mang (giải hấp) thì quá trình hấp phụ đạt 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.

Tải trọng hấp phụ bão hòa: là tải trọng nằm ở trạng thái cân bằng dưới các điều kiện của hỗn hợp khí, hơi bão hòa.

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V$$

Trong đó V : Thể tích dung dịch (ml)

m : Khối lượng chất hấp phụ (g)

C_i : Nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l)

C_f : Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

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 từ pha lỏng đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ: Chất hấp phụ trong pha lỏng sẽ được chuyển dần đến bề mặt của hạt hấp phụ nhờ lực đối lưu. Ở gần 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 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 di 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 của bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Lực tương tác này là các lực vật lý khác nhau tạo nên một tập hợp bao gồm các 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 bị hấp phụ nên luôn kèm theo sự tỏa nhiệt.

1.1.3. Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

*** Mô hình động học hấp phụ**

Sự tích tụ chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn gồm 2 quá trình: khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ từ pha mang đến bề mặt vật rắn (khuếch tán ngoài) và khuếch tán vào trong lỗ xốp (khuếch tán trong). Như vậy, lượng chất bị 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 cho đến khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Gọi tốc độ hấp phụ là biến thiên độ hấp phụ theo thời gian, ta có:

$$r = \frac{dx}{dt}$$

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

$$r = \frac{dx}{dt} = \beta \cdot (C_i - C_f) = k \cdot (q_{max} - q)$$

Trong đó β : Hệ số chuyển khối.

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 : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t.

q_{max} : Tải trọng hấp phụ cực đại.

*** Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt**

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường mô tả sự phụ thuộc giữa tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất hấp phụ trong dung dịch hay áp suất riêng phần trong pha khí tại thời điểm 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 bị

hấp phụ. Sau một thời gian, xác định nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch.

Lượng chất bị 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 dung dịch ban đầu (mg/l)

C_f : Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

V : Thể tích dung dịch (ml)

a. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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

- + Các phân tử chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt chất hấp phụ.
- + Sự hấp phụ là chọn lọc.
- + Các phân tử chất hấp phụ độc lập, không tương tác qua lại với nhau.
- + Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng tức là sự hấp phụ xảy ra trên bất kì chỗ nào thì nhiệt độ hấp phụ cũng là một giá trị không thay đổi trên bề mặt chất hấp phụ không có các trung tâm hoạt động.

+ Giữa các phân tử trên lớp bề mặt và bên trong lớp thể tích có cân bằng động học, tức là ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

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

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

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t .

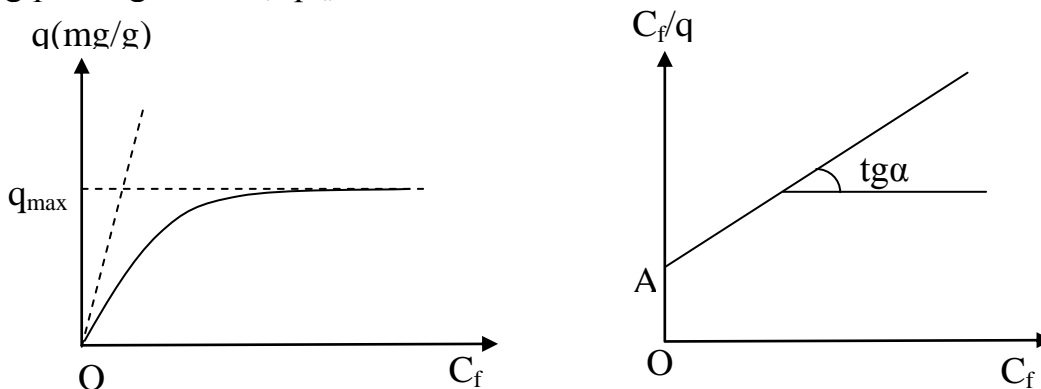
q_{max} : Tải trọng hấp phụ cực đại.

b : Hằng số chỉ ra các ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ (l/mg)

Khi $b.C_f \ll 1$ thì $q = q_{max}.b.C_f$ mô tả vùng hấp phụ nằm giữa hai giới hạn trên thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đoạn cong. Để xác định các hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình trên về phương trình đường thẳng:

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

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc C_f/q vào C_f sẽ xác định được các hằng số trong phương trình: b, q_{max}



Hình 1.1: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir Hình 1.2: Sự phụ thuộc của C_f/q

$$OA = \frac{1}{b \cdot q_{max}}$$

$$tg\alpha = \frac{1}{q_{max}}$$

b. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Đây là phương trình thực nghiệm có thể sử dụng để mô tả nhiều hệ hấp phụ hóa học hay vật lý. Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm mũ:

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

Trong đó:

+ k: Hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bề mặt và các yếu tố khác.

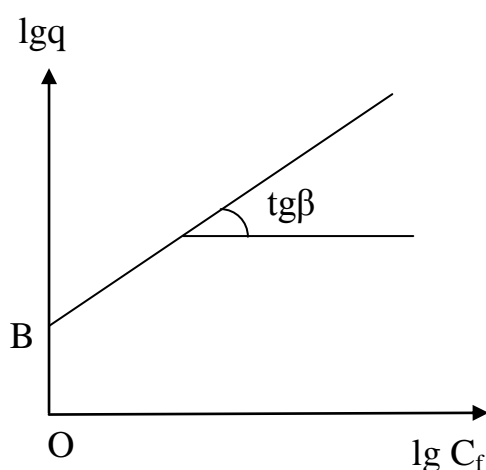
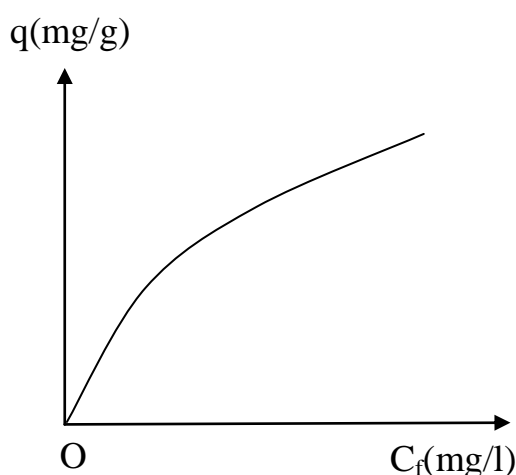
+ n: Hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1.

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

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

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

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$ sẽ xác định được các giá trị k, n.



Hình 1.3: Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Hình 1.4: Sự phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C$

$$\text{tg}\beta = 1/n$$

$$OB = \lg k$$

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

* 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 bề mặt càng lớn thì chất tan càng dễ bị hấp phụ. Chất tan trong dung môi nước bị hấp phụ tốt hơn so với trong dung môi hữu cơ.

* 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 dung dịch thường tăng lên, nhưng đến giới hạn nào đó khi kích thước mao quản quá nhỏ sẽ cản trở việc đi vào của chất bị hấp phụ.

*** 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 làm cho nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ có thể tăng lên.

Bên cạnh đó còn phụ thuộc một số yếu tố khác như sự thay đổi pH của dung dịch, bề mặt riêng của chất bị hấp phụ.

1.1.5. Quá trình hấp phụ động trên cột

Cột hấp phụ là một ống bên trong được nhồi chất hấp phụ, ống này được cố định.

Khi cho một dòng khí hoặc chất lỏng đi qua cột hấp phụ thì sau một thời gian cột hấp phụ được chia thành 3 vùng:

+ Vùng 1 (ứng với đầu vào của cột): Chất hấp phụ đã bão hòa và đang ở trạng thái cân bằng. Nồng độ của chất hấp phụ đúng bằng nồng độ ở lối vào.

+ Vùng 2: là vùng chuyển tiếp, tại đây nồng độ chất bị hấp phụ thay đổi từ từ nồng độ đầu đến giá trị 0, vùng này gọi là vùng chuyển khối (là vùng pha lỏng hay pha khí vận chuyển lên bề mặt chất hấp phụ).

+ Vùng 3 (đầu ra của cột): Tại đây sự hấp phụ chưa xảy ra, nồng độ chất hấp phụ bằng không.

Theo thời gian, vùng hấp phụ dịch chuyển dần theo chiều dài cột hấp phụ. Khi đỉnh của vùng chuyển khối chạm đến cuối cột thì bắt đầu xuất hiện chất bị hấp phụ ở lối ra. Tại thời điểm này, cần dừng hấp phụ để nồng độ chất bị hấp phụ ở lối ra không vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Cột hấp phụ sau đó được giải

hấp để thực hiện quá trình hấp phụ tiếp theo. Nếu tiếp tục cho dòng chất cần xử lý qua cột thì nồng độ chất hấp phụ ở lõi ra sẽ tăng dần cho tới khi đạt nồng độ ở lõi vào.

Chiều dài của vùng chuyển khối là một yếu tố quan trọng trong việc nghiên cứu quá trình hấp phụ động trên cột. Tỷ lệ chiều dài cột hấp phụ với chiều dài vùng chuyển khối giảm thì khả năng hấp phụ của cột cho một chu trình cũng giảm theo và lượng chất hấp phụ cần thiết cho một quá trình phải tăng lên.

I.2. Một số phương pháp xác định kim loại nặng trong nước [5]

I.2.1. Phương pháp phân tích trắc quang

Nguyên tắc chung của phương pháp: Muốn xác định cấu tử X nào đó ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp phụ ánh sáng, rồi đo sự hấp phụ ánh sáng của nó và suy ra chất cần xác định X.

Những hợp chất có chiều dày đồng nhất trong những điều kiện khác nhau luôn hấp thụ một tỷ lệ bằng nhau của chùm ánh sáng chiếu vào những hợp chất đó.

Biểu thức toán học của định luật:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-kI}$$

Trong đó I: Chiều dày hấp phụ

k: Hệ số tắt, hệ số này chỉ phụ thuộc vào bản chất chất tan và bước sóng ánh sáng chiếu vào dung dịch. Vì vậy phổ hấp phụ cũng là đặc trưng điển hình của các hợp chất màu.

Nguyên tắc: Khi các nguyên tử tồn tại ở trạng thái khí và trên mức năng lượng cơ bản, nếu chiếu vào đám hơi đó một chùm sáng chứa các tia phát xạ đặc trưng của nguyên tử đó thì nó sẽ hấp thụ nguyên tử của kim loại đó. Trong những điều kiện nhất định tồn tại một mối quan hệ giữa cường độ của vạch hấp phụ và nồng độ của nguyên tố trong mẫu theo biểu thức sau:

$$I = K \cdot C^b$$

Trong đó I: Cường độ vạch hấp phụ nguyên tử

K: Hằng số thực nghiệm

C: Nồng độ của nguyên tố cần phân tích trong mẫu

b: Hằng số nằm trong vùng giá trị $0 < b \leq 1$

Với mỗi vạch phổ hấp phụ luôn tìm thấy được một nồng độ C_0 của nguyên tố phân tích, và nếu:

+ $C_x < C_0$ thì luôn có $b = 1$

+ $C_x > C_0$ thì luôn có $b < 1$ thì quan hệ giữa I và C là tuyến tính.

Còn $b \neq 1$ thì quan hệ đó không tuyến tính.

Công thức nêu trên là phương trình cơ sở của phép đo định lượng xác định kim loại theo phổ hấp phụ nguyên tử của chúng.

1.2.3. Phương pháp phân tích cực phổ

Nguyên tắc: Phương pháp này dựa vào việc phân cực nồng độ sinh ra trong quá trình điện phân trên điện cực có bề mặt nhỏ. Dựa vào đường cong có sự phụ thuộc của cường độ dòng biến đổi trong quá trình điện phân với thế đặt vào, có thể xác định định tính và định lượng chất cần phân tích với độ chính xác cao.

Để đảm bảo cho độ chính xác cao người ta thường dùng catot với giọt thủy ngân. Cường độ dòng khếch tán phụ thuộc vào nồng độ được biểu diễn theo phương trình Incivich:

$$I = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

Trong đó I: Cường độ dòng điện

n: Số electron mà ion nhận khi bị khử

F: Hằng số Faraday

D: hệ số khuếch tán của ion

m: Khối lượng thủy ngân chảy trong mao quản trong 1s

t: Chu kỳ rơi giọt thủy ngân

C: Nồng độ ion cần xác định

I.3. Sơ lược về một số kim loại nặng

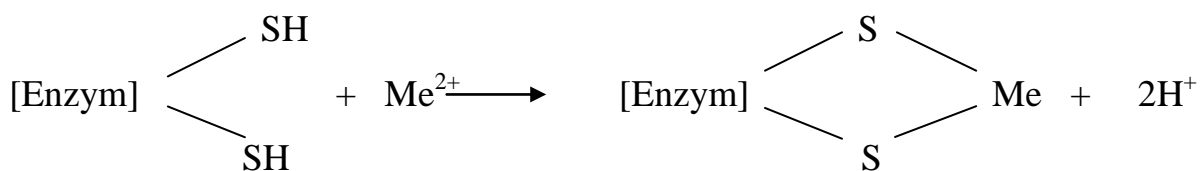
I.3.1. Tình trạng nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng [4]

Hiện nay, sự phát triển mạnh mẽ của các khu công nghiệp, khu chế xuất đã dẫn tới sự tăng nhanh hàm lượng kim loại nặng trong các nguồn nước thải. Tại các thành phố lớn như Hà Nội và thành phố Hồ Chí Minh, hàng trăm các cơ sở sản xuất công nghiệp đã và đang gây ô nhiễm các nguồn nước do không có công trình thiết bị xử lý các kim loại nặng. Hơn thế nữa, mức độ ô nhiễm kim loại nặng ở các khu công nghiệp, khu chế xuất, cụm công nghiệp tập trung là rất lớn. Ở thành phố Thái Nguyên, nước thải từ các cơ sở sản xuất giấy, luyện gang thép, kim loại màu chưa được xử lý thải trực tiếp ra sông Cầu. Hàng trăm làng nghề đúc đồng, nhôm, chì thuộc các tỉnh thuộc lưu vực sông Cầu với lưu lượng hàng ngàn m³/ngày không qua xử lý, gây ô nhiễm nghiêm trọng nguồn nước và môi trường khu vực. Theo các số liệu phân tích cho thấy, hàm lượng các kim loại nặng trong nguồn nước nơi tiếp nhận nước thải đều xấp xỉ hoặc vượt quá tiêu chuẩn cho phép.

I.3.2. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường [5]

Các kim loại nặng ở nồng độ vi lượng là các nguyên tố dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển bình thường của con người. Tuy nhiên, nếu vượt quá hàm lượng cho phép, chúng lại gây ra các tác động hết sức nguy hại tới sức khỏe con người.

Các kim loại nặng xâm nhập vào cơ thể con người thông qua các chu trình thức ăn. Khi đó, chúng sẽ tác động đến các quá trình sinh hóa và trong nhiều trường hợp dẫn đến những hậu quả nghiêm trọng. Về mặt sinh hóa, các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm –SH – SCH₃ của các nhóm enzym trong cơ thể. Vì thế, các enzym bị mất hoạt tính, cản trở quá trình tổng hợp protein trong cơ thể.



Một nguyên nhân khác khiến cho kim loại nặng hết sức độc hại là do chúng có thể chuyển hóa và tích lũy trong cơ thể con người hay động vật thông qua chuỗi thức ăn của hệ sinh thái. Quá trình này bắt đầu với nồng độ thấp của các kim loại nặng tồn tại trong nước hoặc trong cặn lắng rồi sau đó được tích lũy nhanh chóng trong các loài thực vật hay động vật sống dưới nước hoặc trong cặn lắng rồi luân chuyển dần qua các mắt xích của chuỗi thức ăn và cuối cùng đến sinh vật bậc cao thì nồng độ kim loại nặng đã đủ lớn để gây ra độc hại như phân hủy AND, gây ung thư ...

Các kim loại nặng ở hàm lượng nhỏ là những nguyên tố vi lượng hết sức cần thiết cho cơ thể người và sinh vật. Chúng tham gia cấu thành nên các enzym, các vitamin, đóng vai trò quan trọng trong trao đổi chất... Ví dụ như một lượng nhỏ đồng rất cần thiết cho động vật và thực vật. Người lớn mỗi ngày cần khoảng 2mg đồng (đồng là thành phần quan trọng của các enzym như oxidaza, tirozinaza, uriaza, citorom và galactozaza) nhưng khi hàm lượng kim loại vượt quá ngưỡng quy định sẽ gây ra những tác động xấu như nhiễm độc mãn tính thậm chí ngộ độc cấp tính dẫn tới tử vong.

I.4. Tính chất độc hại của kim loại nặng Đồng

I.4.1. Tính chất và sự phân bố của Đồng trong môi trường [10]

Đồng là kim loại được biết đến từ thời kỳ tiền sử và được thừa nhận là một trong những kim loại hữu ích cho con người. Đồng có hàm lượng khoảng 0,007% khối lượng vỏ trái đất. Đồng cũng là một kim loại có màu vàng ánh đỏ, có độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt cao (so với kim loại nguyên chất ở nhiệt độ phòng chỉ có bạc có độ dẫn nhiệt cao hơn). Đồng có lẽ là kim loại được con người sử dụng sớm nhất do các đồ đồng có niên đại khoảng năm 8700 trước

công nguyên đã được tìm thấy. Ngoài việc tìm thấy đồng trong các loại quặng khác nhau, người ta còn thấy đồng ở dạng kim loại ở một số nơi.

Trong tự nhiên đồng tồn tại dưới dạng khoáng vật sunfua hay dạng oxy hóa (oxit, cacbonat) đôi khi ở dạng kim loại. Trong đất hàm lượng đồng có giá trị từ 2- 100 mg/kg, tại một số vùng đất trồng nho và cà chua do sử dụng chất bảo vệ thực vật hàm lượng đồng trong đất có thể đạt 600 mg/kg.

Khoảng 50% lượng đồng dùng trong công nghiệp điện, điện tử và khoảng 40% dùng để chế tạo hợp kim. Một số hợp chất của đồng được dùng để làm chất màu trang trí, chất liệu trừ nấm mốc, làm xúc tác.

Trong nước sinh hoạt đồng có nguồn gốc từ đường ống dẫn thiết bị nội thất, nồng độ của nó có thể đạt tới vài mg/l nếu nước tiếp xúc lâu với các thiết bị đồng.

Trong tự nhiên, đồng tồn tại ở hai trạng thái hóa trị +1 và +2 thường với nồng độ vài mg/l, trong nước biển 1-5 mg/l. Đồng tích tụ trong các hạt sa lắng và phân bố lại vào môi trường nước ở dạng phức chất với các hợp chất hữu cơ tự nhiên tồn tại trong nước.

Đồng là nguyên tố cần thiết cho các loài động thực vật bậc cao. Đồng được tìm thấy trong một số loại enzym, bao gồm nhân đồng của cytochrom oxidas, enzym chứa Cu – Zn superoxid dismutas và nó là kim loại trung tâm của chất chuyên chở oxy hemocyanin. Đồng được vận chuyển chủ yếu trong máu bởi protein trong huyết tương là ceruloplasmin. Đồng được hấp thụ trong ruột non và được vận chuyển tới gan bằng liên kết với albumin.

1.4.2. Độc tính của Đồng [10]

Đồng có thể xâm nhập vào cơ thể con người qua con đường ăn uống, qua hít thở không khí, qua da. Khi lượng đồng trong cơ thể bị dư thừa thì có thể gây triệu chứng như buồn nôn, nôn mửa, nặng hơn có thể gây phá hủy gan, thận, thậm chí có thể gây tử vong.

Một bệnh gọi là bệnh Wilson sinh ra bởi các cơ thể mà đồng bị giữ lại và không được tiết ra bởi gan vào trong mật. Căn bệnh này nếu không được điều trị có thể dẫn tới các tổn thương não và gan. Các nghiên cứu cũng cho thấy một số người mắc bệnh về thần kinh như bệnh schizophrenia có nồng độ đồng cao hơn trong cơ thể so với người bình thường.

Mọi hợp chất của đồng là những chất độc. Đồng kim loại ở dạng bột là một chất dễ cháy, 30g sulfat đồng khi xâm nhập vào cơ thể con người có khả năng gây chết người. Đồng trong nước với nồng độ lớn hơn 1mg/l có thể tạo vết bẩn trên quần áo hay các đồ vật được giặt giữ trong nước đó.

Với cá, khi hàm lượng Cu là 0,002 mg/l đã có 50% cá thí nghiệm bị chết. Với vi khuẩn lam khi hàm lượng Cu là 0,01 mg/l làm chúng chết. Với thực vật khi hàm lượng Cu là 0,1 mg/l đã gây độc, khi hàm lượng Cu là 0,17 - 0,2 mg/l gây độc cho củ cải đường, cà chua, đại mạch.

1.4.3. Quy chuẩn Việt Nam về nước thải [11]

Quy chuẩn Việt Nam về nước thải công nghiệp – QCVN24:2009/BTNMT được trình bày như sau:

Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
		A	B
Đồng	mg/l	2	2

Trong đó:

Cột A quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào các nguồn tiếp nhận là các nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

Cột B quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào các nguồn tiếp nhận là các nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

I.5. Một số hướng nghiên cứu sử dụng nhóm nguyên liệu tự nhiên, phụ phẩm và các phế thải nông nghiệp làm VLHP [4]

* Vỏ lạc:

- Được sử dụng để chế tạo than hoạt tính với khả năng tách loại ion Cd(II) rất cao. Chỉ cần hàm lượng than hoạt tính là 0,7g/l có thể hấp phụ dung dịch chứa Cd(II) nồng độ 20mg/l. Nếu so sánh với các loại than hoạt tính (dạng viên) có trên thị trường thì khả năng hấp phụ của nó cao gấp 31 lần.

- Một nghiên cứu mới đây của các nhà khoa học khoa công nghệ môi trường trường đại học Mersin, Thổ Nhĩ Kỳ cho thấy, vỏ củ lạc, một trong những phế phẩm lớn nhất, rẻ mạt của ngành công nghiệp thực phẩm, có thể sử dụng để cải tạo ruộng, lọc các nguồn nước bị nhiễm kim loại độc do các nhà máy thải ra, đặc biệt là ở các vùng đất, nguồn nước bị nhiễm ion kim loại và vỏ củ lạc có thể loại bỏ 95% ion đồng khỏi nước thải công nghiệp trong khi mùn cưa của cây thông chỉ loại bỏ được 44%. Có thể đạt được hiệu quả cao nhất nếu nước có tính axit yếu trong khi nhiệt độ lại có ít tác động đến hiệu suất tách loại ion kim loại.

* Vỏ đậu tương: có khả năng hấp phụ tốt đối với nhiều ion kim loại nặng, như: Cu(II), Zn(II) và các hợp chất hữu cơ. Trong sự so sánh với một số vật liệu tự nhiên khác, vỏ đậu tương thể hiện khả năng hấp phụ cao hơn, đặc biệt đối với các kim loại nặng. Vỏ đậu tương sau khi được xử lý với NaOH và axit citric thì dung lượng hấp phụ cực đại đối với đồng đạt đến 1,7mmol/g (ứng với 108mg/g).

* Bã mía: được đánh giá như phương tiện lọc chất bẩn từ dung dịch nước và được ví như than hoạt tính trong việc tách loại các ion kim loại nặng như: Cr(III), Ni(II), Cu(II),... Bên cạnh khả năng tách loại kim loại nặng, bã mía còn thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với dầu.

* Lõi ngô: nhóm nghiên cứu trường đại học North Carolina (Hoa Kỳ) đã tiến hành nghiên cứu và đề xuất quy trình xử lý lõi ngô bằng dung dịch NaOH và H₃PO₄ để chế tạo vật liệu hấp phụ kim loại nặng. Hiệu quả xử lý của vật liệu hấp phụ tương đối cao. Dung lượng hấp phụ cực đại của hai kim loại nặng Cu và Cd lần lượt là 0,39mmol/g và 0,62mmol/g vật liệu.

** Bã chè, bã café*

Nghiên cứu sự tách loại Al³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ bằng bã chè, bã café, Orhan và Buyukgungor chỉ ra rằng khả năng hấp phụ đối với Al³⁺ là rất tốt. Khi tiến hành thí nghiệm gián đoạn: sử dụng 0,3 vật liệu khuấy với 100 ml nước thải chứa 3 ion kim loại trên thì Al³⁺ bị tách loại tới 98% bởi bã chè và 96% bởi bã café.

** Rơm*

Các thành phần chính của rơm, rạ là những hydratcacbon gồm: licnoxenlulozơ 37,4%; hemixenlulozơ (44,9%); licnin 4,9% và hàm lượng tro (oxit silic) cao từ 9, đến 14%. Rơm cũng được nghiên cứu làm vật liệu xử lý nước thải. Ở nhiệt độ phòng, sự hấp phụ Cr(III) thay đổi theo pH. Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) thay đổi từ 100% ở pH = 1÷ 3 đến 60÷70% ở pH = 4÷12.

** Vỏ trấu*

Vỏ trấu là một phụ phẩm nông nghiệp phổ biến ở nước ta. Nó 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 hấp phụ đơn giản, không đưa thêm vào nước thải tác nhân độc hại. Hiệu suất xử lý Niken tương đối cao (81,17%).

** Mạt cưa*

Cu²⁺, Cr⁶⁺ được tách khỏi nước thải bằng cách hấp phụ trên mạt cưa. Ở pH thấp loại bỏ được 99% Cr⁶⁺ sau 4h hấp phụ, ở pH =7,3 thì 80% Cu²⁺ bị hấp phụ bởi cột có đường kính 7,62cm, dài 50cm chứa mạt cưa.

I.6. Giới thiệu về vò đậu tương

I.6.1. Năng suất và sản lượng đậu tương [3]

Khó có thể tìm ra cây trồng nào có tác dụng nhiều mặt như cây đậu tương: Cung cấp thực phẩm cho người, nguồn nguyên liệu cho công nghiệp, thức ăn cho gia súc và cây làm tốt đất. Từ 5000 năm lại đây, châu Á đã coi cây đậu tương là “ cây vào hàng cốt ngọc thực nuôi sống con người ” và là nguồn cung cấp Protein quan trọng nhất.

Cây đậu tương có giá trị kinh tế cao và có nhiều công dụng, đặc biệt được dùng làm thực phẩm, trong công nghiệp thực phẩm trong kỹ nghệ, trong trồng trọt,...

Phụ phẩm của cây đậu tương gồm: khô dầu, vò hạt và thân lá.

Thân và lá cây đậu có thể dùng làm thức ăn cho gia súc và các loại phân bón có giá trị tương đương phân chuồng.

Cho đến thế kỷ XIX đầu thế kỷ XX, trên thế giới, đậu tương là cây họ đậu có diện tích lớn thứ hai, hiện nay đứng đầu trong số các cây lấy dầu thực vật (về diện tích và sản lượng)

Ở Việt Nam, đậu tương được trồng rộng rãi khắp cả nước. Trừ các loại đất quá dốc, đất chua, đất chua mặn, đất sét,... các loại đất khác đều trồng được đậu tương.

Các số liệu về diện tích, năng suất và sản lượng đậu tương được cập nhật trong những năm gần nhất từ năm 2001 đến năm 2007 được thể hiện dưới bảng sau:

Bảng 1. 1: Sản lượng đậu tương theo từng năm

Năm	Diện tích (ha)	Năng suất (tạ/ha)	Sản lượng (tấn)
2001	140 300	12,4	173 700
2002	158 600	13,0	205 600
2003	165 600	13,3	219 700
2004	183 800	13,4	245 900
2005	204 100	14,3	292 700
2006	185 600	13,9	258 100
2007	187 400	14,7	275 200

1.6.2. Thành phần chính của vỏ đậu tương [3]

Bảng 1. 2: Thành phần của vỏ đậu tương

Thành phần	Lipit	Protein	HC	Tro
Hàm lượng (%)	1	8.8	86	4.2

Thành phần chính của vỏ đậu tương là HC, gồm: xenlulozo, hemixenlulozo, saccharozo, và một số hợp chất khác.

Sự kết hợp giữa xenlulozo và hemixenlulozo được gọi là holoxenlulozo có chứa nhiều nhóm OH , thuận lợi cho khả năng hấp phụ thông qua liên kết hidro.

Xenlulozo là polisaccarit do các mắt xích glucozo nối với nhau bằng liên kết 1,4-glycozit. Phân tử khối của xenlulozo rất lớn, khoảng từ 10.000 đến 150.000 đvC.

Hemixenlulozo: về cơ bản hemixenlulozo là polisaccarit giống như xenlulozo nhưng có số mắt xích nhỏ hơn. Hemixenlulozo thường bao gồm nhiều loại mắt xích và có chứa các nhóm thay thế axetyl và metyl.

CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

II.1. Mục tiêu và đối tượng

II.1.1. Mục tiêu nghiên cứu

- Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ đậu tương.
- Khảo sát khả năng hấp phụ và các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ đậu tương đối với Đồng trong môi trường nước.

II.1.2. Đối tượng nghiên cứu

Nguyên liệu dùng để hấp phụ là vỏ đậu tương được sơ chế và biến tính trong phòng thí nghiệm.

II.1.2.1. VLHP được chế tạo từ vỏ đậu tương không qua xử lý hóa học (NE)

Vỏ đậu tương ban đầu đem ngâm trong nước cất 12 giờ. Sau đó, vớt ra, rửa sạch bằng nước cất và ngâm trong nước cất khuấy 300 vòng/phút trong 30 phút. Cuối cùng, đem sấy khô ở nhiệt độ 110°C trong 3 giờ thu được VLHP - NE.

II.1.2.2. VLHP được chế tạo từ vỏ đậu tương được xử lý hóa học (CA) [12]

Vỏ đậu tương được sàng đến kích thước 1mm. Lấy 200g vỏ đậu tương ngâm trong 4 lít NaOH 0,1N. Khuấy hỗn hợp bằng máy khuấy tốc độ 300 vòng/phút trong 1 giờ. Sau đó lọc tách phần rắn và ngâm trong 4 lít nước cất khuấy 300 vòng/phút trong 45 phút. Tiếp tục lọc lấy phần vật liệu rửa sạch bằng nước cất. Quá trình này được lặp lại 2 – 3 lần để loại bỏ hết NaOH dư. Vật liệu tiếp tục được trộn với axit citric ở các nồng độ khác nhau 0,3M; 0,6M; 0,9M; theo tỉ lệ 1g vật liệu với 7ml axit. Hỗn hợp này được sấy trong 24h ở 50°C và biến tính ở 120°C trong 90 phút. Cuối cùng rửa nhiều lần bằng nước cất loại bỏ phần dư axit citric chưa tham gia phản ứng và sấy khô, thu được VLHP - CA.

II.1.3. Dụng cụ

Máy lắc June HY – 4

Máy khuấy

Cân phân tích Adxenture

Máy đo quang HACH DR/2010

Tủ sấy

Bình định mức: 50ml, 100ml, 250ml, 500ml, 1000ml

Bình nón 250 ml

Phễu chiết 250ml

Buret và pipet các loại

Phễu lọc và giấy lọc

Một số dụng cụ phụ trợ khác

II.1.4. Hóa chất

Nước cất hai lần

Natri hidroxit NaOH

Axit xitric $C_6H_8O_7.H_2O$

Axit clohydric HCl

Đồng sunfat $CuSO_4.5H_2O$

Chì(II) nitrat $Pb(NO_3)_2$

Toluen $C_6H_7O_8$

Natri thiocacamat Na – DDC

Natri clorua NaCl

Tất cả các hóa chất đều có độ tinh khiết PA.

II.2. Các phương pháp nghiên cứu

II.2.1. Phương pháp xác định Đồng [5]

II.2.1.1. Nguyên tắc

Để xác định hàm lượng Đồng trong nước người ta thường dùng phương pháp trắc quang với diethylthiocacamat (DDC). Phản ứng giữa Cu^{2+} với Pb-DDC xảy ra tại giá trị pH= 1- 1,5 tạo thành dung dịch màu vàng.

II.2.1.2. Hóa chất

- Pb-DDC trong toluen: Chuẩn bị một phễu chiết sạch có $V=250\text{ml}$, thêm vào đó 25- 50ml nước cất hai lần, 0,05g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ loại tinh khiết hóa học, lắc kỹ để muối đó tan hết. Hòa tan 0,05g Na-DDC. Thêm vào phễu chiết 125ml toluen, đập nút phễu chiết và lắc mạnh, toàn bộ kết tủa Pb-DDC sẽ tan hết trong toluen, tách bỏ phần nước ở dưới, phần trên là Pb-DDC tan trong toluen được lọc qua giấy lọc vào bình màu nâu, dung dịch này bền trong khoảng 3 tháng.

- HCl: Pha dung dịch HCl (1:1)

- Đồng sunfat:

+ Dung dịch chuẩn: Hòa tan 3,993g $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$ đã kết tinh lại trong nước cất hai lần, định mức đến 1000ml, được dung dịch chứa 1mgCu/ml. Pha loãng dung dịch này 100 lần thu được dung dịch chứa 10 mgCu/l.

II.2.1.3. Xây dựng đường chuẩn Đồng

* Cách tiến hành

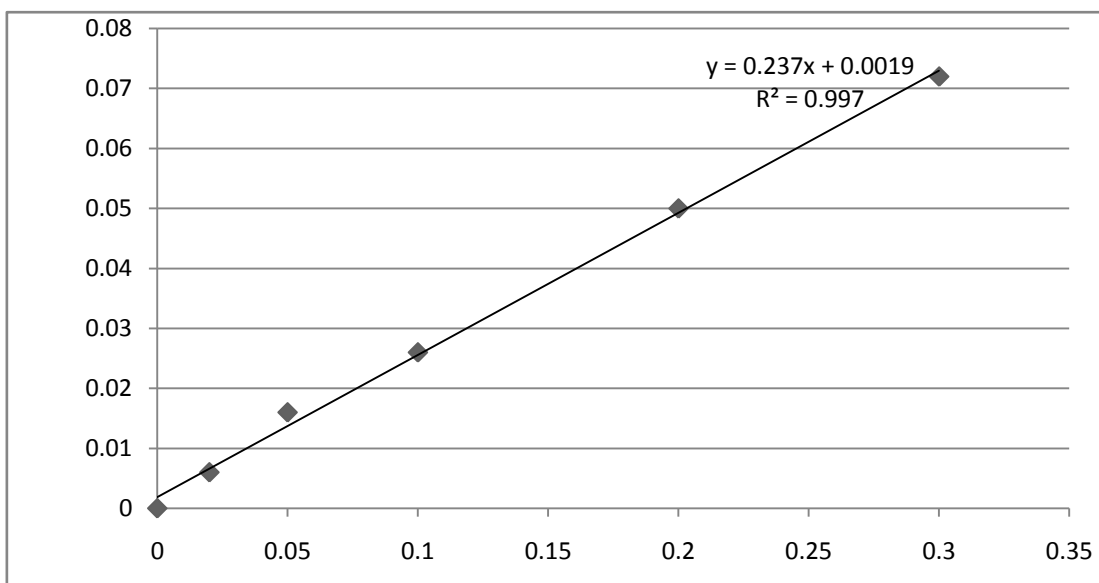
Lấy một thể tích nước cần phân tích để trong mẫu chứa khoảng 0,2 – 0,6 $\mu\text{g Cu}^{2+}$ cho vào phễu chiết dung tích 250ml. Mẫu nước được pha loãng bằng nước cất đến 100ml. Thêm vào phễu chiết lần lượt 5 giọt axit HCl (1:1), từ buret thêm vào một cách chính xác 2ml dung dịch Pb – DDC trong toluen. Care thận đập nút phễu chiết và lắc trong 2 phút. Để yên phễu cho hai tương phân lớp và cẩn thận tháo lớp toluen có chứa phức Đồng đã được chiết trao đổi vào cuvet tiến hành so màu ở bước sóng $\lambda = 430 \text{ nm}$.

* Lập đường chuẩn

Chuẩn bị 6 bình định mức có dung tích 100ml, lần lượt lấy vào mỗi bình thể tích dung dịch chuẩn như sau: 0; 0,2; 0,5; 1; 2; 3 ml dung dịch Cu^{2+} nồng độ 10mg/l, pha loãng bằng nước cất đến vạch định mức. Sau đó, tiến hành các bước như trong trình tự phân tích. Kết quả đo được thể hiện dưới bảng 2.1:

Bảng 2.1: Kết quả xác định đường chuẩn đồng

Stt	Thể tích Cu^{2+} (ml)	Nồng độ Cu^{2+} (mg/l)	ABS
1	0	0	0
2	0,2	0,02	0,006
3	0,5	0,05	0,016
4	1	0,1	0,026
5	2	0,2	0,05
6	3	0,3	0,072



Hình 2. 1: Đường chuẩn Đồng

II.2.2. Các phương pháp khảo sát yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính vỏ đậu tương và hấp phụ Cu^{2+}

II.2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit citric theo thời gian đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}

Sử dụng các loại VLHP biến tính từ vỏ đậu tương với 3 nồng độ axit citric khác nhau là 0,3M, 0,6M, 0,9M để hấp phụ Cu^{2+} theo thời gian.

II.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ biến tính vật liệu đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}

Vỏ đậu tương được biến tính với axit citric 0,6M sẽ được sấy ở các vùng nhiệt độ khác nhau: 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150⁰C và sử dụng để hấp phụ Cu^{2+} .

II.2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

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

+ Đối với VLHP – NE cân chính xác 2g vật liệu cho vào bình 250ml thêm vào 100ml dung dịch Cu^{2+} 50mg/l, điều chỉnh pH khoảng từ 1 – 5. Đem lắc trong 120 phút, lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cu^{2+} .

+ Đối với VLHP – NE: Cân chính xác 2g vật liệu cho vào bình 250ml thêm vào 100ml dung dịch Cu^{2+} 50mg/l, điều chỉnh pH khoảng từ 1 – 5. Đem lắc trong 120 phút, lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cu^{2+} .

II.2.2.4. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Phương pháp khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của VLHP được tiến hành đối với cả hai loại vật liệu như sau:

+ VLHP – NE: Cân chính xác 2g vật liệu cho vào bình 250ml thêm vào 100ml dung dịch Cu^{2+} 50mg/l, điều chỉnh pH khoảng 4. Đem lắc trong các khoảng thời gian khác nhau từ 15 -240 phút, lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cu^{2+} .

+ VLHP – CA: Cân chính xác 2g vật liệu cho vào bình 250ml thêm vào 100ml dung dịch Cu^{2+} 50mg/l, điều chỉnh pH khoảng 4. Đem lắc trong các khoảng thời gian khác nhau từ 15 -240 phút, lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cu^{2+} .

II.2.2.5. Xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP – CA

Dựa vào kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ, tiến hành khảo sát quá trình hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, sau đó dựa vào đường đẳng nhiệt hấp phụ để xác định các thông số đặc trưng của quá trình hấp phụ.

Cân chính xác 2g vật liệu vào bình nón 250ml, thêm vào 100ml dung dịch Cu^{2+} có nồng độ khác nhau; tiến hành lắc trong cùng điều kiện, sau 120 phút lọc lấy dung dịch xác định lại nồng độ Cu^{2+} .

II.2.3. Thử nghiệm khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước thải công nghiệp của vật liệu trong điều kiện động

Nước thải được lấy tại một xưởng gia công kim loại ở Bắc Ninh ngày 24/10/2012.

II.2.3.1. Chuẩn bị cột hấp phụ

Cột hấp phụ là buret có đường kính 1cm, cao 25cm được đặt thẳng đứng. Đầu vào của cột được nối với bình chứa dung dịch ion kim loại cần khảo sát, đầu ra của cột được nối với bình chứa dung dịch sau hấp phụ.

II.2.3.2. Quá trình hấp phụ động trên cột

Dẫn nước thải có chứa Cu^{2+} chảy liên tục qua cột hấp phụ với nồng độ ban đầu của Cu^{2+} là 8,91mg/l và pH=4. Điều chỉnh tốc độ dòng qua cột hấp phụ là 0,5ml/phút.

Quá trình hấp phụ động được dừng lại khi hàm lượng kim loại trong dung dịch đi qua cột hấp phụ bắt đầu tăng lên (cột hấp phụ đạt cân bằng).

II.2.4. Nghiên cứu khả năng giải hấp, tái sử dụng của vật liệu

Vật liệu sau khi hấp phụ được rửa giải bằng dung dịch HCl 0,01M và dung dịch NaCl 10% nhiều lần, cuối cùng rửa bằng nước cất. Sau đó vật liệu được tiếp tục sử dụng hấp phụ Cu^{2+} .

Lấy 100ml dung dịch Cu^{2+} nồng độ 50mg/l và 2g VLHP - CA cho vào bình nón dung tích 250ml đem lắc trong 120 phút. Sau đó đo nồng độ của dung dịch sau khi đã xử lý, từ đó tính được hàm lượng Cu^{2+} mà vật liệu đã hấp phụ được.

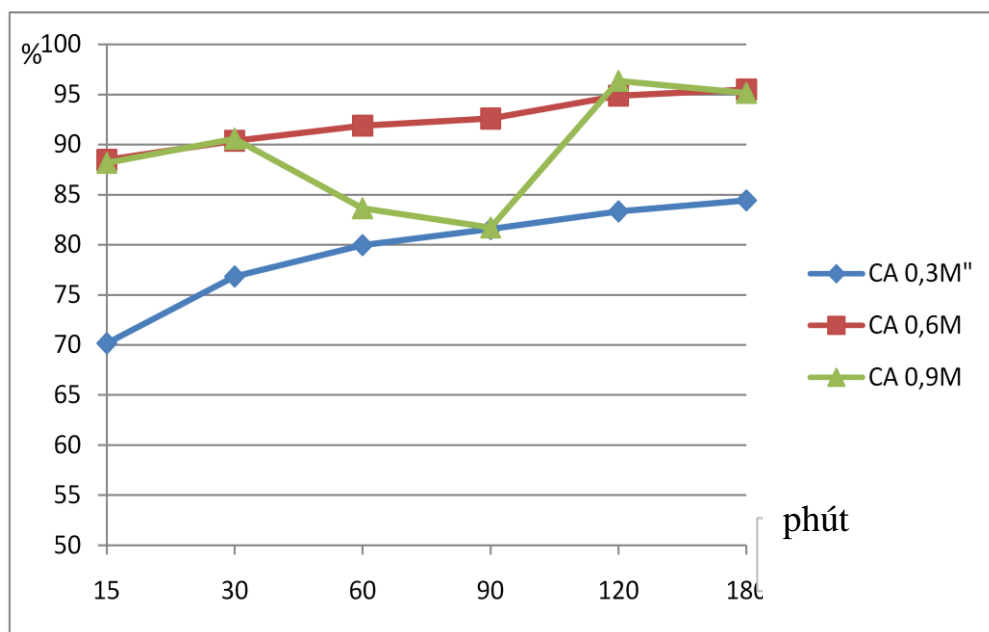
Sau đó tiến hành giải hấp tách Cu^{2+} ra khỏi vật liệu bằng dung dịch axit HCl 0,01M và dung dịch NaCl 10%, quá trình giải hấp được tiến hành 4 lần, mỗi lần bằng 20ml dung dịch giải hấp. Xác định nồng độ Cu^{2+} sau giải hấp, từ đó tính được hàm lượng Cu^{2+} đã được rửa giải.

Vật liệu sau khi được rửa giải bằng dung dịch HCl 0,01M và cuối cùng rửa bằng nước cất. Sau đó vật liệu được tiếp tục sử dụng để hấp phụ Cu^{2+} .

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

III.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ axit citric trong quá trình biến tính vỏ đậu tương

Qua quá trình khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit citric: với 3 nồng độ khác nhau 0,3M; 0,6M; 0,9M để hấp phụ Cu^{2+} theo thời gian thu được kết quả trong hình 3.1.



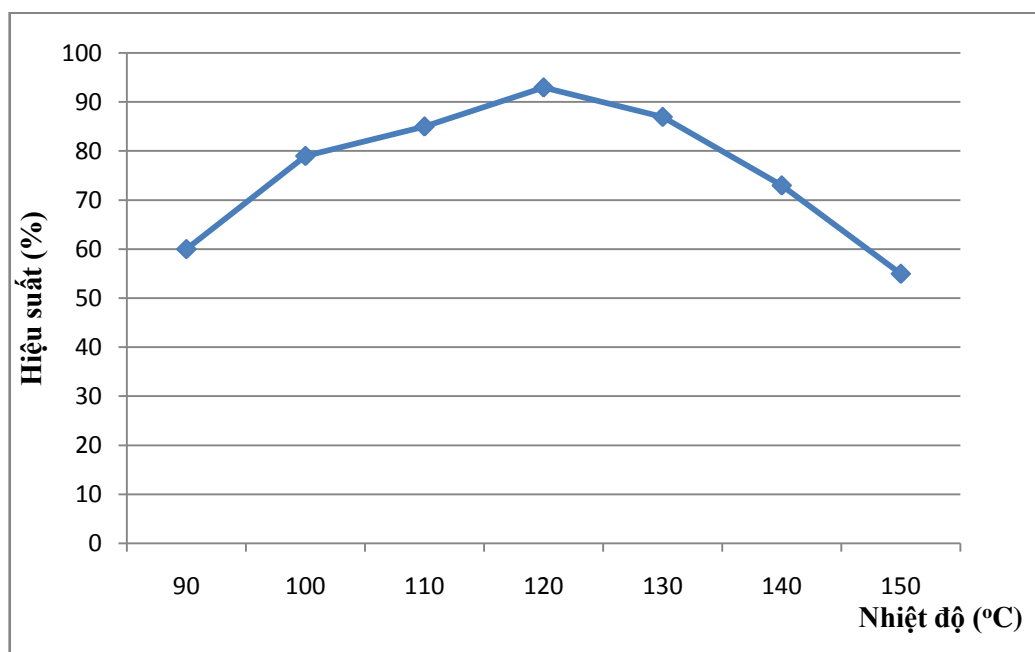
Hình 3.1: Ảnh hưởng của nồng độ axit citric đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} theo thời gian

Nhận xét:

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit citric cho thấy, khi biến tính vỏ đậu tương với axit citric 0,6M sẽ được VLHP có hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} ổn định, cao hơn ở nồng độ 0,3M. Sử dụng axit 0,9M cũng cho hiệu suất hấp phụ cao nhưng không ổn định. Như vậy lựa chọn nồng độ axit citric 0,6M để biến tính vỏ đậu tương.

III.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng nhiệt độ trong quá trình biến tính vỏ đậu tương đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}

Vỏ đậu tương được biến tính với axit citric 0,6M sẽ được sấy ở các vùng nhiệt độ khác nhau: 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150 $^{\circ}\text{C}$ và sử dụng để hấp phụ Cu^{2+} thu được kết quả trong hình 3.2.



Hình 3.2: Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy vật liệu đến hiệu suất hấp phụ Cu^{2+}

Nhận xét:

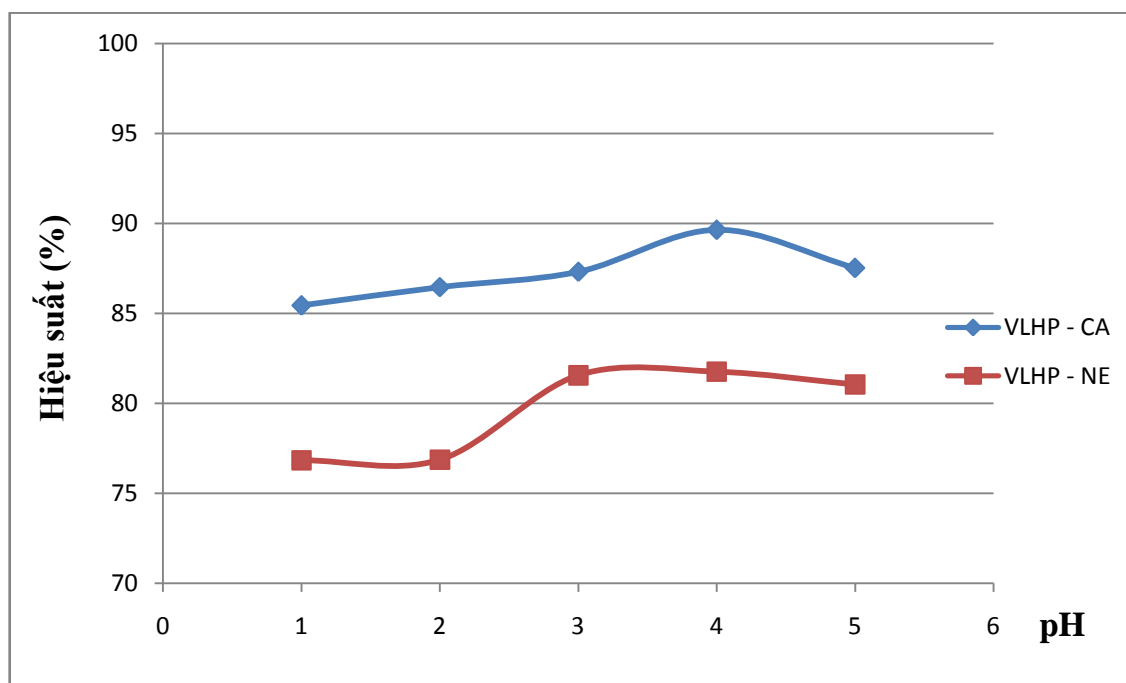
Từ đồ thị cho thấy, vật liệu được biến tính bằng axit citric 0,6M đạt được hiệu suất hấp phụ cao nhất khi sấy ở 120 $^{\circ}\text{C}$.

III.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ ion kim loại Cu^{2+} đối với VLHP – NE và VLHP – CA được trình bày ở bảng 3.1.

Bảng 3.1: Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Cu^{2+}

Stt	pH	VLHP - CA		VLHP - NE	
		Nồng độ Cu^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)	Nồng độ Cu^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	1	7,28	85,44	11,58	76,84
2	2	6,77	86,46	11,57	76,87
3	3	6,34	87,32	9,22	81,56
4	4	5,18	89,64	9,12	82,76
5	5	6 24	87,52	9,48	81,05



Hình 3.3: Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của Cu^{2+}

Nhận xét:

Đối với cả hai loại VLHP giá trị pH thích hợp cho hấp phụ ion kim loại Cu^{2+}

VLHP – CA : pH = 4 ÷ 4,8

VLHP – NE : pH = 3 ÷ 4,8

⇒ Tại khoảng pH trên vật liệu hấp phụ tốt nhất.

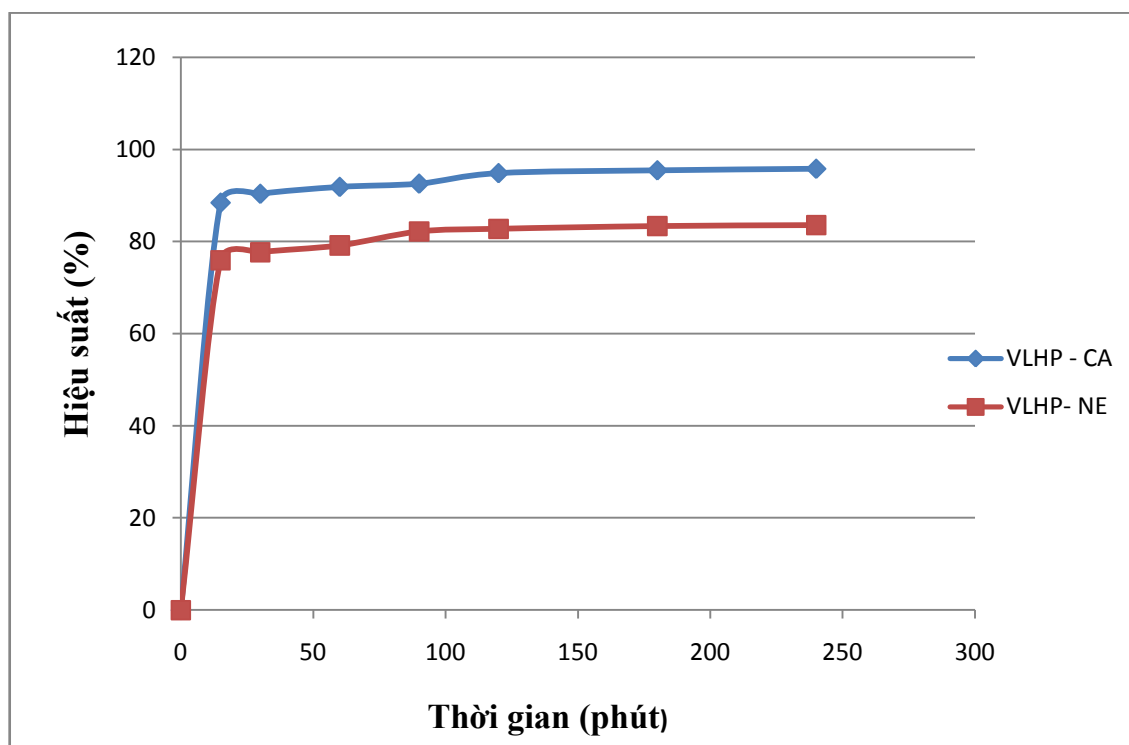
Kết quả cũng cho thấy hiệu suất hấp phụ Cu^{2+} của VLHP – CA tốt hơn so với VLHP – NE .

III.4 Kết quả khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu

Nghiên cứu khả năng hấp phụ của hai loại vật liệu VLHP – NE và VLHP – CA đối với Cu^{2+} tại pH=4, nồng độ ban đầu của Cu^{2+} là 50mg/l trong các khoảng thời gian khác nhau. Kết quả được trình bày ở bảng 3.2.

Bảng 3.2: Ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của VLHP

Stt	Thời gian (phút)	VLHP – CA		VLHP – NE	
		Nồng độ Cu^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)	Nồng độ Cu^{2+} còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	15	5,7	88,46	12,02	75,94
2	30	4,81	90,38	11,15	77,68
3	60	4,06	91,88	10,41	79,16
4	90	3,705	92,59	8,91	82,176
5	120	2,56	94,87	8,62	82,76
6	180	2,26	95,48	8,32	83,35
7	240	2,09	95,82	8,22	83,65



Hình 3.4: Ảnh hưởng thời gian đến khả năng hấp phụ Cu^{2+} của VLHP

Nhận xét:

Từ kết quả ở bảng 3.2 và đồ thị 3.4 cho thấy hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần theo thời gian.

Đối với VLHP – CA thì hiệu suất quá trình hấp phụ tăng theo thời gian và đạt 94,87% ở 120 phút. Tại thời gian 180 phút và 240 phút hiệu suất tăng không đáng kể nên chọn thời gian 120 phút cho các nghiên cứu sau.

Đối với VLHP – NE thì hiệu suất quá trình hấp phụ cũng tăng theo thời gian và đạt 82,17% ở 120 phút. Tại các khoảng thời gian tiếp theo hiệu suất tăng không đáng kể nên chọn thời gian 90 phút cho các nghiên cứu sau.

III.5. Kết quả xác định tải trọng hấp phụ của VLHP theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

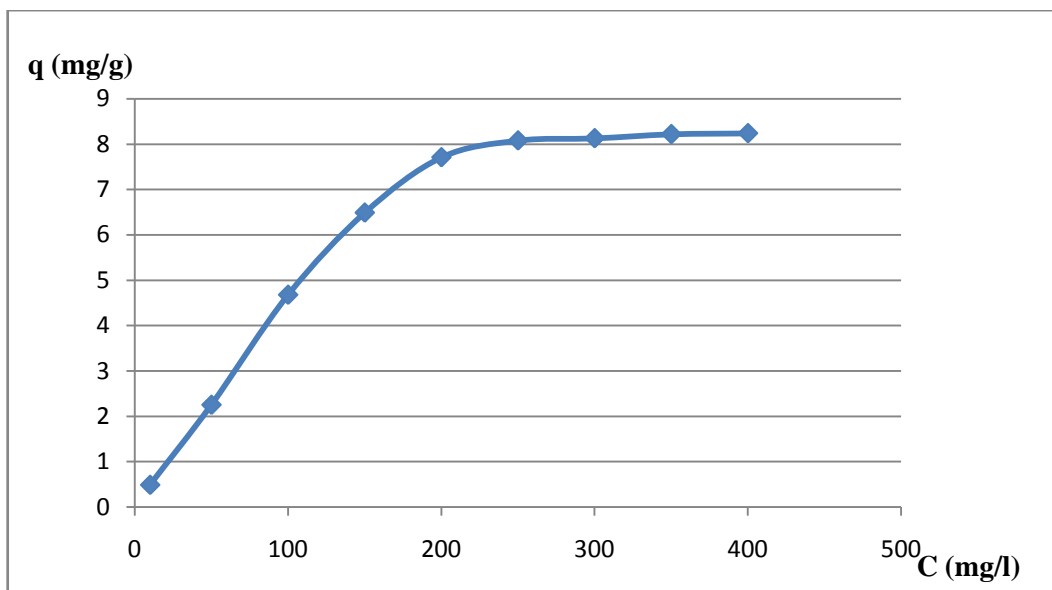
Kết quả thực nghiệm nghiên cứu sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ của VLHP vào hàm lượng ion kim loại Cu^{2+} đối với VLHP – CA được trình bày ở bảng 3.3.

Kết quả mô hình 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 VLHP đối với Cu^{2+} .

Bảng 3.3: Kết quả xác định sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ của VLHP – CA đối với Cu^{2+}

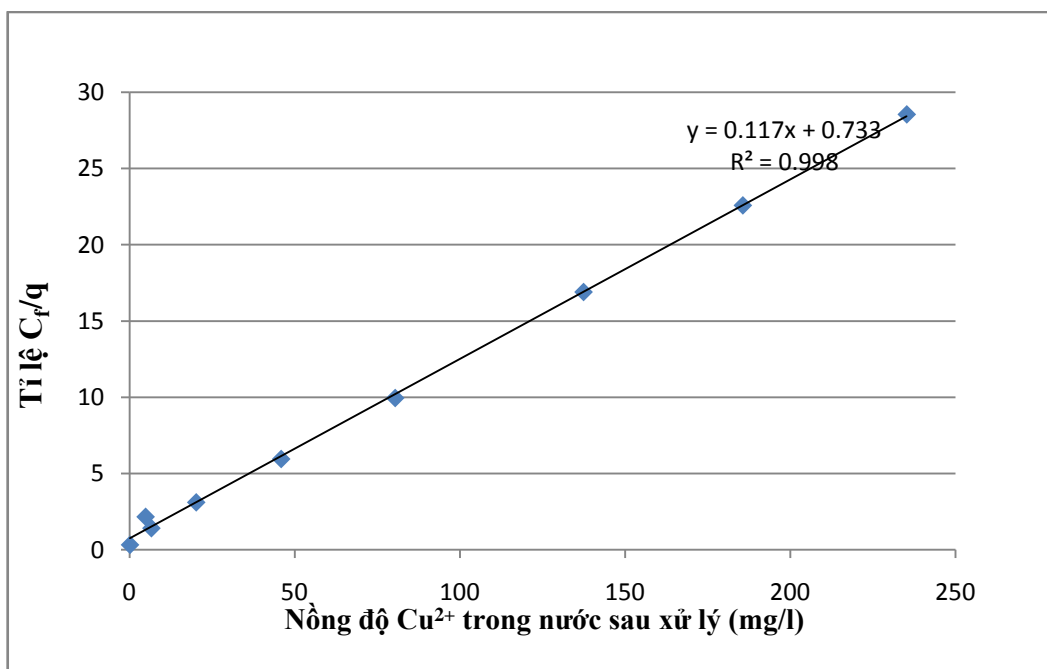
STT	Cu^{2+}			
	C_i (mg/g)	C_f (mg/g)	q (mg/g)	C_f/q
1	10	0,16	0,49	0,32
2	50	4,88	2,25	2,16
3	100	6,63	4,67	1,41
4	150	20,19	6,49	3,11
5	200	45,9	7,71	5,95
6	250	80,4	8,08	9,95
7	300	137,5	8,13	16,9
8	350	185,6	8,22	22,57
9	400	235,2	8,24	28,54

Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP – CA đối với Cu^{2+} .



Hình 3.5.: Kết quả xác định tải trọng hấp phụ cực đại của VLHP – CA đối với Cu^{2+}

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi nồng độ đầu của dung dịch Cu^{2+} 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 vào C_f theo lý thuyết hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho VLHP – CA được mô tả như hình 3.6.



Hình 3.6: Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f đối với Cu^{2+}

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

$$y = 0,117x + 0,733$$

Ta có $\text{tg}\alpha = 1/q_{\max} \rightarrow q_{\max} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,117 = 8,54 \text{ (mg/g)}$

Nhận xét:

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

Tải trọng hấp phụ cực đại q_{\max} tính theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của VLHP đối với Cu^{2+} là 8,54 mg/g.

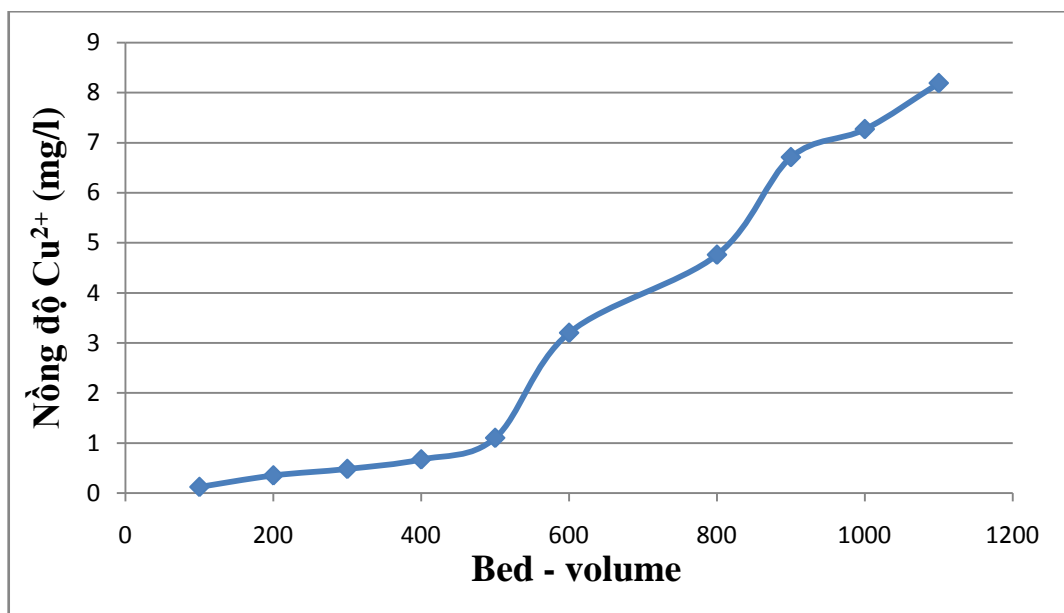
III.6. Kết quả thử nghiệm khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước thải công nghiệp của vật liệu trong điều kiện động

Các kết quả thử nghiệm quá trình tách loại ion Cu^{2+} trong nước thải bằng VLHP – CA theo phương pháp hấp phụ động trên cột được trình bày ở bảng 3.4.

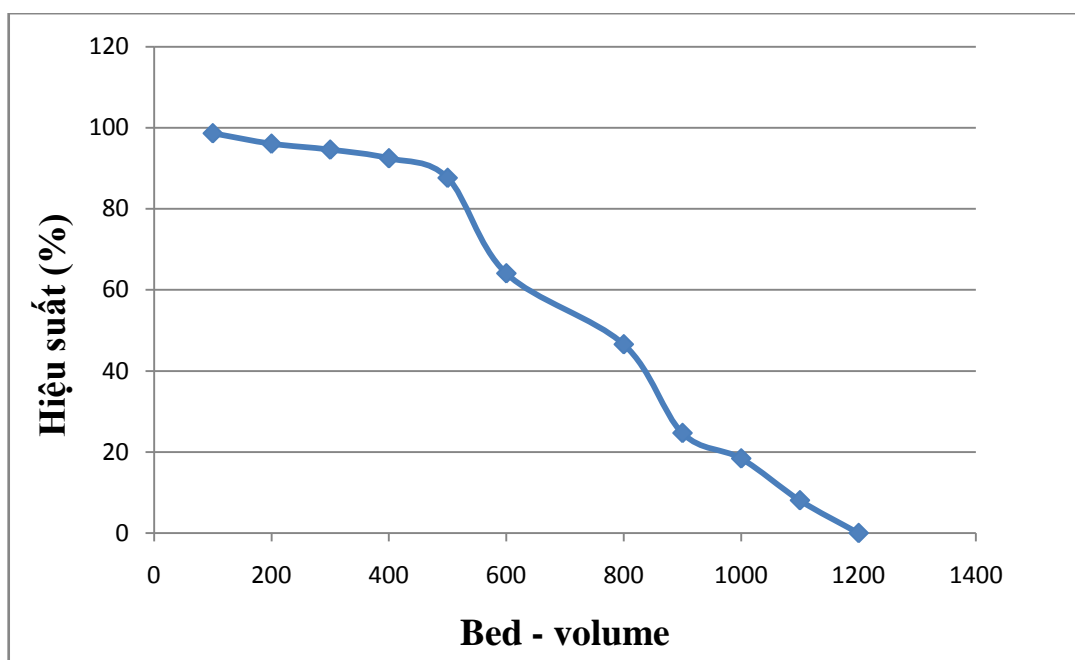
Quá trình nghiên cứu hấp phụ động trên cột được tiến hành với nồng độ đầu vào của ion Cu^{2+} trong nước thải đo được là 8,91mg/l vượt QCVN 24/2009 là 4,4 lần. Khối lượng vật liệu (tính theo tải trọng hấp phụ cực đại) được nhồi vào cột có thể tích 25ml. Mỗi một Bed – volume ứng với 20ml, điều chỉnh tốc độ dòng đạt 0,5ml/phút.

Bảng 3.4: Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động

STT	Thể tích nước thải (Bed – volume)	Nồng độ Cu ²⁺ còn lại (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	100	0,12	98,65
2	200	0,35	96,07
3	300	0,48	94,61
4	400	0,67	92,48
5	500	1,1	87,65
6	600	3,2	64,08
7	700	4,76	46,57
8	800	6,71	24,69
9	900	7,27	18,4
10	1000	8,19	8,08
11	1100	-	-



Hình 3.7: Nồng độ đầu ra của ion Cu²⁺ trong nước thải theo phương pháp hấp phụ động trên cột



Hình 3.8: Hiệu suất hấp phụ của vật liệu trong điều kiện động

Nhận xét:

Các kết quả thu được cho thấy VLHP có khả năng xử lý 500ml dung dịch Cu^{2+} trong nước thải cho dung dịch đầu ra có nồng độ Cu^{2+} nhỏ hơn QCVN24:2009/BTNMT.

Cột đạt cân bằng sau khi 1100ml dung dịch nước thải có chứa ion Cu^{2+} chạy qua.

III.7. Kết quả nghiên cứu khả năng giải hấp thu hồi kim loại và tái sử dụng của VLHP – CA

Sau khi lấy 100ml dung dịch Cu^{2+} nồng độ 50mg/l và 2g VLHP - CA cho vào bình nón dung tích 250ml, điều chỉnh pH=4 đem lắc trong 120 phút thu được kết quả ở bảng 3.5.

Bảng 3.5: Kết quả hấp phụ Cu^{2+} bằng vật liệu hấp phụ

Nguyên tố	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Cu^{2+}	50	2,58	94,84

Sau đó tiến hành giải hấp tách Cu^{2+} ra khỏi vật liệu bằng dung dịch axit HCl 0,01M và dung dịch NaCl 10%. Các kết quả được thể hiện trong bảng 3.6 và bảng 3.7.

Bảng 3.6: Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng HCl 0,01M

Thể tích NaCl 10%(ml)	Cu^{2+} còn lại (mg/l)	Cu^{2+} đã giải hấp (mg/l)	Hiệu suất giải hấp (%)
20	7,16	40,26	84,58
20	6,424	0,736	86,15
20	3,507	2,916	92,43
20	2,099	1,407	95,46

Bảng 3.7: Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng NaCl 10%

Thể tích HCl 0,01M (ml)	Cu^{2+} còn lại (mg/l)	Cu^{2+} đã giải hấp (mg/l)	Hiệu suất giải hấp (%)
20	12,74	34,68	72,56
20	11,89	0,84	74,36
20	9,67	2,21	79,13
20	7,03	2,63	84,78

Nhận xét:

Dựa vào bảng số liệu trên cho thấy khả năng rửa giải vật liệu hấp phụ bằng dung dịch HCl 0,01M và dung dịch NaCl 10% khá tốt. Hiệu suất rửa giải trên 80%.

Thực nghiệm cũng cho thấy kết quả khảo sát quá trình giải hấp vật liệu bằng dung dịch HCl 0,01M đạt hiệu suất tốt hơn quá trình giải hấp vật liệu bằng dung dịch NaCl 10%.

Bảng 3.8: Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ

VLHP	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Vỏ đậu tương	50	4,02	91,96

Từ kết quả trên cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ sau khi giải hấp vẫn rất khả quan, hiệu suất đạt 91,96%.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

* Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu và thực nghiệm rút ra các kết luận sau:

1. Đã chế tạo được VLHP từ nguồn nguyên liệu phụ phẩm nông nghiệp là vỏ đậu tương thông qua quá trình xử lý hóa học với axit citric và nhiệt độ.
2. Đã khảo sát được một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính vỏ đậu tương và sự hấp phụ của VLHP đối với ion Cu^{2+} . Các kết quả thu được:
 - Trong khoảng pH khảo sát từ 1 – 5, khoảng pH để sự hấp phụ ion Cu^{2+} xảy ra tốt nhất là:
 - VLHP – NE: pH=4÷4,8
 - VLHP – CA: pH=3÷4,8
 - Trong các khoảng thời gian khảo sát (từ 15 phút đến 240 phút), khoảng thời gian tối ưu cho quá trình hấp phụ của VLHP đối với ion Cu^{2+} là:
 - VLHP – NE: thời gian tối ưu là 90 phút
 - VLHP – CA: thời gian tối ưu là 120 phút
 - Mô tả quá trình hấp phụ theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir đã xác định được dung lượng hấp phụ cực đại của VLHP – CA đối với ion Cu^{2+} là 8,54mg/g.
3. Dùng VLHP chế tạo được thử nghiệm khả năng hấp phụ Cu^{2+} trong nước thải của một xưởng gia công kim loại trong điều kiện động. Kết quả cho thấy với 1,04g VLHP – CA có khả năng xử lý 500ml dung dịch Cu^{2+} trong nước thải có nồng độ đầu vào là 8,91 mg/l cho dung dịch đầu ra có nồng độ Cu^{2+} là 1,1 mg/l nhỏ hơn QCVN24:2009/BTNMT.
4. Khảo sát quá trình giải hấp và tái sử dụng của VLHP – CA cho thấy khả năng rửa giải vật liệu hấp phụ bằng HCl 0,01M và NaCl 10% khá tốt. Hiệu suất rửa giải trên 80%.
 - Thực nghiệm cũng cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ sau khi giải hấp vẫn rất khả quan, hiệu suất đạt 91,96%.

*** Kiến nghị**

Thông qua kết quả của các thí nghiệm trên có thể chứng minh được rằng VLHP chế tạo từ vỏ đậu tương với những ưu điểm như sử dụng nguồn nguyên liệu tự nhiên rẻ tiền, dễ kiếm, quy trình xử lý đơn giản, có khả năng xử lý Đồng trong nước thải với hiệu suất cao. Tuy nhiên, để có thể ứng dụng rộng rãi hơn trong thực tế:

1. Cần có những nghiên cứu tiếp theo với những ion kim loại khác, nguồn nước thải khác,...
2. Đi sâu tìm hiểu, và có thêm các công trình nghiên cứu nhằm chứng minh được cơ chế hấp phụ của VLHP chế tạo từ vỏ đậu tương trong xử lý Đồng và các kim loại khác.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Bảng. *Bài giảng Chuyên đề các phương pháp xử lý nước thải*. Hà Nội: NXB Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 2004.
2. Lê Văn Cát. *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*. Hà Nội: NXB Thống kê, 2002.
3. Ngô Thế Dân, Trần Đình Long, Trần Văn Lại, Đỗ Thị Dung, Phạm Thị Bảo. *Cây đậu tương*. Hà Nội: NXB Nông nghiệp, 1999.
4. Nguyễn Thùy Dương. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng trên vật liệu hấp phụ chế tạo từ vỏ lạc và thăm dò xử lý môi trường*. Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên. Đọc từ : <http://www.tailieu.vn/> ngày 28/08/2011, 2008.
5. Trần Tứ Hiếu, Từ Vọng Nghi, Huỳnh Văn Trung. 1995. *Phân tích nước*. Hà Nội: NXB Khoa học kỹ thuật.
6. Nguyễn Thị Mai. *Nghiên cứu xử lý Crom, đồng trong nước bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa*. Luận văn tốt nghiệp Kỹ sư Môi trường. Khoa Kỹ thuật Môi trường, Đại học dân lập Hải Phòng, 2010.
7. Nguyễn Xuân Nguyên. *Nước thải và công nghệ xử lý nước thải*. Hà Nội: NXB Khoa học kỹ thuật, 2003.
8. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga. *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*. Hà Nội: NXB Khoa học kỹ thuật, 2002.
9. Trần Hiếu Nhuận. *Thoát nước và xử lý nước thải công nghiệp*. Hà Nội: NXB Khoa học kỹ thuật, 1999.
10. Trịnh Thị Thanh. *Độc học môi trường và sức khỏe con người*. Hà Nội: NXB Đại học Quốc gia, 2000.
11. Bộ Tài nguyên và Môi Trường. *Quyết định số 25/2009/TT-BTNMT ngày 16.11.2009*. Hà Nội, 2009.
12. W.E.Marshall, L.H.Wartell, D.E.Boler, M.M.Johns, C.A.Tole. *Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid*. *Bioresource technology* 263 – 268, 1999.