

**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: TS. Nguyễn Văn Dưỡng
Sinh viên : Đồng Thị Huệ

HẢI PHÒNG - 2012

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

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ
TRÁU BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXY HÓA VÀ ỨNG DỤNG
LÀM CHẤT HẤP PHỤ TRONG XỬ LÝ NƯỚC THẢI**

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

Người hướng dẫn: TS. Nguyễn Văn Dưỡng
Sinh viên : Đồng Thị Huệ

HẢI PHÒNG - 2012

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: **Đông Thị Huệ**

Mã số: 120821

Lớp: MT1201

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu bằng phương pháp oxy hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải.

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

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: Nguyễn Văn Dưỡng

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Khoa Môi trường – Trường Đại học Dân Lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: Toàn bộ khóa luận

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

Đồng Thị Huệ

Hải Phòng, ngàytháng.....năm 2012

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGUYỄN 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 2012

Cán bộ hướng dẫn

(họ tên và chữ ký)

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn TS. Nguyễn Văn Dưỡng 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, tháng 12 năm 2012

Sinh viên

Đông Thị Huệ

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN	3
1.1. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ [1,2].....	3
1.1.1. Các khái niệm [8]	3
1.1.2. Hấp phụ trong môi trường nước.....	5
1.1.3. Động học của quá trình hấp phụ	6
1.1.4. Các mô hình hấp phụ cơ bản.....	6
1.1.4.1. Các mô hình động học	6
1.1.4.2. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt.....	7
1.1.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ [9].....	10
1.1.6. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải	11
1.2. Mangan và ảnh hưởng của nó tới sức khỏe con người	12
1.2.1. Vai trò của Mangan.....	12
1.2.2. Tính chất vật lý.....	12
1.2.3. Tính chất hóa học	12
1.2.4. Độc tính	13
1.2.5. Một số phương pháp định lượng kim loại.....	13
1.2.5.1. Phương pháp thể tích.....	13
1.2.5.2. Phương pháp trắc quang [14]	13
1.2.5.3. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang	15
1.2.5.4. Định lượng Mn^{2+} bằng phương pháp trắc quang	16
1.3. Tổng quan về than hoạt tính.....	16
1.3.1. Thành phần hóa học của than [6]	16
1.3.2. Phương pháp chế tạo than hoạt tính	17
1.3.3. Ứng dụng than hoạt tính [13]	18
1.4. Giới thiệu về nguyên liệu vỏ trấu [12]	19
1.5. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN24:2009)..	20
1.5.1. Phạm vi áp dụng.....	20
1.5.2. Giá trị giới hạn	20

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	23
2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của khóa luận	23
2.1.1. Mục tiêu nghiên cứu.....	23
2.1.2. Nội dung nghiên cứu	23
2.2. Dụng cụ và hóa chất.....	23
2.2.1. Thiết bị	23
2.2.2. Hóa chất.....	24
2.3. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ.....	24
2.4. Phương pháp phân tích xác định mangan	26
2.4.1. Nguyên tắc xác định Mn^{2+}	26
2.4.2. Dụng cụ chuẩn xác định Mn^{2+}	26
2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ	28
2.5.1. Ảnh hưởng của pH	28
2.5.2. Ảnh hưởng của thời gian.....	29
2.5.3. Ảnh hưởng của khối lượng.....	29
2.5.4. Xác định tải trọng hấp phụ.....	29
2.6. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh vật liệu hấp phụ.....	29
2.6.1. Khảo sát khả năng giải hấp của vật liệu hấp phụ	29
2.6.2. Khảo sát khả năng tái sinh của vật liệu hấp phụ	30
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	31
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ mangan của vật liệu.....	31
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian tới khả năng hấp phụ mangan của vật liệu.....	32
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến khả năng hấp phụ mangan.....	34
3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của VLHP.....	35
3.5. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh VLHP với mangan.....	38
KẾT LUẬN	40
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	41

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Giá trị giới hạn các thông số và nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải công nghiệp	21
Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Mangan	27
Bảng 3.1. Ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu	31
Bảng 3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến sự hấp phụ mangan	33
Bảng 3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ than hoạt tính đến sự hấp phụ mangan.....	34
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} khả năng hấp phụ của vật liệu.....	36
Bảng 3.5. Kết quả hấp phụ Mn^{2+} bằng VLHP trong 30 phút.....	38
Bảng 3.6. Kết quả giải hấp VLHP bằng NaOH 1M.....	38
Bảng 3.7. Kết quả tái sinh VLHP.....	39

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	9
Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q và C_f	9
Hình 1.3. Than hoạt tính.....	17
Hình 2.1. Vỏ trấu trước khi oxy hóa	24
Hình 2.2. Vỏ trấu được than hóa bằng H_2SO_4 98%	25
Hình 2.3. Than hoạt tính thu được sau khi oxy hóa vỏ trấu bằng H_2SO_4 98%	25
Hình 2.4. Màu tím đặc trưng của ion MnO_4^-	26
Hình 2. 5. Phương trình đường chuẩn của Mangan	28
Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu	32
Hình 3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu.....	33
Hình 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến khả năng hấp phụ Mn^{2+}	35
Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của VLHP.	36
Hình 3.5. Ảnh hưởng của nồng độ mangan đến khả năng hấp phụ của vật liệu	37
Hình 3.6. Đường biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f	37

DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

- VLHP : Vật liệu hấp phụ
- BOD₅ : Nhu cầu oxy sinh học
- COD : Nhu cầu oxy hóa học
- PCB : Polychlorinated biphenyl
- TCVN : Tiêu chuẩn Việt Nam

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 và 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 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 vỏ trấu bằng phương pháp oxy hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải”***.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

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

1.1.1. Các khái niệm [8]

❖ Sự hấp phụ

- Hấp phụ là quá trình tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí – rắn, lỏng – rắn, khí – lỏng, lỏng – lỏng).
- Chất hấp phụ là chất mà phần tử ở lớp bề mặt có khả năng hút các phân tử của pha khác nằm tiếp xúc với nó. Chất hấp phụ có bề mặt riêng càng lớn thì khả năng hấp phụ càng mạnh.
- Bề mặt riêng là diện tích bề mặt đơn phân tử tính đối với 1g chất hấp phụ.
- Chất bị hấp phụ là chất bị hút ra khỏi pha thể tích đến tập trung trên bề mặt chất hấp phụ.

Quá trình hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất của lực tương tác mà người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

- Hấp phụ vật lý được gây ra bởi lực Vanderwaals (bao gồm ba loại lực: cảm ứng, định hướng, khuếch tán), lực liên kết hidro...đây là những lực yếu, nên liên kết hình thành không bền, dễ bị phá vỡ. Vì vậy hấp phụ vật lý có tính thuận nghịch cao.

Cấu trúc điện tử của các phân tử các chất tham gia quá trình hấp phụ vật lý ít bị thay đổi. Hấp phụ vật lý không đòi hỏi sự hoạt hóa phân tử do đó xảy ra nhanh.

- Hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học, trong đó có những lực liên kết mạnh như lực liên kết ion, lực liên kết cộng hóa trị, lực liên kết phối trí...gắn kết những phân tử chất bị hấp phụ với những phân tử của chất hấp phụ thành những hợp chất bề mặt. Năng lượng liên kết này lớn (có thể tới hàng trăm kJ/mol), do đó liên kết tạo thành bền khó bị phá vỡ. Vì vậy hấp phụ hóa học thường không thuận nghịch và không thể vượt quá một đơn lớp phân tử.

Trong hấp phụ hóa học, cấu trúc điện tử của các phân tử của các chất tham gia quá trình hấp phụ có sự biến đổi sâu sắc dẫn đến sự hình thành liên kết hóa học. Sự hấp phụ hóa học còn đòi hỏi sự hoạt hóa phân tử do đó xảy ra chậm.

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. Một số trường hợp tồn tại đồng thời cả hai hình thức hấp phụ. Ở vùng nhiệt độ thấp thường xảy ra hấp phụ vật lý, khi tăng nhiệt độ khả năng hấp phụ vật lý giảm, khả năng hấp phụ hóa học tăng lên.

❖ *Giải hấp phụ*

Giải hấp phụ là sự ra đi của chất bị hấp phụ khỏi bề mặt chất hấp phụ. Quá trình này dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi đối với quá trình hấp phụ. Đây là phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ nên nó mang đặc trưng về hiệu quả kinh tế.

Một số phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ:

- Phương pháp hóa lý: có thể thực hiện tại chỗ, ngay trên cột hấp phụ nên tiết kiệm được thời gian, công tháo dỡ, vận chuyển, không làm vỡ vụn chất hấp phụ và có thể thu hồi chất hấp phụ ở trạng thái nguyên vẹn.
- Phương pháp hóa lý có thể thực hiện theo cách chiết với dung môi, sử dụng phản ứng oxi hóa – khử, áp đặt các điều kiện làm dịch chuyển cân bằng không có lợi cho quá trình hấp phụ.
- Phương pháp nhiệt: sử dụng cho các trường hợp chất bị hấp phụ bay hơi hoặc sản phẩm phân hủy nhiệt của chúng có khả năng bay hơi.
- Phương pháp vi sinh: là phương pháp tái tạo khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ nhờ sinh vật.

❖ *Cân bằng hấp phụ*

Hấp phụ vật lý là một quá trình thuận nghịch. Khi tốc độ hấp phụ (quá trình thuận) bằng tốc độ giải hấp phụ (quá trình nghịch) thì quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng.

Với một lượng xác định, lượng chất bị hấp phụ là một hàm của nhiệt độ và áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha thể tích.

$$q = f(T, P \text{ hoặc } C)$$

Trong đó:

q: Dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)

T: Nhiệt độ

P: Áp suất

C: Nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha thể tích (mg/l)

❖ *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)

C₀: 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.

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \cdot 100$$

1.1.2. Hấp phụ trong môi trường nước

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

phân tử nước để chiếm chỗ khi tương tác giữa chúng với chất hấp phụ đủ mạnh. Do đó cơ chế hấp phụ trong môi trường nước là cơ chế hấp phụ chọn lọc.

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

1.1.3. Động học của quá trình hấp phụ

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

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

- Khuếch tán vào các mao quản của hạt: sự chuyển chất bị hấp phụ từ bề mặt ngoài của chất hấp phụ vào bên trong diễn ra phức tạp. Với các mao quản đường kính lớn hơn quãng đường tự do trung bình của phân tử thì diễn ra khuếch tán phân tử. Với các mao quản nhỏ hơn thì khuếch tán Knudsen chiếm ưu thế. Cùng với chúng còn có cơ chế khuếch tán bề mặt, các phân tử dịch chuyển từ bề mặt mao quản vào trong lòng hạt, đôi khi giống như chuyển động trong lớp màng (lớp giới hạn).

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

1.1.4. Các mô hình hấp phụ cơ bản

1.1.4.1. Các mô hình động học

Đối với hệ hấp phụ lỏng - rắn, động học hấp phụ xảy ra theo một loạt giai

đoạn kế tiếp nhau:

- Chất bị hấp phụ chuyển động tới bề mặt chất hấp phụ. Đây là giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.

- Phần tử chất bị hấp phụ chuyển động tới bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản. Đây là giai đoạn khuếch tán màng.

- Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ. Đây là giai đoạn khuếch tán trong mao quản.

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

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn có tốc độ chậm sẽ quyết định hay không chế chủ yếu quá trình động học hấp phụ. Với hệ hấp phụ trong môi trường nước, quá trình khuếch tán thường chậm và đóng vai trò quyết định. Tải trọng hấp phụ sẽ thay đổi theo thời gian tới khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

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

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

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_{\max} : tải trọng hấp phụ cực đại

q : tải trọng hấp phụ tại thời điểm t

1.1.4.2. Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Khi nhiệt độ không đổi, đường biểu diễn $q = f_T$ (P hoặc C) được gọi là đường hấp phụ đẳng nhiệt.

Đường hấp phụ đẳng nhiệt biểu diễn sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng hoặc áp suất của chất bị hấp phụ tại thời điểm đó ở một nhiệt độ xác định.

Đối với chất hấp phụ là chất rắn, chất bị hấp phụ là chất lỏng, khí thì đường hấp phụ đẳng nhiệt được mô tả qua các phương trình như: phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Henry, Freundlich, Langmuir...

a. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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

- Các phân tử được hấp phụ đơn phân lớp phân tử trên bề mặt chất hấp phụ (tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại mỗi trung tâm xác định).
- Sự hấp phụ chọn lọc (mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân).
- Giữa các phần tử chất hấp phụ không có tương tác qua lại với nhau.
- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng, tức sự hấp phụ xảy ra trên bất kỳ chỗ nào thì nhiệt hấp phụ vẫn là giá trị không đổi hay trên bề mặt chất hấp phụ không có trung tâm hoạt động.

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

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

Trong đó:

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

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

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

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

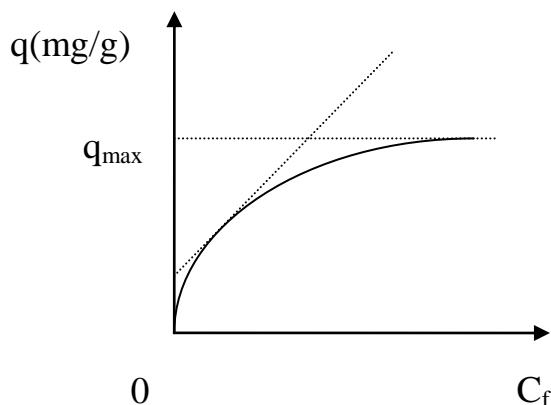
Khi $b \cdot C_{cb} \gg 1$ thì $q = q_{\max}$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa

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

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

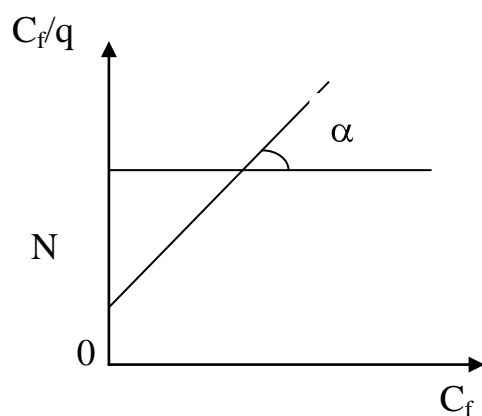
$$\frac{C_{cb}}{q} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_{cb}}{q_{max}}$$

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



Hình 1.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

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



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

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

b. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Henry

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Henry có dạng:

$$a = K \cdot P$$

$$\text{Hay } q = K \cdot C_{cb}$$

Trong đó:

- A : lượng chất bị hấp phụ (mol/g)
- K : hằng số hấp phụ Henry
- P : áp suất (mmHg)
- Q : dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g)
- C_{cb} : nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l).

c. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Frenundrich

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

- Do tương tác đẩy giữa các phân tử, phần tử sau khi bị đẩy bởi phân tử hấp phụ trước, do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng độ che phủ bề mặt.
- Do bề mặt không đồng nhất, các phân tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn hơn, về sau chỉ còn các nhiệt trung tâm hấp phụ thấp hơn.

Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm mũ:

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

Trong đó:

- C_{cb} : nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mg/l)
- q : tải trọng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)
- k : hằng số hấp phụ Frenundrich
- n : cường độ hấp phụ, hằng số này phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn

lớn hơn 1.

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

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

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg C_{cb}$$

1.1.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ [9]

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

sau:

a. Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là khi chất tan bị hấp phụ càng mạnh thì dung môi bị hấp phụ càng yếu. Dung môi có sức căng 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 dung môi hữu cơ.

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

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

c. Ảnh hưởng của nhiệt độ

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

d. Ảnh hưởng của pH môi trường

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

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

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

Hiện nay, phương pháp hấp phụ đang được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải vì nó cho phép tách loại đồng thời nhiều chất bẩn (bao gồm cả chất vô cơ và chất hữu cơ) từ một nguồn nước đang bị ô nhiễm và tách loại tốt ngay khi chúng ở nồng độ thấp. Bên cạnh đó, giá thành xử lý thấp cũng là một ưu thế của phương pháp hấp phụ so với những phương pháp khác.

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 [14].

1.2.1. Vai trò của 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 tạp thể được biết rõ. Mangan trong ty lạp 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 [14].

1.2.2. Tính chất vật lý

Mn là kim loại trắng nhưng khá rắn và giòn. Khối lượng riêng là $7,2\text{g/cm}^3$. Ngoài không khí, nó được phủ bởi những vết nhiều màu của màng oxit, lớp này ngăn chặn không cho Mn bị oxi hóa tiếp. Nó có thể tạo hợp kim với Fe theo bất cứ tỉ lệ nào.

1.2.3. Tính chất hóa học

Mn có thể tồn tại ở nhiều mức oxy hóa khác nhau như 2, 3, 4, 6, 7 nhưng bền nhất và phổ biến nhất là hợp chất mà có số oxy hóa là 2,4,6,7. Khi có tương tác giữa Mn kim loại với phi kim tạo hợp chất Mn có hóa trị 2. Mn dễ tan trong nước khi có mặt NH_4Cl , nó ngăn kết tủa của Mangan hidroxit. Khi Mn tan trong axit không có tính oxy hóa có H_2 bay ra. Khi hòa tan Mn trong H_2SO_4 đặc có khí SO_2 thoát ra, còn trong HNO_3 thì cho các oxit của nitơ thoát ra... Mn có thể khử được nhiều kim loại. Ở trạng thái bột, nó phản ứng mạnh hơn dạng đặc rắn.

1.2.4. Độc tính

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.

1.2.5. Một số phương pháp định lượng kim loại

Có nhiều phương pháp khác nhau được dùng để định lượng các kim loại. Trong đề tài này sử dụng phương pháp trắc quang để định lượng Mangan.

1.2.5.1. Phương pháp thể tích

Phân tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng dựa trên sự đo thể tích của dung dịch thuốc thử đã biết chính xác nồng độ (dung dịch chuẩn) cần dùng để phản ứng hết với chất cần xác định có trong dung dịch cần phân tích. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong dung dịch phân tích.

Dựa theo bản chất của phản ứng chuẩn độ, phương pháp phân tích thể tích được phân loại làm các loại sau:

- Phương pháp chuẩn độ axit – bazơ (phương pháp trung hòa).
- Phương pháp chuẩn độ kết tủa.
- Phương pháp chuẩn độ tạo phức.
- Phương pháp chuẩn độ oxi hóa khử.

1.2.5.2. Phương pháp trắc quang [14]

Phương pháp trắc quang là phương pháp phân tích được sử dụng phổ biến nhất trong các phương pháp phân tích hóa lý. Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích trắc quang là muốn xác định một cấu tử X nào đó, ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của nó và suy ra hàm lượng chất cần xác định X.

Cơ sở của phương pháp là định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer – Lambert - Beer. Biểu thức của định luật:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon LC$$

Trong đó:

- I_0, I lần lượt là cường độ của ánh sáng đi vào và đi ra khỏi dung dịch.
- L là bề dày của dung dịch ánh sáng đi qua.
- C là nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- ϵ là hệ số hấp thụ quang phân tử, nó phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng tới ($\epsilon = f(\lambda)$).

Như vậy, độ hấp thụ quang A là một hàm của các đại lượng: bước sóng, bề dày dung dịch và nồng độ chất hấp thụ ánh sáng.

$$A = f(\lambda, L, C)$$

Do đó, nếu đo A tại một bước sóng λ nhất định với cuvet có bề dày L xác định thì đường biểu diễn $A = f(C)$ phải có dạng $y = a.x$ là một đường thẳng. Tuy nhiên do những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch (bước sóng của ánh sáng tới, sự pha loãng dung dịch, nồng độ H^+ , sự có mặt của các ion lạ) nên đồ thị trên không có dạng đường thẳng với mọi giá trị của nồng độ. Và biểu thức (*) có dạng:

$$A_\lambda = k.\epsilon.L.(C_x)^b$$

Trong đó:

- C_x : nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- k : hằng số thực nghiệm.
- b : hằng số có giá trị $0 < b < 1$. Nó là một hệ số gắn liền với nồng độ C_x .

Khi C_x nhỏ thì $b=1$, khi C_x lớn thì $b<1$.

Đối với một chất phân tích trong một dung môi xác định và trong một cuvet có bề dày xác định thì $\epsilon = \text{const}$ và $L = \text{const}$. Đặt $K = k.\epsilon.L$ ta có :

$$A_\lambda = K.C^b \quad (**)$$

Với mọi chất có phổ thụ phân tử vùng UV- Vis, thì luôn có một giá trị nồng độ giới hạn C_0 xác định, sao cho:

- Với mọi giá trị $C_x < C_0$: thì $b=1$, và quan hệ giữa độ hấp thụ quang A và nồng độ C_x là tuyến tính.

Phương trình (*) là cơ sở để định lượng các chất theo phép đo phổ hấp thụ quang phân tử UV - Vis (phương pháp trắc quang). Trong phân tích người ta chỉ sử dụng vùng nồng độ tuyến tính giữa A và C, vùng tuyến tính này rộng hay hẹp phụ thuộc vào bản chất hấp thụ quang của mỗi chất và các điều kiện thực nghiệm, với các chất có phổ hấp thụ UV - Vis càng nhạy, tức giá trị e của chất đó càng lớn thì giá trị nồng độ giới hạn C_0 càng nhỏ và vùng nồng độ tuyến tính giữa A và C càng hẹp.

1.2.5.3. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang

Có nhiều phương pháp khác nhau để định lượng một chất bằng phương pháp trắc quang. Từ các phương pháp đơn giản không cần máy móc như: phương pháp dãy chuẩn nhìn màu, phương pháp chuẩn độ so sánh màu, phương pháp cân bằng màu bằng mắt... Các phương pháp này đơn giản không cần máy móc đo phổ nhưng chỉ xác định được nồng độ gần đúng của chất cần định lượng, nó thích hợp cho việc kiểm tra ngưỡng cho phép của chất nào đó xem có đạt hay không.

Các phương pháp phải sử dụng máy quang phổ như: phương pháp đường chuẩn, phương pháp dãy tiêu chuẩn, phương pháp chuẩn độ trắc quang, phương pháp cân bằng, phương pháp thêm, phương pháp vi sai... tùy theo từng điều kiện và đối tượng phân tích cụ thể mà ta chọn phương pháp thích hợp. Trong đề tài này sử dụng phương pháp đường chuẩn để định lượng các cation kim loại.

Phương pháp đường chuẩn: Từ phương trình cơ sở $A = k.(C_x)^b$ về nguyên tắc, để xây dựng một đường chuẩn phục vụ cho việc định lượng một chất trước hết phải pha chế một dãy dung dịch chuẩn có nồng độ chất hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng nồng độ tuyến tính ($b = 1$). Tiến hành đo độ hấp thụ quang A của dãy dung dịch chuẩn đó. Từ các giá trị độ hấp thụ quang A đo được dựng đồ thị $A = f(C)$ gọi là đường chuẩn.

Sau khi có đường chuẩn, pha chế các dung dịch cần xác định trong điều kiện giống như khi xây dựng đường chuẩn. Đo độ hấp thụ quang A của chúng với điều kiện đo như khi xây dựng đường chuẩn sẽ tìm được các giá trị nồng độ C_x tương ứng.

1.2.5.4. Định lượng Mn^{2+} bằng phương pháp trắc quang

Dùng amoni pesunfat và chất xúc tác là ion Ag^+ trong môi trường axit để oxi hóa Mn^{2+} đến MnO_4^- được xác định bằng phương pháp trắc quang với máy trắc quang vùng UV - Vis ở bước sóng $\lambda = 525nm$.

1.3. Tổng quan về than hoạt tính**1.3.1. Thành phần hóa học của than [6]**

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 m^2/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 – nứt 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.



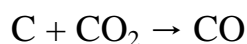
Hình 1.3. Than hoạt tính

1.3.2. Phương pháp chế tạo than hoạt tính

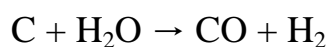
Các nguyên liệu thường được dùng để sản xuất than hoạt tính là các cây thuộc họ tre, và gáo dừa... ưu điểm của các nguyên liệu này là nguyên liệu đã chứa hệ thống mao quản lớn có kích thước nằm trong khoảng 10 - 50 μm . Nhưng nhược điểm là giá thành sản phẩm cao nên không phù hợp để xử lý nước thải. 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.

1.3.3. Ứng dụng than hoạt tính [13]

- 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. Giới thiệu về nguyên liệu vỏ trấu [12]

Việt Nam là nước có nền văn minh lúa nước rất lâu đời, từ lâu cây lúa đã gắn liền với đời sống của nhân dân. Không những hạt lúa được sử dụng làm thực phẩm chính, mà các phần còn lại sau khi đã thu hoạch lúa cũng được người dân tận dụng trở thành những vật liệu có ích trong đời sống hàng ngày.

Nguyên liệu trấu có các ưu điểm nổi bật khi sử dụng làm chất đốt: Vỏ trấu sau khi xay xát luôn ở dạng khô, có hình dáng nhỏ và rời, tơi xốp nhẹ, vận chuyển dễ dàng, tồn trữ rất đơn giản, chi phí đầu tư ít.

Thành phần của vỏ trấu là chất xơ cao phân tử, trong vỏ trấu chứa khoảng 75% chất hữu cơ dễ bay hơi sẽ cháy trong quá trình đốt và khoảng 25% còn lại chuyển thành tro. Chất hữu cơ trong vỏ trấu chứa chủ yếu cellulose, lignin và

Hemi – cellulose (90%), ngoài ra có thêm thành phần khác như hợp chất nitơ và vô cơ. Lignin chiếm khoảng 25-30% và cellulose chiếm 35-40%.

Trấu là nguồn nguyên liệu rất dồi dào và lại rẻ tiền: sản lượng lúa hàng năm năm cả nước đạt 37 triệu tấn, trong đó, lúa đông xuân 17,7 triệu tấn, lúa hè thu 10,6 triệu tấn, lúa mùa 8,7 triệu tấn. Như vậy lượng vỏ trấu thu được sau khi xay xát tương đương 7,4 triệu tấn. Sản lượng trấu có thể thu gom được ở khu vực đồng bằng sông Cửu Long lên tới 1,4 -1,6 triệu tấn.

Với sản lượng như vậy, việc sử dụng vỏ trấu để chế tạo VLHP vừa có ý nghĩa về mặt khoa học vừa góp phần tận dụng nguồn phụ phẩm dồi dào này.

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 1.1

- 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 1.1. 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	Mangan	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 nito	mg/l	15	30
33	Tổng phospho	mg/l	4	6
34	Coliform	MPN/100ml	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 vỏ trấu

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
- NaHCO₃

2.3. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Vỏ trấu rửa sạch bằng nước cất, 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 24h. 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. Vỏ trấu trước khi oxy hóa



Hình 2.2. Vỏ trấu được than hóa bằng H_2SO_4 98%



Hình 2.3. Than hoạt tính thu được sau khi oxy hóa vỏ trấu bằng H_2SO_4 98%

2.4. Phương pháp phân tích 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 amonipiesunfat 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 2.4. 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 ml. Thêm vào mỗi bình 1ml H₂SO₄ đặc 0,5ml AgNO₃ 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:

$$X = C.1000/V$$

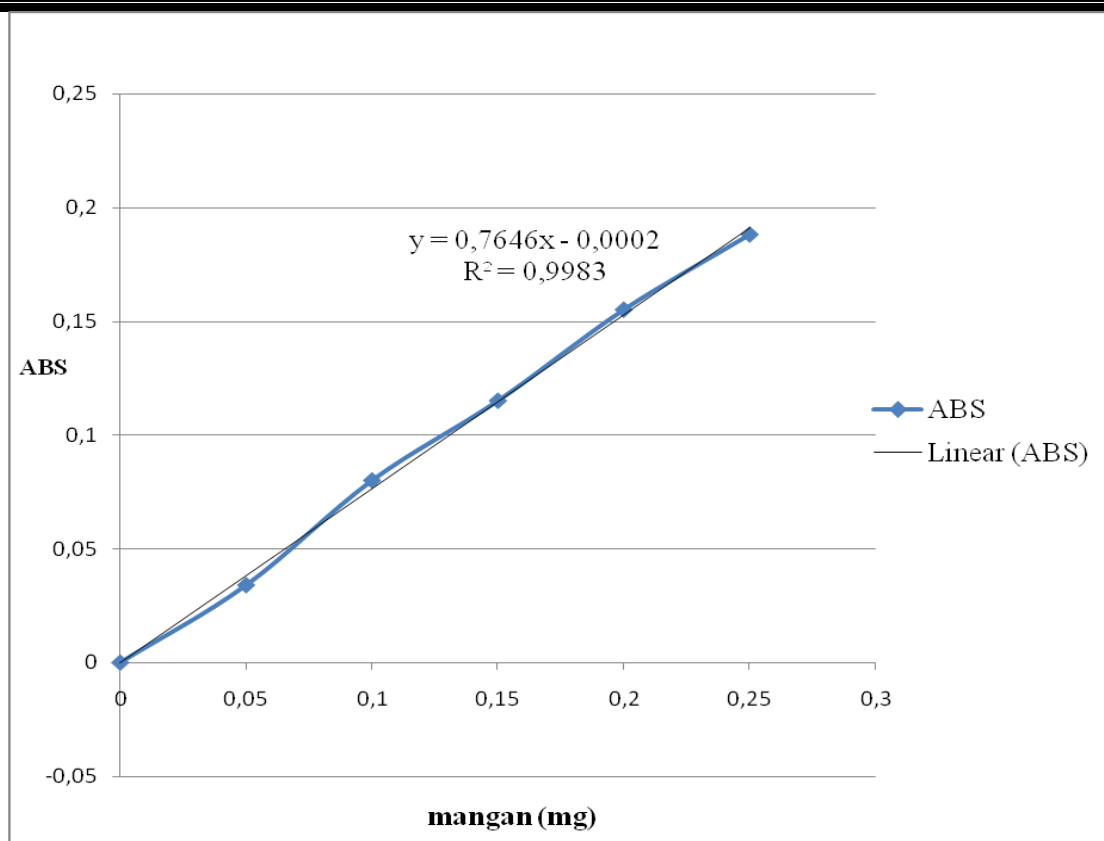
Trong đó:

- 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	0.05	0.045
3	1	0.1	0.089
4	1.5	0.15	0.133
5	2	0.2	0.172
6	2.5	0.25	0.219

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



Hình 2. 5. Phương trình đường chuẩn của Mangan

Vậy phương trình của Mangan dùng để xác nồng độ Mangan sau quá trình hấp phụ có dạng: $y = 0,7646x - 0,0002$.

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 0,0478mg 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 0,0478mg Mn/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: 15, 30, 45, 60, 75 và đến 90 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 0,0478mg Mn/ml và cho vào mỗi bình lần lượt: 0,25; 0,5; 0,75; 1; 1,25; 1,5; 1,75; 2 g 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+} 0.01mg/ml và 1g vật liệu cho vào bình tam giác, đem lắc trong 30 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.

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 30 phút. Đo nồng độ của Mn^{2+} sau khi lắc.

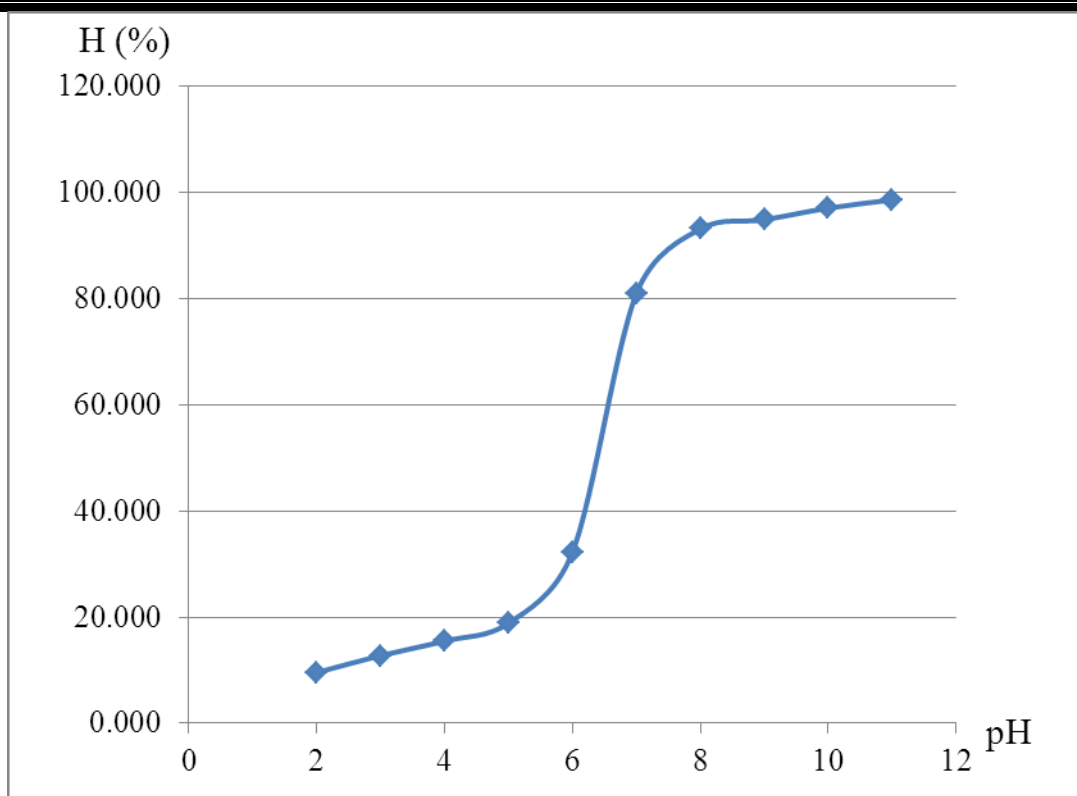
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

STT	pH	nồng độ Mn còn lại (mg/l)	nồng độ Mn bị hấp phụ (mg/l)	H (%)
1	2	43.237	4.583	9.583
2	3	41.710	6.110	12.776
3	4	40.401	7.419	15.514
4	5	38.787	9.033	18.889
5	6	32.373	15.447	32.301
6	7	9.075	38.745	81.022
7	8	3.272	44.548	93.157
8	9	2.443	45.377	94.891
9	10	1.396	46.424	97.080
10	11	0.654	47.166	98.631



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

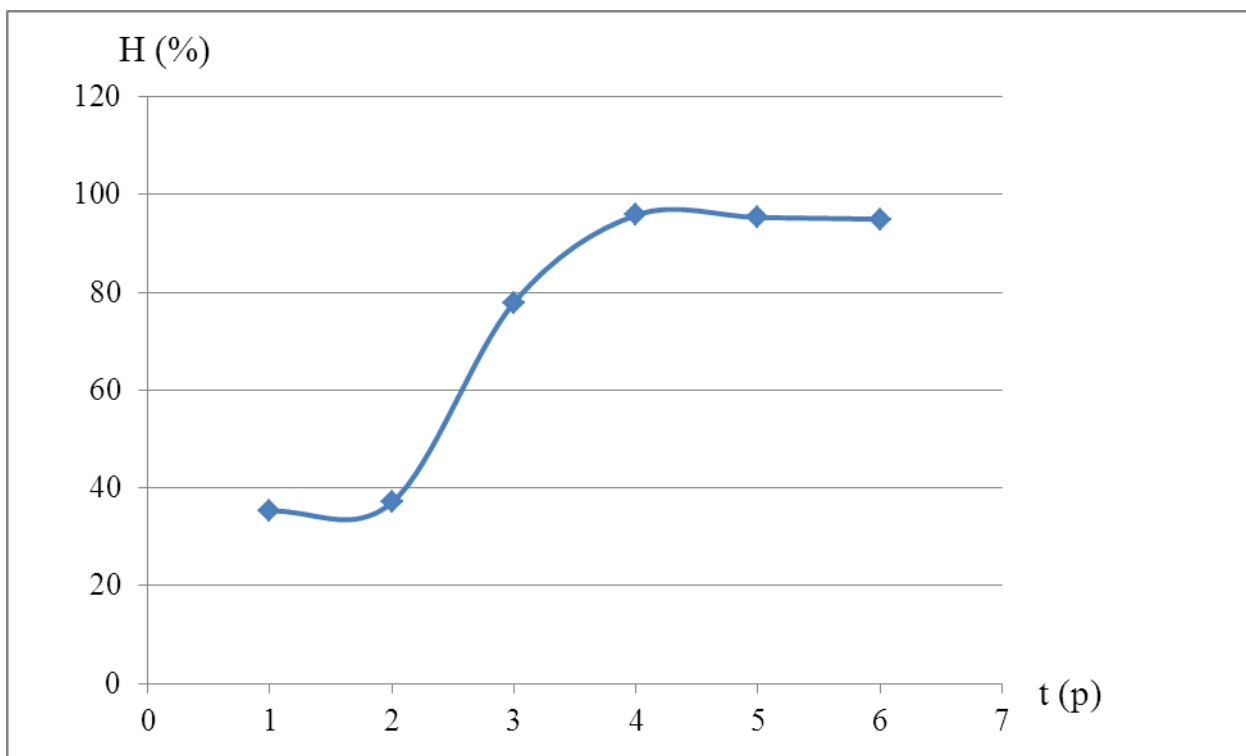
Từ kết quả ở bảng trên (bảng 3.1) và đồ thị trên (hình 3.1) cho thấy trong dải pH từ 2 đến 11 hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần. Tuy vậy nhưng khi môi trường càng kiềm thì khả năng hấp phụ Mn của vật liệu tăng rõ rệt, điều đó cho thấy khả năng hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu phụ thuộc nhiều vào pH. Khi pH = 7 hiệu suất hấp phụ Mn^{2+} đã đạt 81.022% 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

STT	t (phút)	nồng độ Mn còn lại (mg/l)	nồng độ Mn bị hấp phụ (mg/l)	H (%)
1	15	30.977	16.843	35.222
2	30	30.105	17.715	37.045
3	45	10.558	37.262	77.921
4	60	2.007	45.813	95.803
5	75	2.225	45.595	95.347
6	90	2.4	45.42	94.981



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

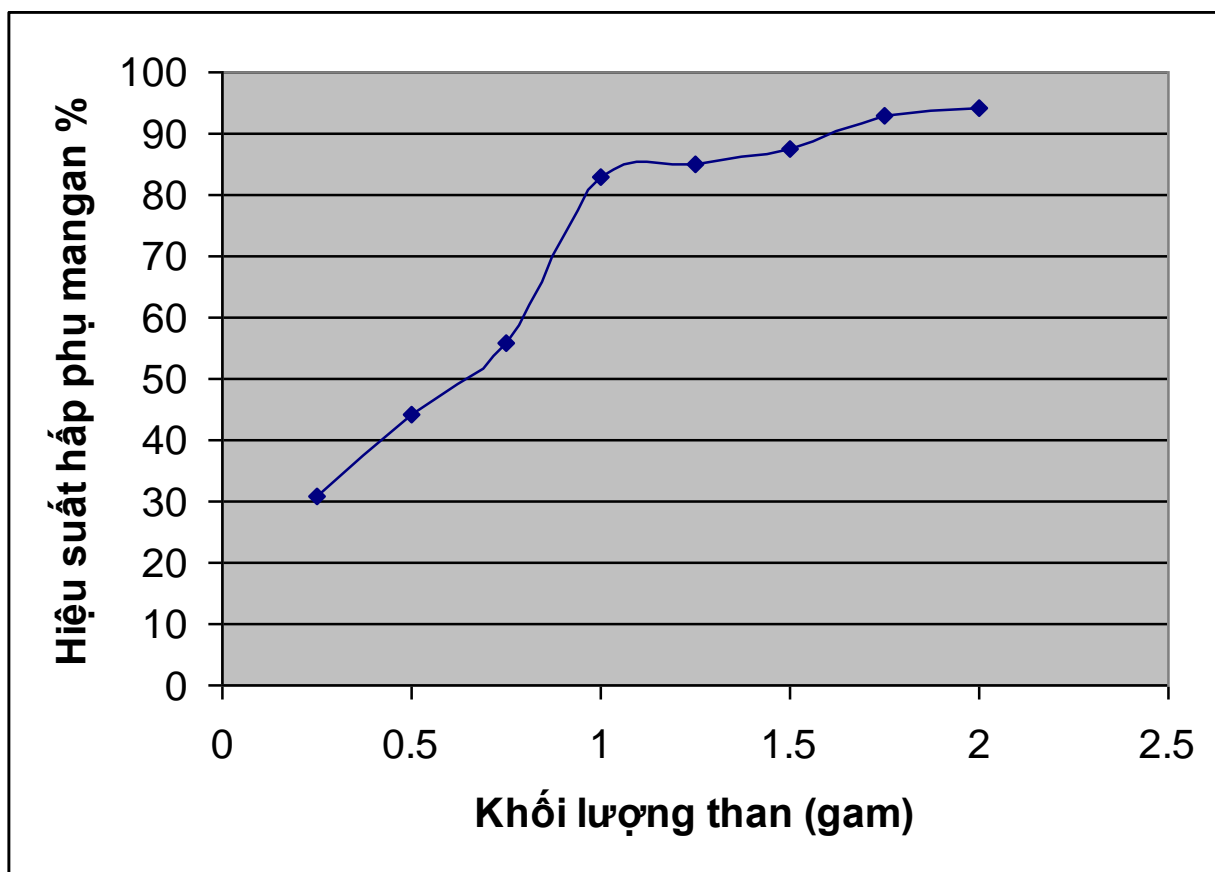
Nhận xét: Từ kết quả của bảng 3.2 và hình 3.2 cho thấy: Hiệu suất hấp phụ tăng dần theo thời gian. Sau thời gian 60 phút, hiệu suất hấp phụ Mn^{2+} của vật liệu tăng tương đối ổn định. Do đó, chọn thời gian tối ưu để hấp phụ Mn đối với vật liệu này là 60 phút.

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)	nồng độ Mn còn lại (mg/l)	nồng độ Mn bị hấp phụ (mg/l)	H (%)
1	0.25	33.028	14.792	30.933
2	0.5	26.745	21.075	44.071
3	0.75	21.161	26.659	55.750
4	1	8.072	39.748	83.121
5	1.25	6.557	39.943	84.931
6	1.5	5.872	40.628	87.373
7	1.75	3.258	43.242	92.994
8	2	2.715	43.785	94.162



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 0,25 ÷ 2g thì hiệu suất hấp phụ của vật liệu tăng dần. Chúng tôi đã chọn giá trị khối lượng vật liệu hấp phụ là 1,5 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 60 phút..



Hình 3.4. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của VLHP.

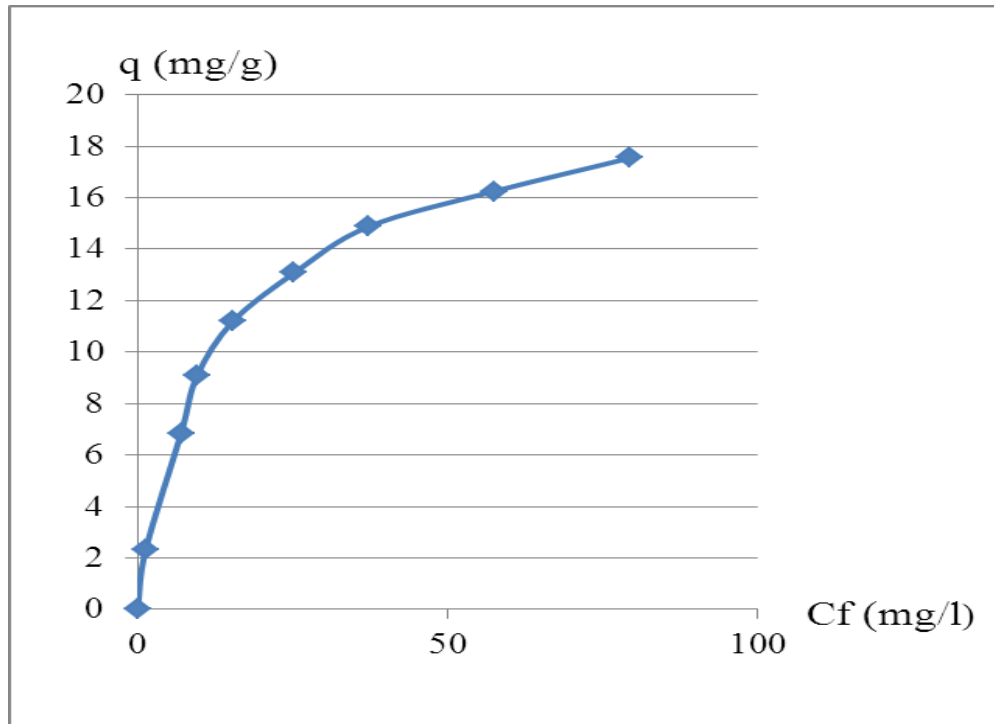
Kết quả thực nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ than hoạt tính được trình bày ở bảng 3.4.

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

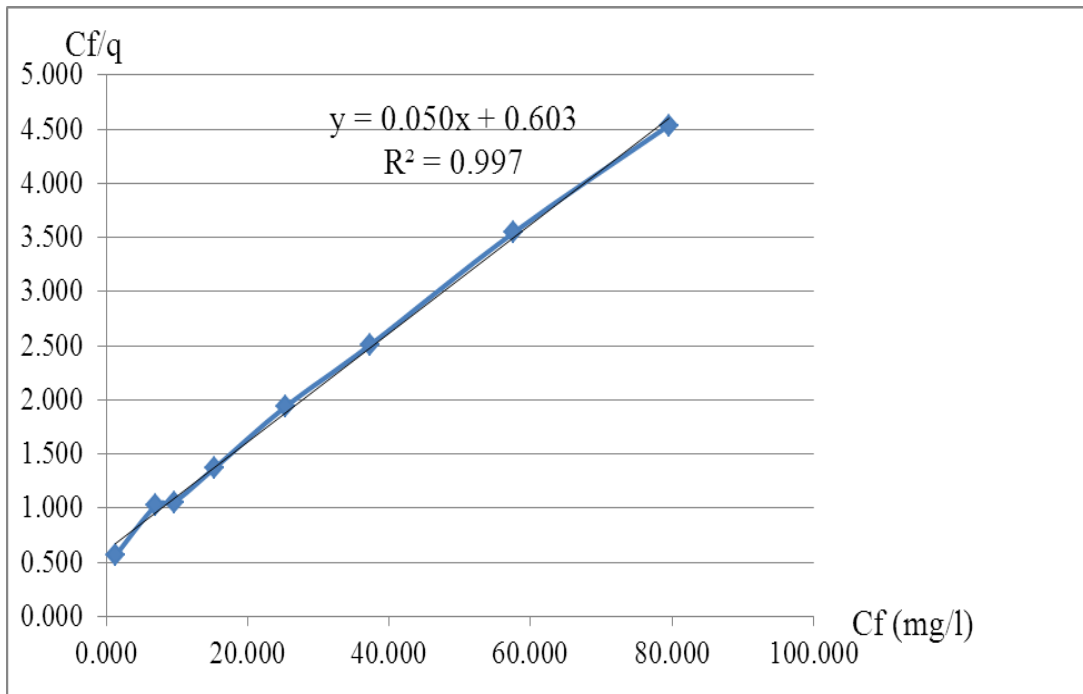
STT	C_i (mg/l)	C_f (mg/l)	q (mg/g)	C_f/q
1	0	0	0	
2	47.82	1.309	2.326	0.563
3	143.46	6.981	6.824	1.023
4	191.28	9.599	9.084	1.057
5	239.1	15.358	11.187	1.373
6	286.92	25.305	13.081	1.935
7	334.74	37.260	14.874	2.505
8	382.56	57.592	16.248	3.544
9	430.38	79.538	17.542	4.534

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



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

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

$$Y = 0,05x + 0,603$$

Ta có $\text{tg}\alpha = 1/q_{\max}$

$$q_{\max} = 1/\text{tg}\alpha = 1/0,05 = 20 \text{ (mg/g)}$$

Như vậy, tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Mn^{2+} là 20 (mg/g)

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

- Lấy 50ml dung dịch Mn^{2+} 0,01mg/ml và 2g vật liệu cho vào bình tam giác, đem lắc trong 30 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 30 phút

Nguyên tố	Hàm lượng đầu Mn (mg)	Hàm lượng Mn sau (mg)	Hiệu suất (%)
Mn^{2+}	0.5	0.033	93.4

Kết quả giải hấp VLHP bằng NaOH được thể hiện trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Kết quả giải hấp VLHP bằng NaOH 1M

STT	Lần rửa	Lượng Mn^{2+} hấp phụ trong vật liệu (mg)	Lượng Mn^{2+} được rửa giải (mg)	Hiệu suất (%)
1	Lần 1	0.467	0.347	74.304
2	Lần 2	0.467	0.428	91.643
3	Lần 3	0.467	0.431	92.138

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 Mn^{2+} . Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ được thể hiện trong bảng 3.7.

Bảng 3.7. Kết quả tái sinh VLHP

VLHP	Hàm lượng Mn ban đầu (mg)	Hàm lượng Mn sau (mg)	Hiệu suất (%)
Than hoạt tính	0.5	0,0997	80,06

Từ kết quả trên cho thấy tuy khả năng hấp phụ của vật liệu sau khi giải hấp đã giảm so với ban đầu nhưng hiệu suất hấp phụ của vật liệu tái sinh đạt 80,06 % vẫn là một hiệu suất hấp phụ tốt.

KẾT LUẬN

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

1. Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ than hoạt tính bằng phương pháp oxy hóa vỏ trấu bằng H_2SO_4 đặc.

2. Khảo sát và xác định pH tối ưu cho sự hấp phụ mangan của vật liệu hấp phụ: Đối với vật liệu hấp phụ than hoạt tính giá trị pH thích hợp cho sự hấp phụ Mn^{2+} là $pH = 7$.

3. Khảo sát và xác định được thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu hấp phụ: Thời gian đạt cân bằng hấp phụ Mn^{2+} là 60 phút.

4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ than hoạt tính đã xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với Mn^{2+} là: $q_{max} = 20 \text{ mg/g}$.

5. Kết quả 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.

Như vậy, việc sử dụng vật liệu hấp phụ than hoạt tính chế tạo từ vỏ trấu trong quá trình xử lý nguồn nước bị ô nhiễm mangan tỏ ra có nhiều ưu điểm. Tận dụng nguồn phế thải từ các nhà máy, xí nghiệp sản xuất lúa gạo và các hộ gia đình. Đây là nguồn vật liệu dễ kiếm, rẻ tiền, có khả năng tách loại Mn^{2+} khá tốt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Đình Bảng, (2004), “*Giáo trình các phương pháp xử lý nước và nước thải*”, Đại học KHTN Hà Nội.
2. Lê Văn Cát, (2002), “*Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*”, NXB Thống kê, Hà Nội.
3. Đặng Kim Chi, (2006), “*Hóa học môi trường*”, NXB KH& KT Hà Nội.
4. Trần Tứ Hiếu, (2000), “*Giáo trình hóa phân tích*”, Khoa hóa học, ĐHQG Hà Nội
5. Trần Tứ Hiếu, Phạm Hùng Việt, Nguyễn Văn Nội, (1999), “*Giáo trình hóa môi trường cơ sở*”, Khoa hóa học, ĐHKHTN – ĐHQG Hà Nội
6. Như Lê Hùng, (2009), “*Cẩm nang công nghệ và thiết bị mủ hầm lò*”, q2, NXB KH & KT Hà Nội
7. Phạm Luận, Nguyễn Xuân Dũng, (1987), “*Sổ tay tra cứu pha chế dung dịch*”, NXB KH & KT Hà Nội.
8. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sừu, Nguyễn Văn Tuế, (1997) “*Giáo trình hóa lý*”, t2, NXB Giáo Dục.
9. Nguyễn Xuân Nguyên, (2003), “*Nước thải và công nghệ xử lý nước thải*”, NXB KH & KT Hà Nội
10. Nguyễn Đức Vận, (2000), “*Hóa học vô cơ*”, NXB Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội.
11. <http://www.haisontq.com/tin-tuc-su-kien/tin-tuc/190-tinh-trang-o-nhiem-moi-truong-nuoc-tai-viet-nam.html>
12. http://vaas.vn/kienthuc/caylua/12/38_trau.htm
13. <http://thanhoattinhtad.com/NewsCat/Than-hoat-tinh/Than-hoat-tinh-la-gi-thanh-phan-va-cong-dung-cua-than-hoat-tinh/43/175.html>
14. <http://www.tailieu.vn>