

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



ISO 9001:2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Trần Ngọc Ánh
Giảng viên hướng dẫn: TS.Võ Hoàng Tùng

HẢI PHÒNG - 2016

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

**NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA SÓNG SIÊU ÂM ĐẾN
QUÁ TRÌNH BIẾN TÍNH THAN HOẠT TÍNH BẰNG
AXIT SULFURIC**

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

**Sinh viên : Trần Ngọc Ánh
Giảng viên hướng dẫn: TS. Võ Hoàng Tùng**

HẢI PHÒNG - 2016

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Trần Ngọc Ánh

Mã SV:1212301008

Lớp: MT1601

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: “Nghiên cứu ảnh hưởng của sóng siêu âm đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng axit sulfuric”.

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).

- Biến tính than hoạt tính thành vật liệu hấp phụ các cation Fe^{3+} và Mn^{2+} trong nước.
- Khảo sát sự biến đổi diện tích bề mặt riêng và tổng số tâm axit của than sau biến tính bằng axit sulfuric dưới tác động của sóng siêu âm.
- Các yếu tố ảnh hưởng (thời gian, diện tích bề mặt riêng, tổng số tâm axit) đến khả năng hấp phụ của than.

.....

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

- Tổng số tâm axit trên bề mặt than.
- Diện tích bề mặt riêng
- Nồng độ Fe^{3+} và Mn^{2+} trong dung dịch sau hấp phụ.
- Tải trọng hấp phụ, hiệu suất hấp phụ.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực hiện nhiệm vụ tốt nghiệp.

Phòng F203 – Trường ĐH Dân lập Hải Phòng

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên: Võ Hoàng Tùng

Học hàm, học vị: Tiến sĩ

Cơ quan công tác: Trường ĐH 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 18 tháng 4 năm 2016

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 08 tháng 7 năm 2016

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Hải Phòng, ngày tháng.....năm 2016

Hiệu trưởng

GS.TS.NGŨT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

- Trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp, sinh viên thể hiện thái độ tích cực, chăm chỉ, chủ động trong công việc.

- Có tinh thần nghiên cứu hăng say, có tố chất để phát triển thêm

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

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...):

- Chất lượng khóa luận tốt, có tính mới và hàm lượng khoa học tương đối cao

- Khóa luận được trình bày đúng mẫu, thể hiện được tính khoa học, logic

- Số liệu thực nghiệm bước đầu chứng minh được những luận điểm khoa học mới

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

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ): 10 (mười điểm)

Hải Phòng, ngày 05 tháng 07 năm 2016

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

TS. Võ Hoàng Tùng

Lời cảm ơn

Để hoàn thành tốt được bài khóa luận tốt nghiệp này, em xin gửi lời cảm ơn chân thành tới TS. Võ Hoàng Tùng đã giao đề tài và nhiệt tình giúp đỡ em, cho em những kiến thức quý báu trong quá trình nghiên cứu.

Em xin cảm ơn các thầy cô trong khoa Kỹ thuật Môi trường – Trường Đại học Dân lập Hải Phòng đã tạo điều kiện tốt nhất tại phòng thí nghiệm để em hoàn thành tốt trong quá trình làm thực nghiệm.

Cảm ơn chân thành đến các bạn sinh viên làm việc trong phòng thí nghiệm khoa Môi trường đã giúp đỡ tôi trong quá trình thực nghiệm.

Ngoài sự nỗ lực tìm tòi, nghiên cứu của bản thân, nhờ sự giúp đỡ của những người xung quanh, đặc biệt là các thầy cô, các bạn sinh viên khoa Kỹ thuật Môi trường đã đóng góp một phần không nhỏ trong nghiên cứu này.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, ngày tháng năm 2016

Sinh viên

Trần Ngọc Ánh

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	1
Chương 1 – TỔNG QUAN	2
1.1. Kim loại nặng và ảnh hưởng của chúng đến môi trường và con người	2
1.1.1. Kim loại nặng	2
1.1.2. Ô nhiễm nước do kim loại nặng và một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng	2
1.1.3. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và con người	6
1.2. Các phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng	8
1.2.1. Phương pháp sinh học	8
1.2.2. Phương pháp hóa lý	8
1.3. Giới thiệu vật liệu hấp phụ - Than hoạt tính. Phương pháp biến tính than hoạt tính	13
1.3.1. Giới thiệu vật liệu hấp phụ	13
1.3.1.1. Than hoạt tính	13
1.3.1.2. Cấu trúc bề mặt than hoạt tính	14
1.3.1.3. Nhóm cacbon – ôxy trên bề mặt than và ảnh hưởng của nó	16
1.3.2. Giới thiệu phương pháp biến tính than hoạt tính	17
1.3.2.1. Biến tính than hoạt tính bằng axit sulfuric	17
1.3.2.2. Sóng siêu âm và ảnh hưởng của nó đến quá trình hấp phụ	18
Chương 2: THỰC NGHIỆM	20
2.1. Đối tượng nghiên cứu	20
2.2. Mục tiêu nghiên cứu	20
2.3. Dụng cụ thiết bị, hóa chất cần thiết cho nghiên cứu	20
2.3.1. Dụng cụ thiết bị, hóa chất	20
2.3.2. Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm	21
2.4. Phương pháp nghiên cứu	22
2.4.1. Phương pháp xác định các ion trong dung dịch	22
2.4.1.1. Xác định nồng độ Sắt	22
2.4.1.2. Xác định nồng độ Mangan	23
2.4.2. Phương pháp xử lý than hoạt tính	25

2.4.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của than nguyên liệu và các mẫu than sau xử lý	26
2.4.3.1. Xác định hiệu suất hấp phụ của than trong trạng thái tĩnh	26
2.4.3.2. Xác định hiệu suất hấp phụ của than trong trạng thái động	27
2.4.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các mẫu than	28
2.4.4.1. Xác định diện tích bề mặt của than.....	28
2.4.4.2. Xác định tổng số tâm axit trên bề mặt than	28
2.4.4.3. Ảnh hưởng tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ của các mẫu than	28
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	30
3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các mẫu than	30
3.1.1. <i>Xác định diện tích bề mặt của than</i>	30
3.1.2. <i>Xác định tổng số tâm axit trên bề mặt than</i>	31
3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ của các mẫu than	34
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ than trong trạng thái tĩnh	34
3.2.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ Sắt. 34	
3.2.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ Mangan	36
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của than trong trạng thái động	39
3.2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Sắt	39
3.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mangan	41
KẾT LUẬN	45
TÀI LIỆU THAM KHẢO	46

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1: Thông số kỹ thuật của than hoạt tính.....	13
Bảng 2.1: Dụng cụ thiết bị cần thiết cho nghiên cứu.....	20
Bảng 2.2: Danh mục các hóa chất cần thiết cho nghiên cứu	21
Bảng 2.3: Kết quả đo quang xác định đường chuẩn Sắt.....	23
Bảng 2.4: Kết quả đo quang xác định đường chuẩn Mangan.....	24
Bảng 3.1: Số liệu diện tích bề mặt riêng các mẫu than.....	30
Bảng 3.2: Tổng số tâm axit trên bề mặt than ôxi hóa	32
Bảng 3.3: Kết quả sau quá trình hấp phụ Sắt của các mẫu than trong trạng thái tĩnh.....	34
Bảng 3.4: Kết quả sau quá trình hấp phụ Mangan của các mẫu than trong trạng thái tĩnh	37
Bảng 3.5: Kết quả sau quá trình hấp phụ Sắt của các mẫu than trong trạng thái động.....	40
Bảng 3.6: Kết quả sau quá trình hấp phụ Mangan của các mẫu than trong trạng thái động.....	42

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir.....	12
Hình 1.2: Đồ thị xác định hằng số phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir	12
Hình 1.3: Đồ thị đường thẳng BET.....	16
Hình 2.1: Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Sắt.....	23
Hình 2.2: Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Mangan.....	25
Hình 3.1: Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến thay đổi diện tích bề mặt riêng.....	30
Hình 3.2: Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến tổng số tâm axit trên bề mặt than.....	32
Hình 3.3: Tải trọng hấp phụ Sắt lớn nhất trong trạng thái tĩnh.....	36
Hình 3.4: Tải trọng hấp phụ Mangan lớn nhất của mỗi mẫu than ở trạng thái tĩnh.....	38
Hình 3.5: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Fe^{3+} trong trạng thái động.....	41
Hình 3.6: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mn^{2+} trong trạng thái động.....	43

LỜI MỞ ĐẦU

Nước là nguồn tài nguyên vô tận và nhu cầu thiết yếu trong sự sống hằng ngày, song nguồn nước sạch ngày càng khan hiếm vì tình hình ô nhiễm nguồn nước nói chung và nguồn nước sinh hoạt nói riêng bởi các cation kim loại nặng là vấn đề toàn xã hội quan tâm khi nhu cầu về chất lượng cuộc sống ngày càng cao.

Hiện tượng ô nhiễm kim loại nặng thường gặp ở các lưu vực nước gần khu công nghiệp, các thành phố lớn và khu vực khai thác khoáng sản. Nguyên nhân chủ yếu gây ô nhiễm kim loại nặng là quá trình đổ thải môi trường nước thải công nghiệp và nước thải độc hại không qua xử lý hoặc xử lý không đạt yêu cầu. Ô nhiễm nước bởi kim loại nặng có tác động tiêu cực đến môi trường sống của sinh vật và con người. Để hạn chế ô nhiễm nguồn nước, cần tăng cường biện pháp xử lý nước thải công nghiệp, quản lý tốt nguồn thải độc hại.

Có rất nhiều phương pháp nhằm loại bỏ kim loại nặng trong nước như: phương pháp lý học, hóa học, sinh học, trao đổi ion,...Việc sử dụng than hoạt tính để làm sạch nước đã lâu tuy nhiên mới chỉ dừng ở việc ứng dụng vào loại bỏ các hợp chất hữu cơ và các thành phần không phân cực có hàm lượng nhỏ trong nước. Than hoạt tính biến tính bằng axit cũng được nghiên cứu nhiều.tuy nhiên, hiện nay trên thế giới cũng như ở Việt Nam chưa có công bố nào về ảnh hưởng của sóng siêu âm đến quá trình biến tính này. Với mục đích làm tăng giá trị sử dụng than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ các ion kim loại trong nước thải, em đã chọn và thực hiện đề tài ***“Nghiên cứu ảnh hưởng của sóng siêu âm đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng axit sulfuric”***.

Chương 1 – TỔNG QUAN

1.1. Kim loại nặng và ảnh hưởng của chúng đến môi trường và con người

1.1.1. Kim loại nặng

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5 g/cm^3 . Chúng có thể tồn tại trong khí quyển (dạng hơi), thủy quyển (các muối hòa tan), địa quyển (dạng rắn không tan, khoáng, quặng...) và sinh quyển (trong cơ thể con người, động thực vật). Cũng như các nguyên tố khác, các kim loại nặng có thể cần thiết hoặc không cần thiết đối với động thực vật. Những kim loại cần thiết cho sinh vật chỉ có nghĩa khi nó ở một hàm lượng nhất định và một khi hàm lượng ít hơn hoặc nhiều hơn lượng cần thiết thì chúng gây ra các tác động ngược lại. Những kim loại không cần thiết cho cơ thể sinh vật đi vào cơ thể sinh vật dù là lượng rất nhỏ cũng gây ra tác động độc hại.

Là những nguyên tố vi lượng hết sức cần thiết cho cơ thể người khi các kim loại nặng ở hàm lượng nhỏ. Tồn tại một khoảng hàm lượng tối ưu của kim loại và chỉ có ở giá trị này nó mới có tác dụng tích cực lên sự phát triển cấu thành nên các enzym, các vitamin và sản phẩm của quá trình trao đổi chất... Nếu ít hơn sẽ ảnh hưởng đến quá trình trao đổi chất, nếu nhiều hơn sẽ gây độc [1].

1.1.2. Ô nhiễm nước do kim loại nặng và một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng

Hiện nay, các ngành công nghiệp, nông nghiệp và dịch vụ ngày càng trên đà phát triển mạnh mẽ gắn liền với tình trạng ô nhiễm gia tăng bởi các nguồn thải khác nhau. Nguồn thải ra từ các ngành công nghiệp làm ô nhiễm kim loại nặng là mối đe dọa nghiêm trọng đối với sức khỏe người dân và sự an toàn của hệ sinh thái. Các ngành công nghiệp đổ chất thải chưa qua xử lý hoặc xử lý chưa đạt yêu cầu trực tiếp ra môi trường. Các lưu vực nước gần khu công nghiệp, các thành phố lớn và khu vực khai thác khoáng sản thường gặp hiện tượng nước bị ô

niêm kim loại nặng. Ô nhiễm kim loại nặng trong nước là nồng độ các kim loại nặng trong nước cao hơn ngưỡng cho phép. Trong một số trường hợp, xuất hiện hiện tượng cá và thủy sinh vật chết hàng loạt. Ô nhiễm kim loại nặng trong nước có tác động tiêu cực đến môi trường sống của sinh vật và con người. Kim loại nặng tích lũy theo chuỗi thức ăn thâm nhập vào cơ thể người.

Trên thế giới, tình hình ô nhiễm kim loại nặng diễn ra ở cả các nước phát triển và các nước đang phát triển và theo chiều hướng ngày càng xấu đi. Các sự cố nhiễm độc kim loại nặng được ghi nhận được ở nhiều nơi trên thế giới. Theo đánh giá của tổ chức Bình Minh Xanh (2004), nồng độ Hg tăng gấp 280 lần tiêu chuẩn cho phép và lượng Cr trong nước uống tại Hồng Kông đã ở mức gây ung thư. Thành phố Tianying thuộc tỉnh An Huy – Trung Quốc là nơi có hàm lượng Pb trong nước rất cao, ngay cả lúa mì ở nơi đây cũng chứa Pb với nồng độ gấp 24 lần mức cho phép. Kim loại nặng đi vào cơ thể trẻ em khu vực đó gây ra một số bệnh làm cho chỉ số thông minh của trẻ bị giảm đi rất nhiều so với các khu vực khác. Do tình trạng ô nhiễm đất trồng trọt mà có tới 12 triệu tấn trong tổng 484 triệu tấn ngũ cốc của Trung Quốc bị nhiễm kim loại nặng [2]. Hoạt động khai thác vàng đã gây ra ô nhiễm Hg ở khu vực Nam Mỹ. Để tách vàng ra từ quặng sa khoáng ta dùng đến Hg. Theo báo cáo nghiên cứu của Elmer Diaz (Mỹ), các loài cá sống ở đây bị nhiễm Hg mức độ rất cao, từ 10,2 – 35,9 ppm. Trong mẫu tóc và mẫu máu xét nghiệm của người dân sống xung quanh lưu vực sông Tapajos, Madeira và Negro những nơi hoạt động khai thác vàng diễn ra mạnh mẽ có hàm lượng Hg lần lượt xác định được là 0,74 – 71,4 $\mu\text{g/g}$ trong tóc và 90 – 149 $\mu\text{g/l}$ trong máu. Tại Glasgow (1979 – 1980) hàm lượng Pb vượt quá 100 mg/l là khoảng 42% các mẫu nước sinh hoạt. Ngoài ra theo thống kê của các nhà nghiên cứu, hàm lượng Pb dao động trong khoảng 120 – 3.000 mg/l (trung bình 820 mg/l khối lượng khô) khi phân tích 42 mẫu bùn từ các thành phố công nghiệp ở Anh và Wales [3]. Theo báo cáo của Viện Quốc tế quản lý nước (IWMI) thì hầu hết các ruộng lúa ở tỉnh Tak tại Thái Lan bị nhiễm Cd cao gấp 94 lần tiêu chuẩn cho phép, có 5.756 người dân chịu ảnh hưởng và

có nguy cơ nhiễm độc Cd dễ mắc chứng bệnh Itai Itai (làm mềm hóa và méo mó xương, gây tổn hại thận). Ở tỉnh Toyama (Nhật Bản) loại bệnh này đã từng xảy ra những năm 1940. Hàng trăm người dân sống ở lưu vực sông JinZu bị tổn thương thận, loãng xương và nhiều người bị tử vong do ô nhiễm Cd do các hoạt động khai thác khoáng [4].

Việt Nam là một nước đang phát triển, quá trình công nghiệp hóa hiện đại hóa diễn ra mạnh mẽ góp phần đáng kể trong việc phát triển nền kinh tế của đất nước cùng kéo theo đó các vấn đề về môi trường chưa được quan tâm vì vậy tình trạng ô nhiễm kim loại nặng ngày một tăng. Các khu công nghiệp, khu đô thị và những nơi khai thác khoáng sản là những nơi diễn ra tình trạng ô nhiễm kim loại nặng ở Việt Nam. Theo báo cáo môi trường quốc gia 2011 số doanh nghiệp không đạt tiêu chuẩn về chất lượng dòng thải nước thải xả ra môi trường là 90%, số doanh nghiệp xả thải không đạt chuẩn do không có công trình và thiết bị xử lý là 73%, số công trình xử lý nhưng không đạt yêu cầu là 60%. Do nước thải chưa được phân loại nên việc xử lý khó khăn đồng thời hiệu suất xử lý không cao [5].

Các khu công nghiệp, khu đô thị và các khu vực khai thác khoáng sản là nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm kim loại nặng. Các hoạt động gây ô nhiễm kim loại nặng:

- Hoạt động khai thác mỏ: việc khai thác và tuyển dụng quặng vàng phải dùng đến thuốc tuyển chứa Hg, CN... Các nguyên tố kim loại nặng như As, Pb... có thể hòa tan trong nước. Nguy cơ đáng lo ngại đối với nguồn nước sinh hoạt và nước công nghiệp là ô nhiễm hóa học do hoạt động khai thác và tuyển quặng vàng. Nước tại các khu vực mỏ than thường chứa kim loại nặng, á kim... với hàm lượng cao hơn TCVN từ 1 – 3 lần.

- Công nghiệp mạ: các muối vô cơ của kim loại nặng có hàm lượng cao trong nước thải ngành xi mạ kim loại nói chung và mạ điện nói riêng. Tùy theo kim loại của lớp mạ mà nước thải bị ô nhiễm có thể là đồng, kẽm, Crom... và tùy

các muối kim loại sử dụng mà nước thải chứa độc tố khác nhau: xianua, muối sunfat, cromat... pH trong nước thải thường có khoảng thay đổi rất rộng có thể từ rất axit (pH = 2 – 3) đến rất kiềm (pH = 10 – 11). Các ion vô cơ mà đặc biệt là các muối kim loại nặng là đối tượng cần phải xử lý chính trong nước thải mạ điện. Nước thải của ngành mạ kim loại không xử lý thải ra môi trường, qua thời gian tích tụ, có thể trực tiếp hoặc gián tiếp đi vào và tồn đọng trong cơ thể người gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người và gây ra các bệnh nghiêm trọng như viêm loét da, viêm đường hô hấp, ung thư...

- Công nghiệp sản xuất các hợp chất vô cơ: các quá trình sản xuất các chất vô cơ như sản xuất xút – Clo, HF, NiSO₄,... Công nghệ sản xuất xút – Clo sử dụng cực điện là thủy ngân nên trong quá trình sản xuất xút – Clo thải ra một lượng lớn thủy ngân ra môi trường. Nồng độ thủy ngân trong dòng thải có thể lên đến 35mg/l. Nước thải từ một nhà máy sản xuất Niken có chứa nồng độ Niken cao lên đến 390mg/l. Nguồn nước bị ô nhiễm ở các khu vực này chỉ là vấn đề sớm muộn khi hàm lượng kim loại nặng trong nước thải cao như vậy khi khả năng tự làm sạch của lưu vực sông quanh đó đạt tới hạn và không có biện pháp xử lý thích hợp và triệt để.

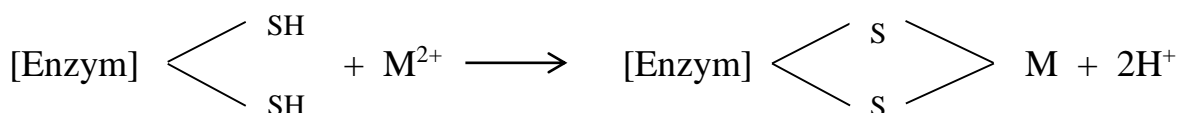
- Các ngành công nghiệp sản xuất sơn, mực và thuốc nhuộm: các ngành công nghiệp này sử dụng hóa chất có chứa Cadimium. Kim loại Cadimium có nhiều trong môi trường tự nhiên thường dùng trong các Pigment để in vật liệu dệt đặc biệt là các Pigment màu đỏ, vàng, cam, xanh lá được sử dụng là tác nhân nhuộm vật liệu da, dệt và sản phẩm plastic. Nguồn nước thải thải trực tiếp ra môi trường làm ô nhiễm sông ngòi, làm chết sinh vật thủy sinh, ảnh hưởng đến y tế và sức khỏe của con người quanh khu vực. Vì vậy, việc cần thiết là xử lý nước thải sơn, mực và thuốc nhuộm.

- Công nghiệp luyện kim: lượng hóa chất độc hại của ngành công nghiệp luyện kim ở trong lò xưởng, lò cao, lò khử trực tiếp thải ra môi trường nước làm nguồn nước ô nhiễm nặng nề [6].

Trên thế giới nói riêng và ở Việt Nam nói chung, tình trạng ô nhiễm nguồn nước đang là vấn đề cấp thiết cần phải được quan tâm. Việc kiểm soát, bảo vệ các nguồn nước, hệ sinh thái là việc làm có ý nghĩa chiến lược đối với nhân loại trong việc bảo vệ môi trường sống của chính chúng ta. Do vậy, cần phải kết hợp các biện pháp kiểm soát ô nhiễm của các chính sách bảo vệ môi trường của Nhà nước với các phương pháp xử lý ô nhiễm nước hiệu quả, kinh tế.

1.1.3. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và con người

Các dòng thải chứa hợp chất kim loại nặng thải ra môi trường bị tích tụ và tồn đọng trong lòng đất, song dưới tác động của nhiều yếu tố khác nhau một số hợp chất có thể bị hòa tan. Vì điều này mà các kim loại nặng có thể bị phát tán rộng vào nguồn nước ngầm, nước mặt gây ra ô nhiễm. Các kim loại nặng xâm nhập vào cơ thể thông qua chuỗi thức ăn. Chúng tác động đến quá trình sinh hóa và gây những hậu quả nghiêm trọng. Về mặt sinh hóa, các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm –SH– và các nhóm –SCH₃– của các enzym trong cơ thể, nó đẩy H⁺ và thế chỗ vào đó. Do bị mất đi hoạt tính các enzym làm cản trở quá trình tổng hợp protein của cơ thể.



Ảnh hưởng của một số kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người:

- Ảnh hưởng của Sắt: Trong chất thải kim loại, mạ kim loại và hàn có chứa hàm lượng lớn của Sắt. Sắt được cho là kim loại phổ biến thứ 10 trong vũ trụ, cũng là kim loại tạo ra Trái Đất, nó tập trung ở các lớp khác nhau của Trái Đất từ rất cao ở lõi bên trong đến khoảng 5% ở lớp vỏ bên ngoài. Phần lớn Sắt được tìm thấy ở các dạng ôxit khác nhau. Là kim loại màu trắng bạc, có tỷ khối 7,874; thường tan trong nước dưới dạng bicacbonat và hydroxyt. Vòng tuần hoàn của Sắt qua sông ra biển với lượng 103 triệu tấn/năm, trong đó 95% ở dạng keo phân tán và đặc tính hấp phụ. Vai trò của Sắt là rất cần thiết cho cơ thể sống, trừ một

số loại vi khuẩn. Nó chủ yếu liên kết ổn định trong các protein kim loại, các gốc tự do được sinh ra trong dạng tự do là độc đối với các tế bào. Khi cơ thể chống lại sự nhiễm khuẩn, nó để Sắt riêng trong protein vận chuyển transferrin vì thế Sắt không được vi khuẩn sử dụng. Nếu Sắt ở nồng độ thấp không làm ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Vì hấp phụ quá nhiều Sắt nên gây ngộ độc do Sắt (II) dư thừa phản ứng với các peroxit trong cơ thể sản xuất ra các gốc tự do. Khi Sắt ở hàm lượng bình thường, có thể sống khỏe có một cơ chế chống ôxi hóa để kiểm soát quá trình trên xảy ra. Nhưng khi lượng Sắt dư thừa thì cơ chế chống ôxi hóa không thể kiểm soát các gốc tự do được sinh ra. Đối với trẻ 2 tuổi, 3 gam Sắt gây chết bé. Sự ngộ độc nguy hiểm sinh ra khi 1 gam Sắt đi vào cơ thể sống. Đối với người lớn mức độ chấp nhận được về Sắt cao nhất theo danh mục của DRI là 45 mg/ngày. Mức độ cao nhất chấp nhận được của Sắt với trẻ dưới 14 tuổi là 40 mg/ngày. Nếu hàm lượng Sắt trong cơ thể nhiều (hàm lượng chưa gây chết người) thì gây ra hàng loạt các hội chứng rối loạn như hemochromatosis. Việc đặc biệt nguy hiểm lúc này là hiến máu vì gây ra chứng thiếu Sắt và luôn được chỉ định bổ sung các biệt dược chứa Sắt [3, 7, 8].

- Ảnh hưởng của Mangan: Kim loại nặng Mangan thường tồn tại trong chất thải công nghiệp mỏ. Kim loại Mangan màu trắng xám, giống Sắt, là kim loại cứng, rất giòn, khó nóng chảy nhưng dễ dàng bị ôxi hóa. 0,1% vỏ Trái Đất là Mangan, nó đứng thứ 12 về mức độ phổ biến của các nguyên tố. Quặng Mangan quan trọng nhất là pyrolusit – MnO_2 . Các quặng thường có sự phân bố liên đến các quặng Sắt. Sự phân bố các nguồn Mangan trên đất liền tuy lớn nhưng không đồng đều. Nguồn tài nguyên Mangan đã được tìm thấy ở Nam Phi, các mỏ Mangan khác ở Ukraina, Úc, Ấn Độ, Trung Quốc, Gabon và Brasil là khoảng 80% [3]. Mangan là nguyên tố vi lượng cần thiết cho cơ thể sống, là chất hoạt hóa một số enzym xúc tiến một số quá trình tạo chất diệp lục, tạo máu và sản xuất kháng thể nâng cao sức đề kháng cho cơ thể. Bụi Mangan nếu tiếp xúc nhiều làm suy nhược hệ thần kinh và tuyến giáp trạng.

1.2. Các phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng

Các phương pháp xử lý nguồn nước ô nhiễm kim loại nặng: phương pháp hóa lý, hóa học và sinh học. Xử lý kim loại nặng ngay tại nguồn thải gây ô nhiễm luôn là cách tốt nhất do nước thải phát ra từ các nguồn thải nhất định.

1.2.1. Phương pháp sinh học

Cơ sở của phương pháp này là hiện tượng các loài thực vật (vi sinh vật, tảo, thực vật thủy sinh, nấm,...) có khả năng thu nhận vào trong tế bào hoặc giữ trên bề mặt cơ thể chúng các kim loại nặng, chúng sử dụng kim loại nặng như chất vi lượng trong quá trình phát triển sinh khối. Đây là hiện tượng hấp phụ sinh học – biosorption. Trong phương pháp này, nước thải có nồng độ kim loại nhỏ hơn 60 mg/l và bổ sung đủ chất dinh dưỡng (nitơ, photpho), các nguyên tố vi lượng cần thiết khác được cung cấp cho sự phát triển của thực vật [9]. Các phương pháp sinh học được dùng:

- Kết hợp phương pháp kị khí và hiếu khí
- Phương pháp kị khí
- Phương pháp hiếu khí

1.2.2. Phương pháp hóa lý

Cơ sở của phương pháp là dùng các chất hóa học để loại bỏ kim loại nặng ra khỏi nước thải. Việc xử lý các nguồn nước thải công nghiệp có nồng độ kim loại nặng cao và pH cực đoan bằng phương pháp hóa lý là rất ưu thế. Các phương pháp hóa lý thường được sử dụng:

❖ Phương pháp kết tủa: Phương pháp này ở độ pH thích hợp dựa vào phản ứng hóa học giữa các chất đưa vào nước thải có chứa kim loại cần tách sẽ tạo ra hợp chất kết tủa và được tách khỏi nước thải bằng phương pháp lắng [9].

❖ Phương pháp điện hóa: Phương pháp cho phép tách các ion kim loại ra khỏi nước mà không bổ sung hóa chất, tách kim loại bằng cách nhúng các điện cực trong nước thải chứa kim loại nặng sau đó cho dòng điện chạy qua. Phương

pháp này chỉ thích hợp với nước thải có kim loại nặng với nồng độ cao (trên 1g/l) nhưng chi phí điện năng khá lớn [9].

❖ Phương pháp trao đổi ion: Phương pháp với nguyên tắc dùng ionit là nhựa hữu cơ tổng hợp, các nhóm chức trao đổi ion và các chất cao phân tử có gốc hydrocacbon. Trong cột Cation và Anionit diễn ra quá trình trao đổi ion [8, 9].

❖ Phương pháp ôxy hóa khử: Dựa vào sự chuyển hóa từ dạng này sang dạng khác bằng sự thêm electron (khử) và mất electron (ôxy hóa) một cặp được tạo bởi sự cho nhận electron được gọi là hệ thống ôxy hóa khử là nguyên tắc của phương pháp [8, 9].

❖ Các phương pháp trên không được thông dụng vì hiệu suất xử lý không cao và tốn kém về chi phí lắp đặt, vận hành. Phương pháp hấp phụ là phương pháp thường được sử dụng trong xử lý nước thải có kim loại. Sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí – rắn, lỏng – rắn) được gọi là hiện tượng hấp phụ. Chất hấp phụ là chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ, còn chất bị hấp phụ là chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ. Lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ diễn ra hiện tượng hấp phụ. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học là hai loại hấp phụ tùy theo bản chất của lực tương tác.

- Trong hấp phụ vật lý, bởi lực liên kết Van Der Waals yếu nên các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion...) ở bề mặt phân chia pha. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng. Chất bị hấp phụ chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ nên các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học vì không hình thành liên kết hóa học. Nhiệt hấp phụ không lớn ở hấp phụ vật lý.

- Các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ xảy ra quá trình hấp phụ hóa học. Lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí...) là những lực hấp phụ hóa học diễn ra trong quá trình hấp phụ hóa học. Nhiệt hấp phụ hóa học lớn có thể

đạt đến giá trị 800kJ/mol. Trên thực tế, sự phân biệt ranh giới giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học là không rõ rệt.

- Hấp phụ trong môi trường nước diễn ra phức tạp hơn vì trong quá trình hấp phụ có ít nhất ba thành phần gây tương tác: nước, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Trong hệ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ do có mặt của dung môi. Quá trình hấp phụ sẽ xảy ra cho cặp nào có tương tác mạnh. Tính chọn lọc của cặp tương tác phụ thuộc các yếu tố: độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa hoặc kỵ nước của chất hấp phụ, mức độ kỵ nước của các chất bị hấp phụ trong môi trường nước. pH của môi trường nước làm ảnh hưởng đến sự hấp phụ trong môi trường nước. Sự thay đổi về pH dẫn đến sự thay đổi về bản chất chất bị hấp phụ và ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ. Chất hữu cơ trong môi trường nước có độ tan khác nhau. Đối với chất có độ tan cao hơn thì có khả năng hấp phụ trên vật liệu hấp phụ yếu hơn. Khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên vật liệu hấp phụ phụ thuộc: pH của dung dịch, lượng chất hấp phụ, nồng độ chất bị hấp phụ...

- Một loạt các giai đoạn của quá trình động học hấp phụ: giai đoạn khuếch tán trong dung dịch – các chất bị hấp phụ chuyển động trên bề mặt chất hấp phụ, giai đoạn khuếch tán màng – phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài chất hấp phụ, giai đoạn khuếch tán vào trong mao quản – chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ, giai đoạn hấp phụ – các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ.

- Quá trình hấp phụ là 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 ngược lại pha mang. Theo thời gian, tốc độ di chuyển ngược trở lại pha mang càng lớn khi lượng chất bị hấp phụ tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều. Quá trình hấp phụ đạt cân bằng khi tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp. Ở điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ, 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. Dưới các điều

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

- Tải trọng hấp phụ được xác định theo công thức:

$$q = \frac{C_0 - C_1}{m} \cdot V \text{ (mg/g)} \quad (1 - 1)$$

Trong đó:

C_0, C_1 – nồng độ dung dịch trước và sau khi hấp phụ (mg/l)

V – thể tích dung dịch (ml)

m – khối lượng than dùng hấp phụ (mg).

- Phương trình Langmuir hoặc Frenlich thường được dùng áp dụng trong mô hình tính toán các phương pháp hấp phụ. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir mô tả quá trình hấp phụ một lớp đơn phân tử trên bề mặt vật rắn. Xuất phát từ những giả thuyết sau nên phương trình Langmuir được thiết lập:

+ Các tiểu phân bị hấp phụ liên kết với 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, mỗi phân tử chỉ hấp phụ một tiểu phân, không tương tác qua lại với nhau.

+ Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất về mặt năng lượng nghĩa là năng lượng hấp phụ hay sự hấp phụ ở bất kì vị trí nào đều như nhau và nhiệt độ hấp phụ là giá trị không đổi ở các vị trí khác nhau trên bề mặt hấp phụ, không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân bị hấp phụ.

- Phương trình Langmuir – hấp phụ đẳng nhiệt:

$$q = q_{max} \frac{bC}{1+bC} \quad (1 - 2)$$

Trong đó:

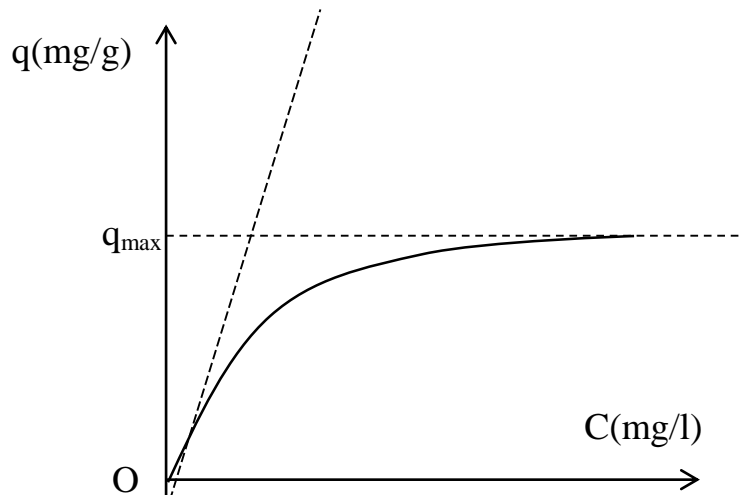
q, q_{max} – tải trọng hấp phụ và tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g).

C – nồng độ dung dịch chất hấp phụ khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l)

b – hằng số của phương trình Langmuir (l/mg).

Khi $b.C \ll 1$ thì $q = q_{max}.b.C$

Đồ thị biểu diễn đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

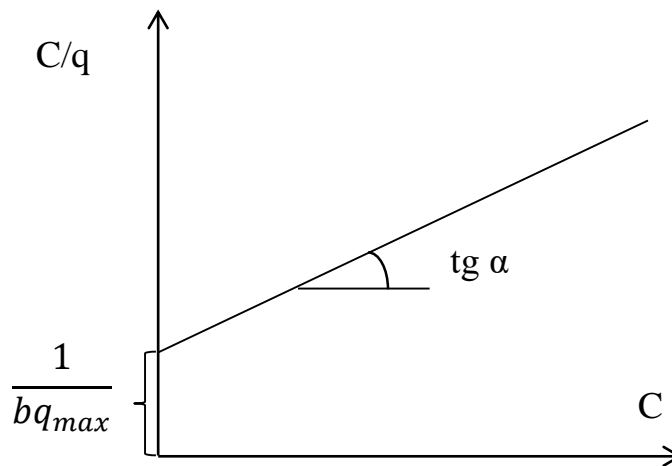


Hình 1.1: Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Phương trình được dùng để xác định hằng số của phương trình Langmuir có dạng:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{bq_{max}} + \frac{C}{q_{max}}$$

Đồ thị biểu diễn C/q phụ thuộc vào C có dạng:



Hình 1.2: Đồ thị xác định hằng số phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

Đồ thị có độ dốc $tg \alpha = 1/q_{max}$ và cắt tại trục tung $1/(b \cdot q_{max})$ [8, 9].

1.3. Giới thiệu vật liệu hấp phụ - Than hoạt tính. Phương pháp biến tính than hoạt tính

1.3.1. Giới thiệu vật liệu hấp phụ

1.3.1.1. Than hoạt tính

Than hoạt tính là một chất có thành phần chủ yếu là nguyên tố carbon ở dạng vô định hình (bột), một phần có dạng tinh thể grafit đã được xử lý để có cấu trúc xốp, vì vậy nó có diện tích bề mặt rất lớn, chính vì lí do đó mà nó là chất lý tưởng được ứng dụng trong lọc hút nhiều loại hóa chất. Than hoạt tính là sản phẩm được đốt trong lò đốt đặc biệt ở nhiệt độ cao trong môi trường yếm khí sau đó hoạt hóa theo công nghệ riêng của từng doanh nghiệp, được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành khác nhau như lọc nước, xử lý khí thải, sử dụng trong công nghệ làm sạch, xử lý khí,... Than hoạt tính có nhiều dạng hình thù khác nhau: thanh, ống, hạt, bột... Từ các nguyên liệu khác nhau: gỗ, vỏ trấu, than bùn, đá, gáo dừa, ... tùy vào mục đích sử dụng. Than hoạt tính được tự nâng cấp (tự rửa tro hoặc các hóa chất tráng mặt) để giữ lại những đặc tính lọc hút để có thể hấp phụ các thành phần đặc biệt như kim loại nặng.

Bảng 1.1: Thông số kỹ thuật của than hoạt tính

Độ hấp phụ (Mmol/g)	Bề mặt riêng (m ² /g)	Tổng độ xốp (cm ³ /g)	Thể tích lỗ nhỏ (cm ³ /g)	Thể tích lỗ trung (cm ³ /g)	Thể tích lỗ lớn (cm ³ /g)	% tẩy màu	Độ ẩm (%)	Độ tro (%)	Độ bền (%)
4,11 – 10,07	800 – 1800	1,25 – 1,6	0,34 – 0,79	0,027 – 0,102	0,36 – 0,79	42– 75	5 – 8	5 (max)	>96

Ý nghĩa của than hoạt tính còn được tăng lên khi nó không độc (kể cả đã ăn phải nó), giá thành sản xuất lại rẻ (do sử dụng các nguyên liệu từ tự nhiên). Trong xử lý nước, than hoạt tính lọc nước loại bỏ chất bẩn vi lượng, diệt khuẩn, khử mùi... Than hoạt tính áp dụng trong kỹ thuật sử dụng lọc khí (trong đầu lọc thuốc lá, miếng hoạt tính trong khẩu trang), khử mùi trong tủ lạnh, máy điều

hòa... Than hoạt tính trong công nghiệp hóa học là chất xúc tác và chất tải các chất xúc tác khác... Áp dụng trong y tế, than hoạt tính để tẩy trùng và các độc tố sau khi bị ngộ độc thức ăn... Nếu các chất được lọc là kim loại nặng thì việc thu hồi lại từ tro đốt cũng dễ [10].

1.3.1.2. Cấu trúc bề mặt than hoạt tính

Diện tích bề mặt của than hoạt tính có thể đạt đến 500 – 2500m²/g (phụ thuộc vào chất lượng than, nguyên liệu gốc, tổng diện tích bề mặt của 0,5 kg than còn rộng hơn một sân bóng). Bề mặt riêng lớn của than hoạt tính là hệ quả của cấu trúc xơ rỗng, chủ yếu do xuất xứ từ nguyên liệu hữu cơ có chứa cacbon. Tính hấp phụ mạnh của than chủ yếu là do các vết rỗng – nứt vi mạch đóng vai trò là các rãnh truyền tải có bán kính nhỏ hơn 2 mm. Than hoạt tính có mức độ grafit thấp và tỷ trọng tương đối nhỏ (nhỏ hơn 2 g/cm³). Để làm rộng đường kính lỗ và tăng thể tích ta cần hoạt hóa than hoạt tính. Quá trình than hóa dùng nhiệt để phân hủy nguyên liệu ban đầu, làm bay hơi một số chất hữu cơ nhẹ, tạo ra cấu trúc lỗ xốp bề mặt ban đầu cho than và quá trình hoạt hóa làm bào mòn mạng lưới tinh thể cacbon dưới tác dụng của nhiệt, tạo độ xốp cho than bằng hệ thống lỗ xốp và tạo tâm hoạt động bề mặt. Cacbon không tồn tại trong cấu trúc sẽ được loại bỏ qua quá trình hoạt hóa, làm lộ các tinh thể dưới sự hoạt động của các tác nhân và cấu trúc vi lỗ xốp được phát triển. Sự đốt cháy các vách ngăn giữa các lỗ cạnh nhau diễn ra làm cho sự mở rộng của các lỗ tồn tại và sự tạo thành các lỗ lớn hơn. Thể tích các vi lỗ giảm do các lỗ trống có chức năng vận chuyển và các lỗ lớn tăng lên.

Các lỗ với kích thước khác nhau và hình dạng khác nhau tạo nên do than hoạt tính có bề mặt riêng phát triển và thường được đặc trưng bởi cấu trúc nhiều đường mao dẫn phân tán. Khó có thể xác định chính xác hình dạng của lỗ xốp. Người ta thường phân loại lỗ xốp dựa vào chiều rộng của chúng là khoảng cách giữa các thành lỗ xốp hình rãnh hoặc bán kính của lỗ dạng ống. Lỗ nhỏ, lỗ trung và lỗ lớn là 3 nhóm của lỗ xốp. Lỗ nhỏ có bán kính hiệu dụng nhỏ hơn 2 nm. Lỗ

trung còn gọi là lỗ vận chuyển có bán kính hiệu dụng từ 2 – 50 nm. Lỗ lớn có bán kính hiệu dụng lớn hơn 50 nm và thường trong khoảng 500 – 2000 nm. Mỗi nhóm thể hiện vai trò khác nhau trong quá trình hấp phụ. Lỗ lớn cho phân tử chất bị hấp phụ di chuyển nhanh vào lỗ nhỏ hơn. Lỗ trung với sự xảy ra ngưng tụ mao quản và được lấp đầy ở áp suất hơi tương đối cao. Trong khi đó, lỗ nhỏ được lấp đầy ở áp suất tương đối thấp trước khi bắt đầu ngưng tụ mao quản. Lỗ nhỏ đóng vai trò lớn trong khả năng hấp phụ của than hoạt tính do lỗ nhỏ chiếm diện tích bề mặt và thể tích lớn, miễn là kích thước của lỗ nhỏ vẫn lớn hơn kích thước phân tử chất bị hấp phụ.

Cấu trúc tinh thể của than hoạt tính có tác động đáng kể đến hoạt tính hóa học. Than hoạt tính còn có cấu trúc hóa học ngoài cấu trúc tinh thể và cấu trúc lỗ xốp. Khả năng hấp phụ của than bị ảnh hưởng mạnh bởi cấu trúc hóa học. Lực hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính được quyết định bởi lực Van Der Waals. Do sự có mặt của các lớp grafit cháy không hoàn toàn tạo nên sự phức tạp của các cấu trúc vi tinh thể, gây biến đổi vị trí các electron trong khung cacbon và tạo ra các electron độc thân và hóa trị không bão hòa làm ảnh hưởng đến đặc điểm hấp phụ của than đối với các hợp chất phân cực và không phân cực [12].

Phương pháp BET Langmuir, phương pháp đơn điểm được sử dụng để xác định diện tích bề mặt riêng của than. Theo phương pháp BET, xuất phát từ phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt BET:

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (1-3)$$

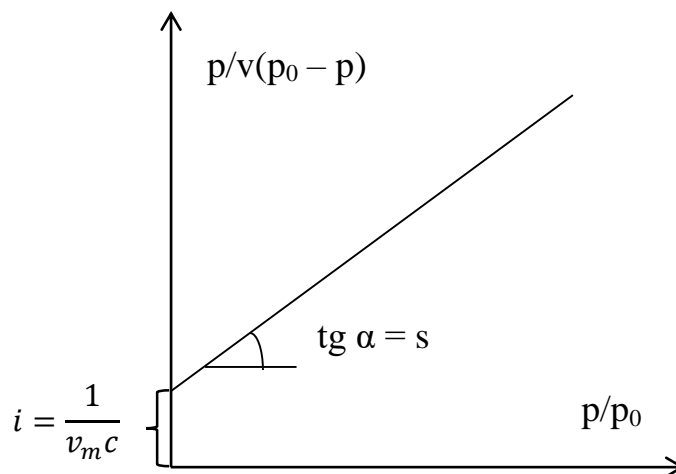
Trong đó:

p, p_0 – áp suất, áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng.

v, v_m – thể tích chất bị hấp phụ, thể tích lớp hấp phụ đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt.

c – hằng số.

Đồ thị $p/v(p_0 - p)$ phụ thuộc p/p_0 có dạng:



Hình 1.3: Đồ thị đường thẳng BET

Độ dốc của đồ thị $s = (c - 1)/v_m c$ và cắt tại trục tung tại $i = 1/v_m c$. Có s và i ta có:

$$v_m = \frac{1}{s+i} \quad \text{và} \quad c = \frac{s}{i} + 1$$

Nếu v_m là thể tích hấp phụ cực đại, như 1 lớp đơn phân tử che phủ trên toàn bộ bề mặt của 1g chất hấp phụ và biểu diễn bằng cm^3 ở 0°C và 1atm, thì diện tích bề mặt S (m^2/g), tính theo công thức:

$$S = \frac{v_m}{22414} N_o A_m 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{g)} \quad (1 - 4)$$

Trong đó:

N_o — số Avogadro

A_m — diện tích mà một phân tử chất bị hấp phụ chiếm trên bề mặt [8, 9].

1.3.1.3. Nhóm cacbon – ôxy trên bề mặt than và ảnh hưởng của nó

Nhóm cacbon – ôxy là nhóm quan trọng ảnh hưởng lớn đến đặc trưng bề mặt như tính ưa nước, kỵ nước, độ phân cực, tính acid, khả năng phản ứng của vật liệu... Ôxy tác động quan trọng đến khả năng hấp phụ nước, các khí, hơi có cực, ảnh hưởng đến sự hấp phụ chất điện phân. Các nhóm bề mặt của sợi cacbon quyết định khả năng bám dính của nó vào chất nền là nhựa. Những thành phần

của than hoạt tính: các nguyên tử ôxy và hydro rất cần thiết với đặc điểm hấp phụ tốt.

Các nghiên cứu được công bố chỉ ra rằng chắc chắn các nhóm hay phức bề mặt xác định có thể tạo CO₂ và có sự tồn tại bề mặt phân biệt tạo ra CO trong quá trình xử lý nhiệt trong chân không và môi trường trơ. Người ta tin rằng ôxy hấp phụ hóa học có mặt tại các cạnh, góc phụ dù các nhóm ôxy bề mặt có bản chất và cấu trúc chính xác nào, nên các nhóm này ảnh hưởng nhiều đến các đặc trưng bề mặt và tính chất bề mặt của than. Tính axit bề mặt than, tính kỵ nước, sự hấp phụ hơi dung dịch, sự hấp phụ từ các dung dịch và sự hấp phụ ưu tiên đều chịu ảnh hưởng do sự có mặt của các nhóm hóa học bề mặt: ôxy–cacbon [11, 12].

1.3.2. Giới thiệu phương pháp biến tính than hoạt tính

1.3.2.1. Biến tính than hoạt tính bằng axit sulfuric

Bề mặt than hoạt tính có thể thay đổi biến tính thích hợp để giúp cho đặc điểm hấp phụ của than thay đổi và tăng khả năng hấp phụ trong các trường hợp đặc biệt. Bằng sự tạo ra các nhóm chức bề mặt khác nhau để biến tính bề mặt than hoạt tính. Các nhóm chức có thể là ôxy – cacbon, cacbon – hydro, cacbon – lưu huỳnh, cacbon – nitơ, cacbon – halogen,... Mỗi loại nhóm chức được tạo thành bởi các quá trình xử lý khác nhau. Nhóm chức ôxy – cacbon tạo thành bởi quá trình xử lý than hoạt tính khi ôxy hóa bề mặt than với các khí hoặc dung dịch ôxy hóa. Nhóm chức cacbon – hydro do quá trình xử lý than hoạt tính với khí hydro ở nhiệt độ cao tạo ra. Nhóm chức cacbon – lưu huỳnh tạo thành bởi quá trình xử lý than hoạt tính với lưu huỳnh nguyên tố, CS₂, H₂S, SO₂... Người ta mong muốn biến tính than hoạt tính sẽ thay đổi đặc trưng hấp phụ và tương tác hấp phụ của than hoạt tính vì các nhóm chức này được liên kết và được giữ ở cạnh và góc của lớp vòng thơm và thành phần các cạnh, các góc này chủ yếu là bề mặt hấp phụ. Biến tính bề mặt than hoạt tính cũng để khử các khí trên bề mặt than và làm tăng khả năng hấp phụ kim loại trên bề mặt than.

Với mục đích biến tính than hoạt tính thành bản chất bề mặt phân cực từ bản chất bề mặt không phân cực với khả năng hấp phụ cation kim loại, trong bài nghiên cứu về khả năng trao đổi cation trong nước của các nhóm chức có tính axit trên bề mặt than hoạt tính sau khi biến tính than bằng axit sulfuric trong các điều kiện khác nhau như ngâm than trong axit trong điều kiện thường hay trong điều kiện sóng siêu âm với các thời gian khác nhau [11].

1.3.2.2. Sóng siêu âm và ảnh hưởng của nó đến quá trình hấp phụ

Sóng siêu âm là loại sóng có độ lớn hơn 20 kHz, con người không thể nghe thấy. 20 kHz là giới hạn lớn nhất mà tai người nghe thấy. Bước sóng của sóng siêu âm rất ngắn do tần suất của sóng siêu âm rất cao, nó có thể truyền thẳng như ánh sáng chứ không giống các loại sóng khác có bước sóng dài truyền qua nhiều mặt khác. Tương tự như môi trường của âm thanh, sóng siêu âm có thể lan truyền trong nhiều môi trường như môi trường không khí, trong các chất lỏng, rắn với tốc độ của tốc độ âm thanh. Nhờ đó mà độ phân giải của ảnh chụp siêu âm phân biệt được các vật thể ở kích thước nhỏ cỡ centimet hoặc milimet. Bằng cách tiếp nhận và phân tích sóng phản xạ của sóng siêu âm mà ta có thể dự đoán được khoảng cách và phương hướng của vật cản. Do những đặc tính này mà sóng siêu âm được ứng dụng trong siêu âm y khoa, ứng dụng trong quan trắc đo khoảng cách hay vận tốc, làm sạch bằng siêu âm, hàn siêu âm, ứng dụng trong hóa học hay sinh học. Từ dao động của tinh thể áp điện và từ một số loại loa sóng siêu âm có thể được tạo ra. Nhiều loài động vật trong tự nhiên có thể tạo ra hoặc cảm nhận được sóng siêu âm, ví dụ như dơi có thị giác kém nhưng tạo ra và cảm nhận được sóng siêu âm để xác định được mọi vật thể trong không gian xung quanh. Một vài loài cá như cá voi, cá heo dùng sóng siêu âm để liên lạc và định vị các đối tượng xung quanh hay như cá voi trắng phát sóng siêu âm gây tê liệt con mồi.

Trong hóa học, người ta sử dụng năng lượng sóng siêu âm có tần số trong khoảng 20 – 100 kHz. Siêu âm không tương tác trực tiếp với các phân tử để tạo

ra sự thay đổi hóa học. Sóng siêu âm phát ra tần số cao trong chất lỏng tạo ra hàng triệu bong bóng li ti siêu nhỏ với sự chuyển động liên tục làm khuấy đảo chất lỏng. Những bong bóng này tạo ra trong khoảng thời gian rất ngắn thâm nhập nhanh chóng vào các khe rỗng của bề mặt vật liệu và những bong bóng đó sụp đổ cũng rất nhanh với năng lượng rất lớn với nhiệt độ và áp suất lần lượt là 5000°K ($= 4727^{\circ}\text{C}$) và 2000psi ($= 1361\text{atm}$). Hàng triệu bong bóng tạo ra và sụp đổ cùng năng lượng giống như hàng trăm vụ nổ lớn trong lòng chất lỏng nhưng vì khoảng thời gian tạo ra bong bóng cũng như sụp đổ rất ngắn chỉ khoảng 10^{-6} giây nên ta chỉ cảm thấy mặt chất lỏng chuyển động. Quá trình này diễn ra liên tục trong suốt quá trình chạy sóng siêu âm. Các bong bóng này phá vỡ, loại bỏ các chất rắn bề mặt và lớp vật liệu trơ thụ động trên bề mặt để tăng diện tích bề mặt lớn hơn tạo điều kiện cho các phản ứng hấp phụ xảy ra, do đó làm cho các phản ứng trên bề mặt vật liệu xảy ra nhanh hơn [13 → 17].

Biến tính than hoạt tính bằng axit trong môi trường sóng siêu âm là một ý tưởng rất mới, dựa trên đặc tính tốc độ phản ứng và năng lượng cao của siêu âm.

Chương 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu trong luận văn này là than hoạt tính từ Công ty Cổ phần Cấp nước Hải Phòng cung cấp.

2.2. Mục tiêu nghiên cứu

- Biến tính than hoạt tính từ bản chất bề mặt không phân cực thành bề mặt phân cực, có khả năng hấp phụ các cation trong nước.
- Than hoạt tính ôxi hóa là sản phẩm ôxi hóa than hoạt tính bằng axit H_2SO_4 trong các điều kiện khác nhau về thời gian và môi trường, nhằm tạo ra các nhóm chức có tính axit trên bề mặt than hoạt tính, có khả năng trao đổi ion với các cation trong nước.
- Nghiên cứu sử dụng phương pháp hấp phụ tập trung vào xử lý Sắt và Mangan trong nước bằng than biến tính và than ôxi hóa.

2.3. Dụng cụ thiết bị, hóa chất cần thiết cho nghiên cứu

2.3.1. Dụng cụ thiết bị, hóa chất

Bảng 2.1: Dụng cụ thiết bị cần thiết cho nghiên cứu

STT	Tên dụng cụ, thiết bị	Mục đích
1	Tủ sấy	Sấy vật liệu
2	Cân phân tích	Cân hóa chất, nguyên vật liệu
3	Máy lắc	Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu bằng phương pháp hấp phụ tĩnh
4	Máy đo quang	Xác định nồng độ Fe^{3+} , Mn^{2+}
5	Máy đo BET	Xác định diện tích bề mặt
6	Máy lọc hút chân không	Lọc lấy dung dịch sau hấp phụ
7	Các dụng cụ phổ biến trong phòng thí nghiệm	Tiến hành các thí nghiệm phụ trợ

Bảng 2.2: Danh mục các hóa chất cần thiết cho nghiên cứu

STT	Tên hóa chất	Mục đích
1	H ₂ SO ₄	Ôxi hóa than, xác định nồng độ Mangan, Sắt III và axit hóa
2	NaOH	Trung hòa bề mặt vật liệu, xác định tâm axit
3	CH ₃ COOH	Xác định tâm axit
4	MnSO ₄ . H ₂ O	Khảo sát khả năng xử lý Mn ²⁺ trong dung dịch
5	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	Khảo sát khả năng hấp xử lý Fe ³⁺
6	H ₃ PO ₄	Xác định nồng độ Mn ²⁺ trong dung dịch
7	AgNO ₃	Xác định nồng độ Mn ²⁺ trong dung dịch
8	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Xác định nồng độ Mn ²⁺ trong dung dịch
9	KMnO ₄	Xác định nồng độ Fe ³⁺ trong dung dịch
10	H ₂ C ₂ O ₄	Xác định nồng độ Fe ³⁺ trong dung dịch
11	KSCN	Xác định nồng độ Fe ³⁺ trong dung dịch
12	HCl	Xác định nồng độ Fe ³⁺ trong dung dịch

2.3.2. Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm

- Hóa chất chuẩn bị cho thao tác xác định nồng độ Fe³⁺:
 - Dung dịch H₂SO₄ 1:2: cứ 1 thể tích H₂SO₄ pha trong 2 thể tích nước cất.
 - Dung dịch KMnO₄ 0,1N: hòa tan 0,8g KMnO₄ trong 250 ml nước cất.
 - Axit oxalat H₂C₂O₄ 0,1N: hòa tan 0,75g H₂C₂O₄.2H₂O với nước cất, thêm nước cất định mức thành 50ml
 - KSCN 20%: 20g KSCN hòa tan trong 100ml nước cất.
 - HCl 1:1: 1 thể tích HCl pha trong 1 thể tích nước cất.
 - Hòa tan 0,177g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O trong 250ml nước cất 2 lần đã được ôxi hóa bằng 2ml HCl được dung dịch sắt chuẩn 100 mgFe/l (0,1g/l).
- Hóa chất chuẩn bị cho thao tác xác định nồng độ Mn²⁺:

- Dung dịch Mangan chuẩn nồng độ 100 mgMn/l (0,1g/l): hòa tan 0,078g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong 2,5ml H_2SO_4 1:4, thêm nước cất định mức đến 250ml.
- AgNO_3 10%: hòa tan 10g AgNO_3 trong 100ml nước cất.

2.4. Phương pháp nghiên cứu

2.4.1. Phương pháp xác định các ion trong dung dịch

2.4.1.1. Xác định nồng độ Sắt

✚ Nguyên tắc

Bằng phản ứng đun sôi với KMnO_4 trong môi trường axit, toàn bộ Sắt trong mẫu bị khử về dạng Sắt III, sau đó Sắt III phản ứng với thuốc thử KSCN tạo thành phức bền có màu da cam. Hàm lượng Sắt có trong mẫu tỷ lệ với cường độ màu xuất hiện trong dung dịch. Hệ số hấp thụ cực đại ở bước sóng 510nm.

✚ Các bước phân tích

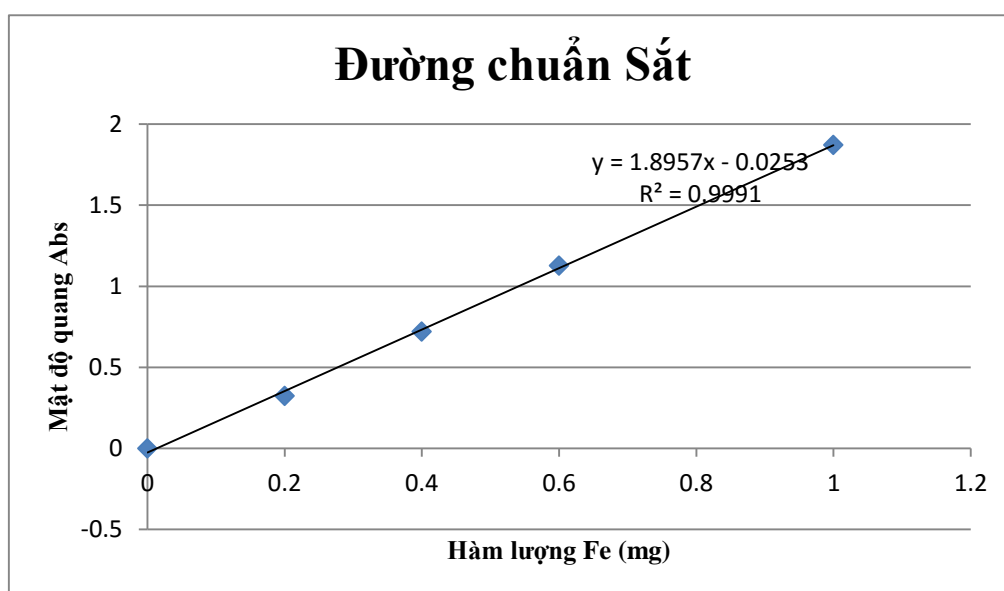
Lấy 10ml mẫu cần phân tích vào bình tam giác, thêm nước cất để thể tích trong bình khoảng 50ml; thêm 2,5ml dung dịch H_2SO_4 (1:2); 2,5ml dung dịch KMnO_4 rồi đun sôi hỗn hợp trong 3 – 5 phút. Nhỏ vào hỗn hợp từng giọt dung dịch axit oxalat đến mất màu tím. Sau đó thêm cẩn thận từng giọt dung dịch KMnO_4 đến khi dung dịch xuất hiện màu hồng nhạt. Để nguội nếu dung dịch bị đục thì lọc. Thu tất cả nước lọc và nước rửa lọc vào bình định mức, thêm 2,5ml dung dịch HCl (1:1); 5ml dung dịch KSCN lắc đều và định mức đến vạch 100ml bằng nước cất. Đo mật độ quang của dung dịch tại bước sóng 510nm.

✚ Xây dựng đường chuẩn Sắt

Chuẩn bị 5 bình định mức 100ml và 5 bình tam giác 100ml; lấy lần lượt vào mỗi bình tam giác 0, 2, 4, 6, 10ml dung dịch Sắt chuẩn có nồng độ 100mg/l. Sau đó tiến hành các bước xác định mật độ quang như các bước phân tích. Ta thu được kết quả trong bảng:

Bảng 2.3: Kết quả đo quang xác định đường chuẩn Sắt

STT	Lượng Sắt chuẩn (ml)	Hàm lượng Sắt (mg)	Abs
1	0	0	0
2	2	0,2	0,324
3	4	0,4	0,72
4	6	0,6	1,128
5	10	1	1,872



Hình 2.1: Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Sắt

Vậy phương trình đường chuẩn để xác định nồng độ Sắt sau quá trình hấp phụ có dạng: $y = 1,8957x - 0,0253$.

2.4.1.2. Xác định nồng độ Mangan

✚ Nguyên tắc

Dùng chất oxy hóa mạnh amonipiesunfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ và chất xúc tác là ion Ag^+ trong môi trường axit để oxy hóa Mn^{2+} thành Mn^{7+} . Sau phản ứng dung dịch có màu hồng và đem đo mật độ quang trên máy trắc quang ở bước sóng 525nm để xác định được nồng độ Mangan trong dung dịch.

✚ 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.

✚ Các bước phân tích

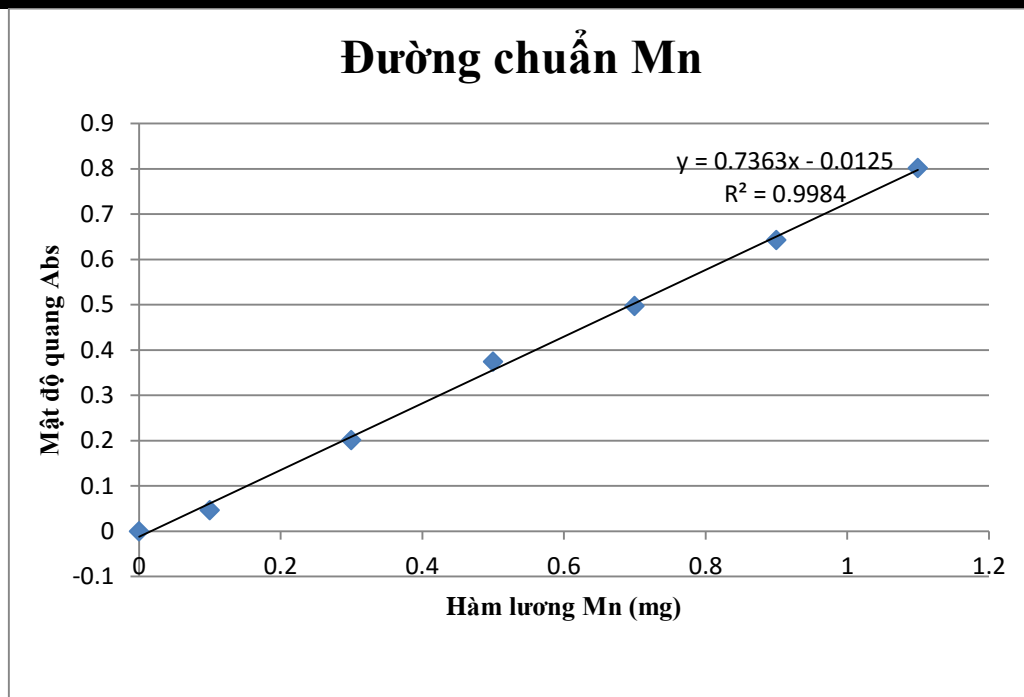
Lấy 10ml mẫu cần phân tích, thêm 0,5ml dung dịch H_2SO_4 đặc; thêm 2, 3 giọt AgNO_3 ; nhỏ vài giọt H_3PO_4 lắc đều xem có kết tủa không; nếu có thì lọc bỏ kết tủa; thêm 1g amonipiesunfat, đun sôi trong 1 phút rồi làm nguội nhanh bằng nước máy, đo mật độ quang ở bước sóng 525nm.

✚ Xây dựng đường chuẩn

Chuẩn bị 7 bình định mức có dung tích 100ml và 7 bình tam giác dung tích 100ml; lần lượt lấy vào mỗi bình tam giác 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11ml dung dịch Mangan chuẩn có nồng độ 100mg/l. Sau đó tiến hành đo mật độ quang như các bước phân tích. Ta thu được bảng:

Bảng 2.4: Kết quả đo quang xác định đường chuẩn Mangan

STT	Lượng Mangan chuẩn (ml)	Hàm lượng Mangan (mg)	Abs
1	0	0	0
2	1	0,1	0,046
3	3	0,3	0,201
4	5	0,5	0,374
5	7	0,7	0,497
6	9	0,9	0,643
7	11	1,1	0,802



Hình 2.2: Phương trình đường chuẩn xác định nồng độ Mangan

Vậy phương trình đường chuẩn Mangan để xác định nồng độ Mangan sau quá trình hấp phụ là: $y = 0,7363x - 0,0125$.

2.4.2. Phương pháp xử lý than hoạt tính

Than hoạt tính được giã thành hạt có kích thước 0,5 – 1mm, sau đó được rửa và sấy khô trong tủ sấy. Than sau sấy được ôxi hóa bằng axit sulfuric trong điều kiện thời gian và môi trường khác nhau.

- Than ngâm trong dung dịch H_2SO_4 1M trong 16h.
- Than ngâm trong dung dịch H_2SO_4 1M trong 24h.
- Than ngâm trong dung dịch H_2SO_4 1M trong môi trường sóng siêu âm 1h.
- Than ngâm trong dung dịch H_2SO_4 1M trong môi trường sóng siêu âm 2h.
- Than ngâm trong dung dịch H_2SO_4 1M trong môi trường sóng siêu âm 3h.
- Than ngâm trong dung dịch H_2SO_4 1M trong môi trường sóng siêu âm 4h.

Sau khi tiếp xúc với axit, than được rửa đến khi pH không đổi và được sấy khô trong tủ sấy, thu được than ôxi hóa.

Riêng đối với mẫu than đầu tiên, sau khi được ôxi hóa tiếp tục ngâm trung hòa với dung dịch NaOH 0,1M trong 24h. Sau đó, than được rửa sạch đến pH không đổi, sấy khô. Mẫu than đầu tiên lúc này là than hoạt tính biến tính (than biến tính). Gọi tên các mẫu than tương ứng như sau:

- Than nguyên liệu: mẫu than hoạt tính ban đầu.
- Than biến tính: mẫu than hoạt tính biến tính.
- Than ôxi hóa: mẫu than ngâm axit 24h.
- Mẫu siêu âm 1h: mẫu than ngâm axit trong môi trường siêu âm 1h.
- Mẫu siêu âm 2h: mẫu than ngâm axit trong môi trường siêu âm 2h.
- Mẫu siêu âm 3h: mẫu than ngâm axit trong môi trường siêu âm 3h.
- Mẫu siêu âm 4h: mẫu than ngâm axit trong môi trường siêu âm 4h.

2.4.3. Khảo sát khả năng hấp phụ của than nguyên liệu và các mẫu than sau xử lý

2.4.3.1. Xác định hiệu suất hấp phụ của than trong trạng thái tĩnh

- Chuẩn bị tương ứng với mỗi mẫu than 4 bình tam giác 100ml.
- Cân vào đó 0,5g than mỗi mẫu vào bình tam giác.
- Thêm vào mỗi bình 50ml dung dịch Sắt chuẩn.
- Tiến hành lắc mỗi bình trong các khoảng thời gian khác nhau: 5, 10, 15, 20 phút.
- Sau mỗi khoảng thời gian, lấy từng mẫu ra lọc trong máy lọc hút chân không.
- Nước thu được sau lọc tiến hành thực hiện các bước phân tích.

- Thay vào phương trình đường chuẩn Sắt để xác định nồng độ của Sắt sau khi hấp phụ.
- Xác định hiệu suất hấp phụ của các mẫu than bởi công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_1)100\%}{C_0} (\%) \quad (2 - 1)$$

Trong đó:

C_0 – nồng độ dung dịch trước khi được hấp phụ

C_1 – nồng độ dung dịch sau khi được hấp phụ

- ❖ Thực hiện các bước tương tự đối với xác định nồng độ Mangan thay 50ml dung dịch Sắt chuẩn bằng 50ml dung dịch Mangan chuẩn.

2.4.3.2. Xác định hiệu suất hấp phụ của than trong trạng thái động

- Chuẩn bị mỗi mẫu than 1 ống xi – lanh 10ml và 4 bình tam giác 100ml.
- Lót 1 lớp bông dưới đáy (giữ lớp than), cân vào mỗi ống 0,5g than, tiếp tục lót lớp bông phía trên lớp than (tránh cho tình trạng lớp than bị xáo trộn khi thêm dung dịch cần hấp phụ).
 - Rót từ từ dung dịch Sắt chuẩn cho dung dịch chảy qua.
 - Sau khi bông và than đã ướt, bỏ qua nước lọc đầu chừng 5ml, bắt đầu thu dung dịch sau lọc. Tốc độ chảy sau lọc trung bình là 0,6ml/phút.
 - Chia làm 4 phân đoạn lọc, mỗi giai đoạn thu được 30ml. Mỗi bình tam giác chứa 1 phân đoạn.
 - Nước thu được sau mỗi phân đoạn lọc cột lọc tiến hành thực hiện các bước phân tích.
 - Thay vào phương trình đường chuẩn Sắt để xác định nồng độ của Sắt sau khi hấp phụ.
 - Xác định hiệu suất hấp phụ của các mẫu than bởi công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C_1)100\%}{C_0} (\%) \quad (2 - 1)$$

Trong đó:

C_0 – nồng độ dung dịch trước khi được hấp phụ

C_1 – nồng độ dung dịch sau khi được hấp phụ

- ❖ Thực hiện tương tự đối với xác định nồng độ Mangan thay rôt dung dịch Sắt chuẩn bằng dung dịch Mangan chuẩn.

2.4.4. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các mẫu than

2.4.4.1. Xác định diện tích bề mặt của than

Bề mặt riêng là một đặc tính quan trọng của than hoạt tính, được xác định bằng phương pháp BET – hấp phụ N_2 đẳng nhiệt trên máy đo BET, số liệu được xử lý bằng phần mềm Micromeritics của Micromeritics Instrument Corp.

2.4.4.2. Xác định tổng số tâm axit trên bề mặt than

Bằng cách trung hòa với lượng dư của NaOH 0,02M ta sẽ xác định được tổng số tâm axit trên bề mặt than ôxi hóa. Với chỉ thị phenolphthalein, ta chuẩn độ lại phần kiềm dư bằng dung dịch CH_3COOH 0,02M.

Với công thức sau xác định được tổng số tâm axit:

$$a = \frac{V(C_0 - C)N_0 10^{-3}}{m} \text{ (tâm/g)} \quad (2 - 2)$$

Trong đó:

V – thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn để trung hòa (ml).

C_0, C – nồng độ NaOH ban đầu và khi cân bằng (M).

N_0 – số Avogadro.

m – khối lượng than (mg).

2.4.4.3. Ảnh hưởng tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ của các mẫu than

Ở điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ, 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. Dưới các điều kiện của hỗn hợp khí, hơi bão hòa, tải trọng hấp phụ bão hòa là tải trọng nằm ở trạng thái cân bằng.

Tải trọng hấp phụ được xác định theo công thức:

$$q = \frac{C_0 - C_1}{m} \cdot V \text{ (mg/g)} \quad (2 - 3)$$

Trong đó:

C_0, C_1 – nồng độ dung dịch trước và sau khi hấp phụ (mg/l)

V – thể tích dung dịch (ml)

m – khối lượng than dùng hấp phụ (mg).

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các mẫu than

3.1.1. Xác định diện tích bề mặt của than

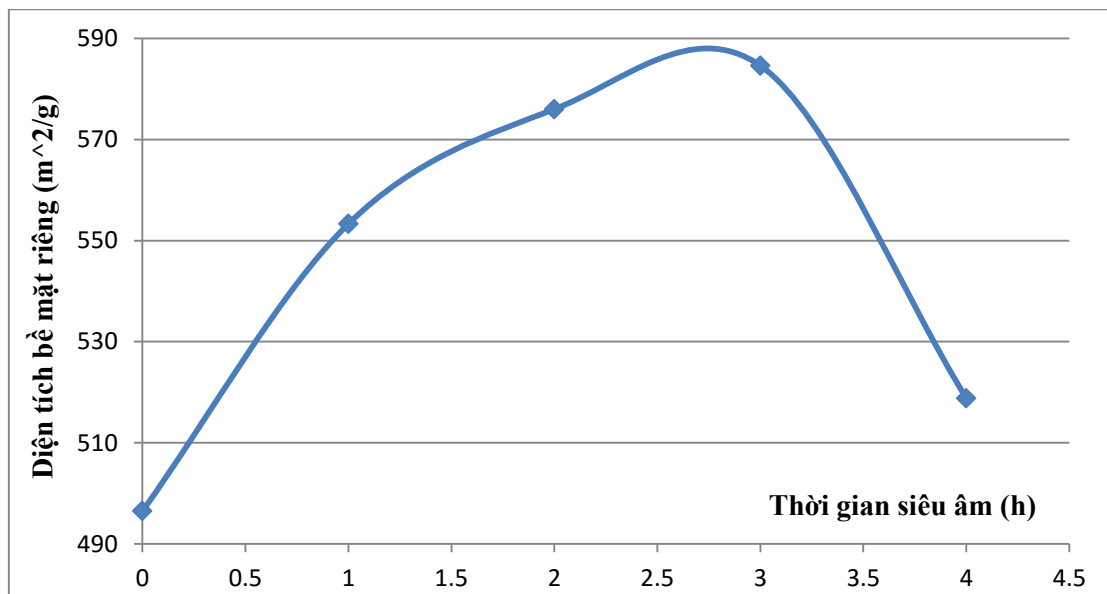
Bề mặt riêng là một đặc tính quan trọng của than hoạt tính, được xác định bằng phương pháp BET – hấp phụ N_2 đẳng nhiệt trên máy đo BET, số liệu được xử lý bằng phần mềm Micromeritics của Micromeritics Instrument Corp.

Sau khi đo đạc, thu được bảng số liệu:

Bảng 3.1: Số liệu diện tích bề mặt riêng các mẫu than

Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m^2/g)
Than nguyên liệu	496,4889
Mẫu siêu âm 1h	553,3135
Mẫu siêu âm 2h	575,9943
Mẫu siêu âm 3h	584,6114
Mẫu siêu âm 4h	518,8448

Từ bảng 3.1 lập được đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của thời gian chạy sóng siêu âm đến sự thay đổi diện tích bề mặt riêng:



Hình 3.1: Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến thay đổi diện tích bề mặt riêng.

Từ biểu đồ 3.1 cho thấy diện tích bề mặt riêng của than biến thiên theo thời gian siêu âm, song diện tích bề mặt than tăng lên đến mức nhất định và tiếp tục tăng thêm thời gian siêu âm thì diện tích bề mặt riêng sẽ giảm xuống.

Với đề tài “*Nghiên cứu biến tính than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ xử lý amoni và kim loại nặng*” của Trịnh Xuân Đại (2010), Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, diện tích bề mặt than hoạt tính ban đầu và than ôxi hóa lần lượt là 1767,16 m²/g; 750,6m²/g và kết luận của đề tài này: “Quá trình biến tính than hoạt tính làm diện tích bề mặt than giảm so với diện tích bề mặt than ban đầu, do quá trình ôxi hóa than hoạt tính bằng HNO₃ đã phá hủy cấu trúc lỗ xốp” [11].

Dựa vào bảng 3.1 thấy được diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính sử dụng là khá nhỏ chỉ khoảng 500 – 600m²/g có thể giải thích là do than hoạt tính được cung cấp chưa được xử lý nhiệt triệt để dẫn tới các chất hữu cơ nhẹ tồn tại trong cấu trúc lỗ xốp của than hoạt tính chưa phân hủy và bay hơi hết, các chất hữu cơ này làm bít các lỗ xốp làm cho diện tích bề mặt than nhỏ. Sau quá trình ôxi hóa than hoạt tính trong môi trường siêu âm, axit sulfuric tạo thành hàng triệu bong bóng li ti thâm nhập và dần phân hủy các chất hữu cơ này tạo ra các lỗ xốp, làm tăng diện tích bề mặt than hoạt tính chỉ trong thời gian ngắn và khi đã phân hủy hết các chất hữu cơ đến khoảng nhất định hàng triệu bong bóng li ti này thâm nhập và đánh sập chính các lỗ xốp đó dẫn đến hiện tượng diện tích bề mặt than bị giảm đi khi thời gian siêu âm lên đến 4h. Điều này có thể nói khả năng hấp phụ vật lý của mẫu siêu âm 3h là tốt nhất do có diện tích bề mặt than lớn nhất. Trường hợp than hoạt tính trong đề tài của Trịnh Xuân Đại đã được xử lý triệt để chất hữu cơ nên khi ôxi hóa với axit sẽ phá hủy cấu trúc lỗ xốp làm sập chúng làm giảm diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính nên khả năng hấp phụ vật lý của than ôxi hóa giảm so với than hoạt tính ban đầu.

3.1.2. Xác định tổng số tâm axit trên bề mặt than

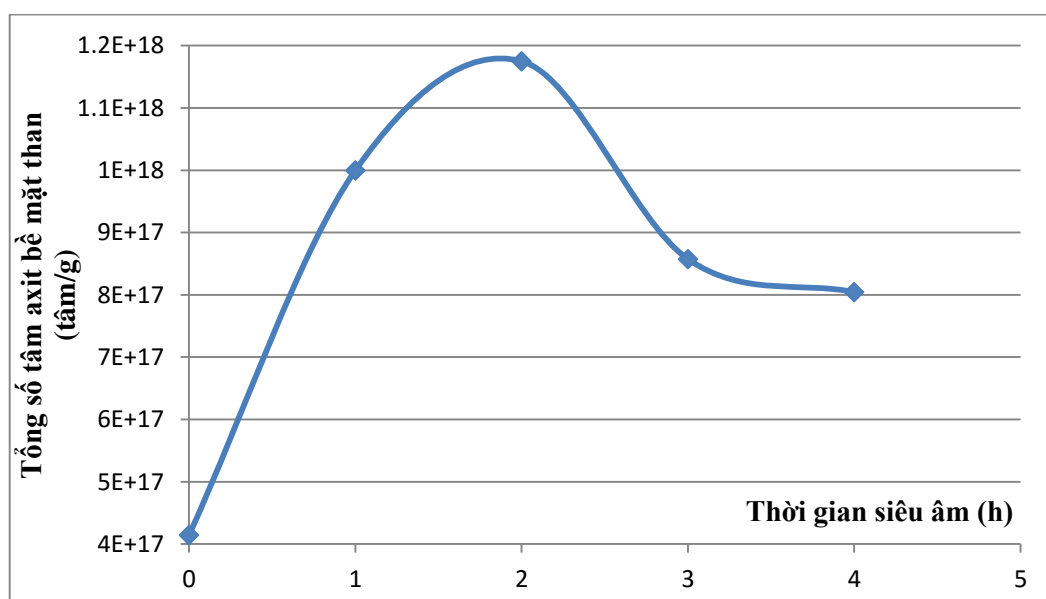
Xác định tổng số tâm axit trên bề mặt riêng của các mẫu than ôxi hóa: chuẩn bị 5 bình tam giác 100ml; cân 0,5g than cho vào mỗi bình; thêm vào đó

50ml dung dịch NaOH 0,02M; cho lên lắc trên máy lắc với mỗi khoảng thời gian khác nhau 5h; 7h; 16h; 20h; 22h lấy mẫu ra khỏi máy lắc; lọc tách lấy dung dịch sau lọc; nhỏ 2 giọt chỉ thị phenolphthalein; chuẩn độ bằng dung dịch CH₃COOH 0,02M đến khi mất màu hồng; theo dõi và ghi lại lượng dung dịch CH₃COOH đã dùng; trong 5 mẫu tương ứng với 5 khoảng thời gian lấy kết quả của mẫu đã dùng lượng CH₃COOH thấp nhất để tính tổng số tâm axit trên bề mặt riêng của mỗi mẫu than (áp dụng công thức 2 – 2). Làm tương tự với các mẫu than ôxi hóa còn lại. Kết quả thu được bảng:

Bảng 3.2: Tổng số tâm axit trên bề mặt than ôxi hóa

Tên mẫu than	Lượng CH ₃ COOH đã dùng (ml)	Tổng số tâm axit trên bề mặt than (tâm/mg)
Than nguyên liệu	32,8	4,143*10 ¹⁷
Mẫu siêu âm 1h	8,5	9,997*10 ¹⁷
Mẫu siêu âm 2h	1,2	1,175*10 ¹⁸
Mẫu siêu âm 3h	14,4	8,575*10 ¹⁷
Mẫu siêu âm 4h	16,6	8,045*10 ¹⁷

Theo bảng 3.6 lập được biểu đồ sự phụ thuộc của thời gian siêu âm đến sự thay đổi của tổng số tâm axit bề mặt trên bề mặt than:



Hình 3.2: Ảnh hưởng của thời gian siêu âm đến tổng số tâm axit trên bề mặt than

Dựa vào bảng 3.2 và hình 3.2 cho thấy tổng số tâm axit trên bề mặt than tăng theo thời gian siêu âm, của mẫu sóng siêu âm 2h là lớn nhất và thời gian siêu âm >2h tổng số tâm axit trên bề mặt than giảm dần.

Theo đề tài “*Nghiên cứu biến tính than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ xử lý amoni và kim loại nặng*” của Trịnh Xuân Đại (2010), Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, tổng số tâm axit trên bề mặt than ban đầu và than ôxi hóa với HNO_3 đặc 4h lần lượt là $1,2 \cdot 10^{20}$; $1,68 \cdot 10^{21}$ tâm/g và kết luận: “Quá trình biến tính than hoạt tính cũng làm cho số lượng nhóm chức có tính axit trên bề mặt than tăng lên một cách đáng kể so với số lượng nhóm chức có tính axit trên bề mặt than ban đầu” [11].

Qua hình 3.2 thấy được tổng số tâm axit trên bề mặt than tăng lên đáng kể sau khi được ôxi hóa trong môi trường axit với thời gian siêu âm 2h, từ $4,143 \cdot 10^{17}$ tâm/g tăng đến $1,175 \cdot 10^{18}$ tâm/g nhưng nếu thời gian siêu âm >2h thì tổng số tâm axit giảm xuống có thể nguyên nhân là do trong thời gian siêu âm, axit được phân tách thành những bong bóng li ti tạo thành các nhóm chức axit nhanh chóng bám trên bề mặt than làm cho số tâm axit tăng lên đáng kể. Khi thời gian siêu âm 0 – 2h, các nhóm chức axit bám vào bề mặt than và trong thời gian này xảy ra quá trình phân hủy bay hơi các chất hữu cơ nhẹ làm tăng diện tích bề mặt than, có thể nói các nhóm chức axit cũng liên kết với các chất hữu cơ nên cũng làm giảm số nhóm chức axit khi các chất hữu cơ bị bay hơi nhưng giảm rất ít so với số nhóm chức axit tăng lên do bám lên bề mặt than nên không nhận ra sự giảm số nhóm chức axit khi các chất hữu cơ bay hơi. Trong khoảng thời gian siêu âm 2 – 3h, diện tích bề mặt riêng tăng lên lớn nhất, các chất hữu cơ nhẹ lúc này đã được phân hủy và bay hơi hết, số nhóm chức axit liên kết với chất hữu cơ không còn đáng kể nên gây ra sự giảm tâm axit trong khoảng thời gian này. Thời gian siêu âm 3 – 4h, diện tích bề mặt giảm do các bong bóng li ti tấn công vào cấu trúc lỗ xốp của than rồi phá hủy chúng, các nhóm chức axit bám vào bề mặt cấu trúc lỗ xốp và khi chúng bị phá vỡ mang

theo các nhóm chức axit làm tổng số tâm axit trên bề mặt than giảm xuống nhiều hơn số nhóm chức axit tăng lên do bám bề mặt than vì vậy thấy tổng số tâm axit trên bề mặt than giảm đi so với mẫu siêu âm 3h nhưng vẫn lớn hơn khá nhiều so hơn tổng số tâm axit trên bề mặt than nguyên liệu. Do đó có thể nói mẫu siêu âm 2h là mẫu có khả năng hấp phụ hóa học tốt nhất vì có tổng số tâm axit nhiều nhất.

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ của các mẫu than

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ than trong trạng thái tĩnh

3.2.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ Sắt

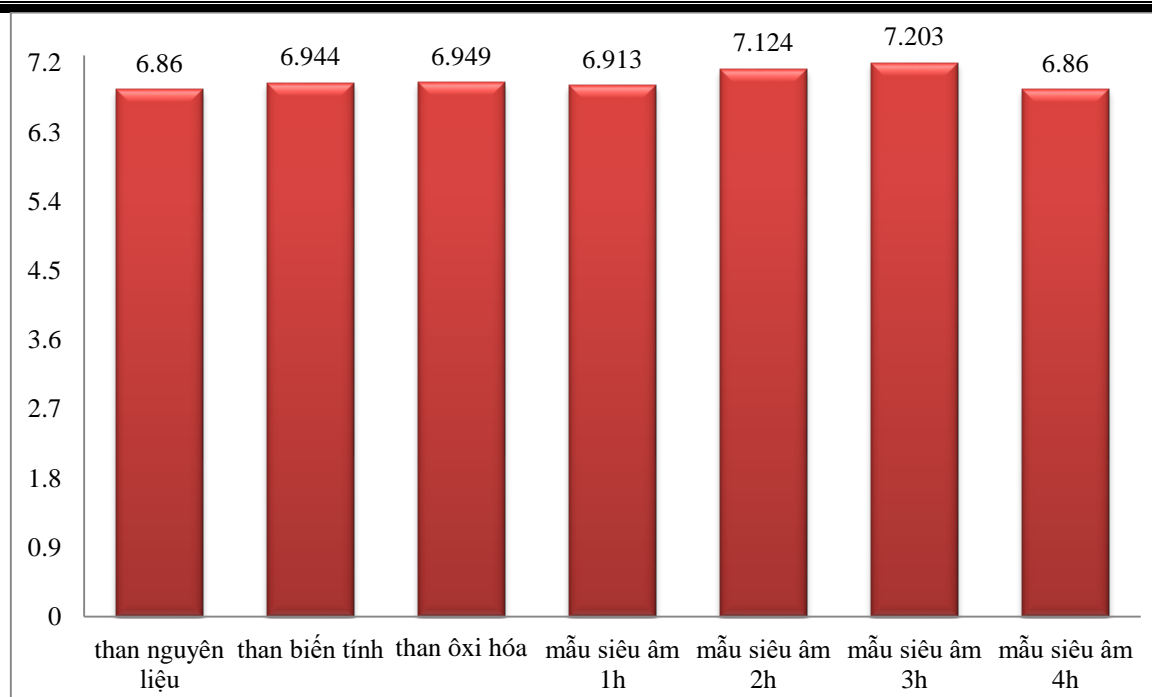
Với mỗi mẫu than, chuẩn bị 4 bình tam giác 100ml. Cân vào mỗi bình 0,5g than. Thêm vào mỗi bình 50ml dung dịch Sắt chuẩn có nồng độ 100mg/l. Tiến hành lắc mỗi bình trong khoảng thời gian khác nhau: 5, 10, 15, 20phút. Sau mỗi khoảng thời gian lấy từng mẫu ra lọc trong máy lọc hút chân không. Nước thu được sau lọc tiến hành thực hiện các bước phân tích. Sau đó theo phương trình đường chuẩn Sắt để xác định nồng độ Sắt sau hấp phụ, công thức (2 – 3) tính tải trọng hấp phụ. Kết quả thu được:

Bảng 3.3: Kết quả sau quá trình hấp phụ Sắt của các mẫu than trong trạng thái tĩnh

Chất hấp phụ	Thời gian lắc mẫu (phút)	Abs	C _{Fe} sau hấp phụ (mg/l)	Tải trọng hấp phụ q(mg/g)
Than nguyên liệu	5	0,593	32,616	6,738
	10	0,57	31,403	6,86
	15	0,581	31,983	6,802
	20	0,592	32,563	6,744
Than biến tính	5	0,605	33,249	6,675
	10	0,6	32,985	6,702

	15	0,554	30,559	6,944
	20	0,56	30,875	6,913
Than ôxi hóa	5	0,57	31,403	6,86
	10	0,562	30,981	6,902
	15	0,553	30,506	6,949
	20	0,553	30,506	6,949
Mẫu siêu âm 1h	5	0,58	31,930	6,807
	10	0,566	31,192	6,881
	15	0,56	30,875	6,913
	20	0,56	30,875	6,913
Mẫu siêu âm 2h	5	0,601	33,038	6,696
	10	0,563	31,033	6,897
	15	0,52	28,765	7,124
	20	0,534	29,504	7,05
Mẫu siêu âm 3h	5	0,59	32,458	6,754
	10	0,57	31,403	6,86
	15	0,51	28,238	7,176
	20	0,505	27,974	7,203
Mẫu siêu âm 4h	5	0,61	33,513	6,649
	10	0,574	31,614	6,839
	15	0,57	31,403	6,86
	20	0,58	31,93	6,807

Từ bảng 3.3, lập ra đồ thị biểu diễn tải trọng hấp phụ Sắt lớn nhất của mỗi mẫu than trong trạng thái tĩnh:



Hình 3.3: Tải trọng hấp phụ Sắt lớn nhất trong trạng thái tĩnh.

Từ bảng số liệu 3.3 và biểu đồ 3.3 cho thấy các mẫu than đều có khả năng hấp phụ Fe^{3+} trong trạng thái tĩnh và để tải trọng hấp phụ lớn nhất thì cần thời gian lắc mẫu thường là 15 phút và tiếp tục lắc mẫu thì tải trọng hấp phụ có khả năng giảm dần. Tải trọng hấp phụ được tính trong bảng 3.3 cho thấy tải trọng hấp phụ của mỗi mẫu than đều phụ thuộc vào nồng độ sau hấp phụ của dung dịch. Đối với các mẫu than hấp phụ Fe^{3+} trong trạng thái tĩnh thì tải trọng hấp phụ dao động trong khoảng 6,6 – 7,2 mg/g. Theo biểu đồ, mẫu siêu âm 3h có khả năng hấp phụ Fe^{3+} trong trạng thái tĩnh tốt nhất. Mẫu than này có khả năng hấp phụ vật lý tốt nhất do có diện tích bề mặt lớn nhất, có thể nói than hoạt tính hấp phụ Fe^{3+} bằng khả năng hấp phụ vật lý.

3.2.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của tải trọng hấp phụ đến khả năng hấp phụ Mangan

Với mỗi mẫu than, chuẩn bị 4 bình tam giác 100ml. Cân vào mỗi bình 0,5g than. Thêm vào mỗi bình 50ml dung dịch Mangan chuẩn. Tiến hành lắc mỗi bình trong khoảng thời gian khác nhau: 5, 10, 15, 20phút. Sau mỗi khoảng thời

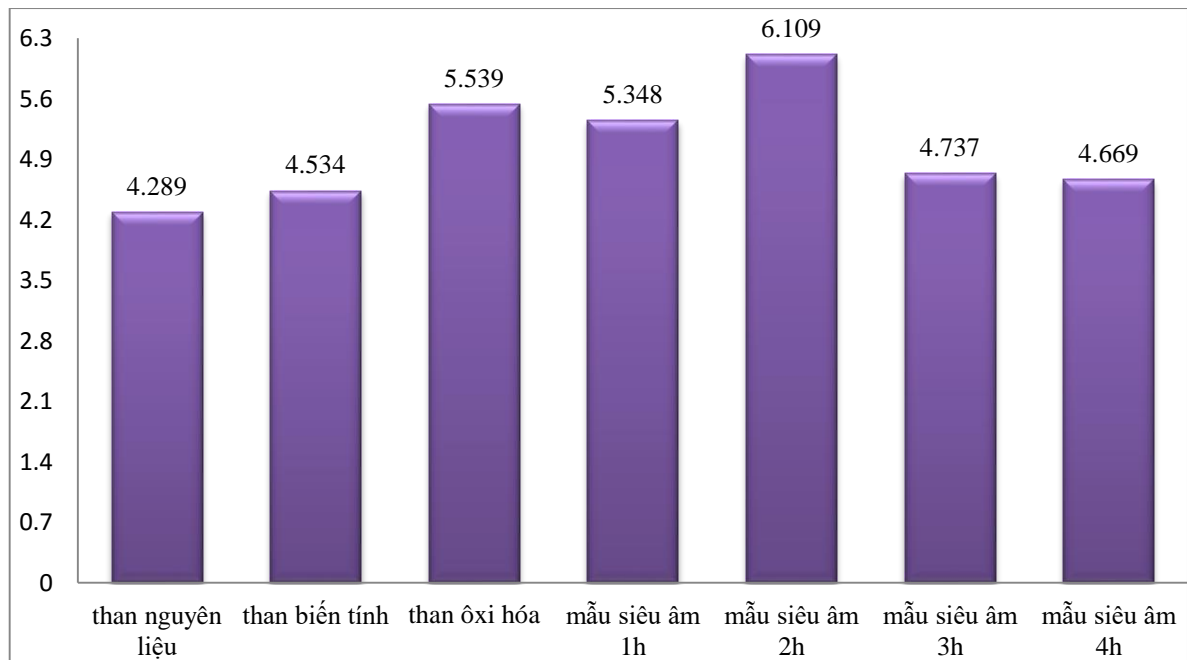
gian lấy từng mẫu ra lọc trong máy lọc hút chân không. Nước thu được sau lọc tiến hành thực hiện các bước phân tích. Theo phương trình đường chuẩn Mangan để xác định nồng độ Mangan sau hấp phụ, công thức (2 – 3) tính tải trọng hấp phụ. Kết quả thu được:

Bảng 3.4: Kết quả sau quá trình hấp phụ Mangan của các mẫu than trong trạng thái tĩnh

Chất hấp phụ	Thời gian lắc mẫu (phút)	Abs	C_{Mn} sau hấp phụ (mg/l)	Tải trọng hấp phụ q(mg/g)
Than nguyên liệu	5	0,44	61,456	3,854
	10	0,408	57,11	4,289
	15	0,426	59,555	4,045
	20	0,45	62,814	3,719
Than biến tính	5	0,43	60,098	3,99
	10	0,4	56,023	4,398
	15	0,4	56,023	4,398
	20	0,39	54,665	4,534
Than ôxi hóa	5	0,33	46,516	5,348
	10	0,32	45,158	5,484
	15	0,316	44,615	5,539
	20	0,324	45,701	5,43
Mẫu siêu âm 1h	5	0,36	50,591	4,941
	10	0,359	50,455	4,955
	15	0,33	46,516	5,348
	20	0,34	47,875	5,213

Mẫu siêu âm 2h	5	0,313	44,208	5,579
	10	0,28	39,726	6,027
	15	0,28	39,726	6,027
	20	0,274	38,911	6,109
Mẫu siêu âm 3h	5	0,423	59,147	4,085
	10	0,394	55,208	4,479
	15	0,375	52,628	4,737
	20	0,375	52,628	4,737
Mẫu siêu âm 4h	5	0,412	57,653	4,235
	10	0,392	54,937	4,506
	15	0,38	53,307	4,669
	20	0,401	56,159	4,384

Từ bảng 3.4, ta có đồ thị biểu diễn tải trọng hấp phụ Mangan lớn nhất của mỗi mẫu than trong trạng thái tĩnh:



Hình 3.4: Tải trọng hấp phụ Mangan lớn nhất của mỗi mẫu than ở trạng thái tĩnh

Từ bảng số liệu 3.4 và biểu đồ 3.4 cho thấy các mẫu than đều có khả năng hấp phụ Mn^{2+} trong trạng thái tĩnh và để tải trọng hấp phụ lớn nhất thì cần thời gian lắc mẫu thường là 10-15 phút và tiếp tục lắc mẫu thì tải trọng quá trình hấp phụ có khả năng giảm dần. Tải trọng hấp phụ được tính trong bảng 3.4 cho thấy tải trọng hấp phụ của mỗi mẫu than đều phụ thuộc vào nồng độ sau hấp phụ của dung dịch. Đối với các mẫu than hấp phụ Mn^{2+} trong trạng thái tĩnh thì tải trọng hấp phụ trong khoảng 3,7–6,1 mg/g. Theo biểu đồ mẫu siêu âm 2h là mẫu có khả năng hấp phụ Mn^{2+} trong trạng thái tĩnh tốt nhất. Mẫu than này có khả năng hấp phụ hóa học tốt nhất do có tổng số tâm axit lớn nhất nên có thể nói than hoạt tính hấp phụ Mn^{2+} có bản chất hoặc phụ thuộc nhiều hơn vào hấp phụ hóa học.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ của than trong trạng thái động

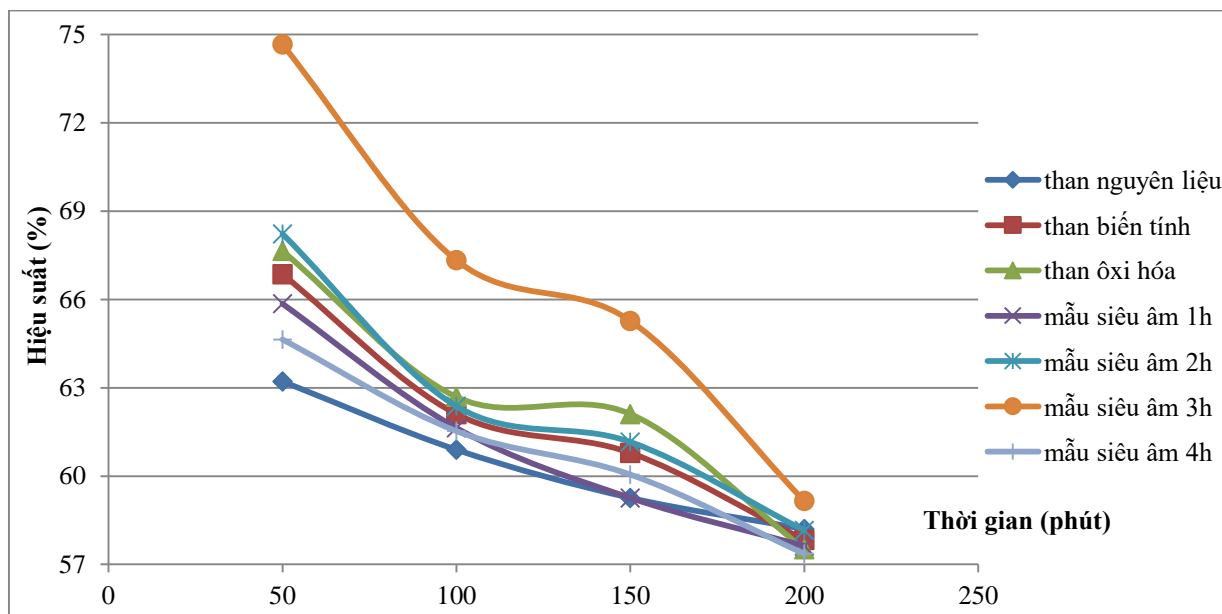
3.2.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Sắt

Chuẩn bị mỗi mẫu than 1 ống xi – lanh 10ml và 4 bình tam giác 100ml. Lót 1 lớp bông dưới đáy, cân vào mỗi ống 0,5g than, tiếp tục lót lớp bông phía trên lớp than. Rót từ từ dung dịch Sắt chuẩn cho dung dịch chảy qua. Sau khi bông và than đã ướt, bỏ qua nước lọc đầu chừng 5ml, bắt đầu thu dung dịch sau lọc. Tốc độ chảy sau lọc trung bình là 0,6 ml/phút. Chia làm 4 phân đoạn lọc, mỗi giai đoạn thu được 30ml, thời gian trung bình của mỗi phân đoạn là 50phút. Mỗi bình tam giác đựng 1 phân đoạn. Nước thu được sau mỗi phân đoạn lọc cột lọc tiến hành thực hiện các bước phân tích. Sau đó theo phương trình đường chuẩn Sắt để xác định nồng độ Sắt sau hấp phụ, công thức (2 – 1) tính hiệu suất hấp phụ. Kết quả hấp phụ của than đối với Sắt thu được trong bảng:

Bảng 3.5: Kết quả sau quá trình hấp phụ Sắt của các mẫu than trong trạng thái động

Chất hấp phụ	Thời gian (phút)	Abs	C _{Fe} sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất H(%)
Than nguyên liệu	50	0,672	36,783	63,217
	100	0,716	39,104	60,896
	150	0,747	40,74	59,26
	200	0,767	41,795	58,205
Than biến tính	50	0,603	33,143	66,857
	100	0,693	37,891	62,109
	150	0,718	39,21	60,79
	200	0,774	42,164	57,836
Than ôxi hóa	50	0,588	32,352	67,648
	100	0,682	37,311	62,689
	150	0,693	37,891	62,109
	200	0,78	42,48	57,52
Mẫu siêu âm 1h	50	0,622	34,146	65,854
	100	0,702	38,366	61,634
	150	0,747	40,74	59,26
	200	0,778	42,375	57,625
Mẫu siêu âm 2h	50	0,577	31,772	68,228
	100	0,688	37,627	62,373
	150	0,711	38,841	61,159
	200	0,768	41,847	58,153
Mẫu siêu âm 3h	50	0,455	25,336	74,664
	100	0,594	32,669	67,331
	150	0,633	34,726	65,274
	200	0,749	40,845	59,155
Mẫu siêu âm 4h	50	0,645	35,359	64,641
	100	0,704	38,471	61,529
	150	0,732	39,948	60,052
	200	0,783	42,639	57,361

Từ bảng 3.5, lập ra đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc theo thời gian của mỗi phân đoạn ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Sắt của mỗi mẫu than trong trạng thái động:



Hình 3.5: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Fe³⁺ trong trạng thái động

Từ bảng số liệu 3.5 và biểu đồ 3.5 cho thấy các mẫu than đều có khả năng hấp phụ Fe³⁺ trong trạng thái động và khả năng hấp phụ tốt nhất là ngay từ 50 phút kể từ lúc bắt đầu hấp phụ và nếu tiếp tục lọc thì hiệu suất quá trình hấp phụ giảm dần. Theo biểu đồ mẫu siêu âm 3h là mẫu có khả năng hấp phụ Fe³⁺ trong trạng thái động tốt nhất. Tương tự trường hợp hấp phụ Fe³⁺ ở trạng thái tĩnh thì ở trạng thái động than hoạt tính hấp phụ Fe³⁺ có bản chất hoặc phụ thuộc nhiều hơn vào hấp phụ vật lý do hiệu suất hấp phụ Fe³⁺ càng cao khi than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng càng lớn.

3.2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mangan

Chuẩn bị mỗi mẫu than 1 ống xi – lanh 10ml và 4 bình tam giác 100ml. Lót 1 lớp bông dưới đáy, cân vào mỗi ống 0,5g than, tiếp tục lót lớp bông phía trên lớp than. Rót từ từ dung dịch Mangan chuẩn cho dung dịch chảy qua. Sau khi bông và than đã ướt, bỏ qua nước lọc đầu chừng 5ml, bắt đầu thu dung dịch sau

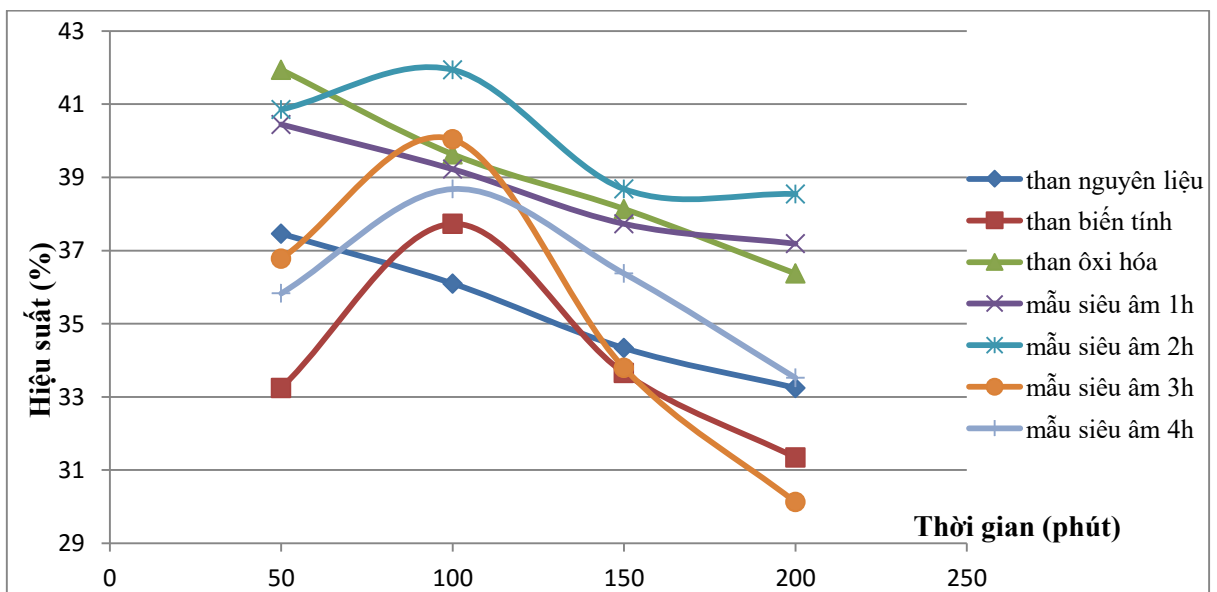
lọc. Tốc độ chảy sau lọc trung bình là 0,6 ml/phút. Chia làm 4 phân đoạn, mỗi giai đoạn thu được 30ml, thời gian trung bình của mỗi phân đoạn là 50phút. Mỗi bình tam giác đựng 1 phân đoạn. Nước thu được sau mỗi phân đoạn lọc tiến hành thực hiện các bước phân tích. Theo phương trình đường chuẩn Mangan để xác định nồng độ Mangan sau hấp phụ, công thức (2 – 1) tính hiệu suất hấp phụ. Kết quả hấp phụ của than đối với Mangan thu được trong bảng:

Bảng 3.6: Kết quả sau quá trình hấp phụ Mangan của các mẫu than trong trạng thái động

Chất hấp phụ	Phân đoạn	Abs	C _{Mn} sau hấp phụ (mg/l)	Hiệu suất H(%)
Than nguyên liệu	50	0,448	62,542	37,458
	100	0,458	63,901	36,099
	150	0,471	65,666	34,334
	200	0,479	66,753	33,247
Than biến tính	50	0,479	66,753	33,247
	100	0,446	62,271	37,729
	150	0,476	66,345	33,655
	200	0,493	68,654	31,346
Than ôxi hóa	50	0,415	58,061	41,939
	100	0,432	60,369	39,631
	150	0,443	61,863	38,137
	200	0,456	63,629	36,371
Mẫu siêu âm 1h	50	0,426	59,555	40,445
	100	0,435	60,777	39,223
	150	0,446	62,271	37,729

	200	0,45	62,814	37,186
Mẫu siêu âm 2h	50	0,423	59,147	40,853
	100	0,415	58,061	41,939
	150	0,439	61,32	38,68
	200	0,44	61,456	38,544
Mẫu siêu âm 3h	50	0,453	63,222	36,778
	100	0,429	59,962	40,038
	150	0,475	66,209	33,791
	200	0,502	69,876	30,124
Mẫu siêu âm 4h	50	0,46	64,172	35,828
	100	0,439	61,32	38,68
	150	0,456	63,629	36,371
	200	0,477	66,481	33,519

Từ bảng 3.6, ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc theo thời gian ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Mangan của mỗi mẫu than trong trạng thái động:



Hình 3.6: Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Mn²⁺ trong trạng thái động

Từ bảng số liệu 3.6 và biểu đồ 3.6 cho thấy các mẫu than đều có khả năng hấp phụ Mn^{2+} trong trạng thái động và tùy vào mẫu than khả năng hấp phụ tốt nhất thường là 100 phút từ lúc bắt đầu hấp phụ, có số ít mẫu thì khả năng hấp phụ tốt ngay từ 50 phút từ lúc bắt đầu hấp phụ và nếu tiếp tục lọc thì hiệu suất quá trình hấp phụ giảm dần. Theo biểu đồ mẫu siêu âm 2h là mẫu có khả năng hấp phụ Mn^{2+} trong trạng thái động tốt nhất. Tương tự trường hợp hấp phụ Mn^{2+} ở trạng thái tĩnh thì ở trạng thái động than hoạt tính hấp phụ Mn^{2+} có thể có bản chất hoặc phụ thuộc nhiều hơn vào hấp phụ hóa học do hiệu suất hấp phụ Mn^{2+} càng cao khi than hoạt tính có tổng số tâm axit trên bề mặt than càng nhiều.

KẾT LUẬN

Qua quá trình thực hiện khóa luận tốt nghiệp đề tài “*Nghiên cứu ảnh hưởng của sóng siêu âm đến quá trình biến tính than hoạt tính bằng axit sulfuric*”, kết quả em thu được:

1. Đã biến tính được vật liệu hấp phụ từ nguyên liệu đầu vào là than hoạt tính bằng cách xử lý hóa học: ngâm H_2SO_4 1M trong 16h và ngâm NaOH 0,1M trong 24h.
2. Đã tạo ra các mẫu than ôxi hóa qua quá trình xử lý than hoạt tính trong các điều kiện khác nhau như ngâm axit H_2SO_4 1M trong 24h và ngâm axit H_2SO_4 1M trong môi trường sóng siêu âm với thời gian khác nhau.
3. Quá trình ôxi hóa than hoạt tính bằng axit trong môi trường siêu âm làm tăng diện tích bề mặt riêng của than lớn nhất khi thời gian siêu âm lên đến 3h và làm tăng tổng số tâm axit trên bề mặt than nhiều nhất khi thời gian siêu âm đến 2h.
4. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của các mẫu than với ion Fe^{3+} và ion Mn^{2+} trong trạng thái động và trạng thái tĩnh cho thấy tất cả các mẫu than đều có khả năng hấp phụ các ion kim loại này trong dung dịch. Dù là hấp phụ ion Fe^{3+} hay ion Mn^{2+} thì khả năng hấp phụ các ion kim loại trong trạng thái tĩnh vẫn tốt hơn trong trạng thái động.
5. Trong trạng thái tĩnh thời gian tối ưu để khả năng hấp phụ các ion kim loại tốt nhất là 10 – 15 phút. Trong trạng thái động, thời gian để hấp phụ ion Fe^{3+} tốt nhất là 50 phút kể từ lúc bắt đầu hấp phụ và thời gian để hấp phụ ion Mn^{2+} tốt nhất là 50 – 100 phút từ lúc bắt đầu hấp phụ.
6. Dù ở trạng thái động hay tĩnh thì hấp phụ ion Fe^{3+} có thể phụ thuộc nhiều vào hấp phụ vật lý do diện tích bề mặt riêng của than càng lớn thì khả năng hấp phụ Fe^{3+} càng cao và hấp phụ ion Mn^{2+} có thể phụ thuộc nhiều vào hấp phụ hóa học vì tổng số tâm axit trên bề mặt than càng nhiều thì khả năng hấp phụ Mn^{2+} càng tốt. Kết quả này bước đầu đánh giá được một phần bản chất hấp phụ của các kim loại nặng khác nhau trên than hoạt tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] <http://doc.edu.vn/tai-lieu/do-an-o-nhiem-kim-loai-nang-9193/>
- [2] Phạm Văn Hiệp (2008), Nghiên cứu sự tích lũy kim loại nặng cadmium (Cd) và chì (Pb) trong loài *Corbicula* sp. ở các vùng cửa sông tại thành phố Đà Nẵng, Khóa luận tốt nghiệp, Trường ĐH Sư phạm – ĐH Đà Nẵng.
- [3] Lê Huy Bá (2006), Độc học môi trường, NXB ĐH quốc gia TP.HCM.
- [4] Nguyễn Văn Khánh, Phạm Văn Hiệp (2009), Nghiên cứu sự tích lũy kim loại nặng Cadmium (Cd) và Chì (Pb) của loài Hến (*Corbicula* sp.) vùng cửa sông thành phố Đà Nẵng, Tạp chí Khoa học và công nghệ, ĐH Đà Nẵng.
- [5] <http://text.xemtailieu.com/tai-lieu/kim-loai-nang-trong-nuoc-118332.html>
- [6] Trương Thế Hoàng (2012), Tìm hiểu khả năng hấp phụ sắt của vật liệu hấp phụ chế tạo từ rơm, Khóa luận tốt nghiệp, Trường ĐH Dân lập Hải Phòng.
- [7] Trịnh Thị Thanh (2001), Độc học, môi trường và sức khỏe con người, NXB ĐH quốc gia Hà Nội.
- [8] Nguyễn Đăng Đức(2008), Hóa học phân tích, ĐH Thái Nguyên.
- [9] Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2002), Giáo trình công nghệ xử lý nước thải, NXB Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội.
- [10] <http://thanhoattinhtad.com/NewsCat/Than-hoat-tinh/Than-hoat-tinh-la-gi-thanh-phan-va-cong-dung-cua-than-hoat-tinh/43/175.html>
- [11] Trịnh Xuân Đại (2010), Nghiên cứu biến tính than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ xử lý amoni và kim loại nặng, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên.
- [12] Bansal R.C., Goyal M.(2005), Activated Carbon Adsorption, Taylor & Francis Group, USB.

[13] <https://en.wikipedia.org/wiki/Ultrasound>

[14] <http://bachkhoatrithuc.vn/encyclopedia/208-26-633361770972601250/Vat-ly/Song-sieu-am-la-gi.htm>

[15] Kumar Atul, Awatar Maurya Ram(2008), Efficient Synthesis of Hantzsch Esters and Polyhydroquinoline Derivatives in Aqueous Micelles.

[16] Henglein, A., & Gutierrez, M. (1993). Sonochemistry and sonoluminescence: Effects of external pressure. J. Phys. Chem.

[17] Azar, Lawrence (2009, February). Cavitation in ultrasonic cleaning and cell disruption. Controlled Environments, Retrieved from “<http://www.absotecthailand.com/Cavitation.pdf>”