

NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT HẤP PHỤ NITROGLYXERIN TỪ PHA LỎNG BẰNG MỘT SỐ LOẠI THAN HOẠT TÍNH

Đến Tòa soạn 27-2-2007

ĐỖ NGỌC KHUÊ, TÔ VĂN THIỆP, NGUYỄN VĂN HOÀNG, ĐỖ BÌNH MINH

Trung tâm Khoa học kỹ thuật và Công nghệ quân sự

SUMMARY

The studied results showed that the adsorption of nitro glycerine (NG) by activated carbon from liquid phase do not perfectly accord to Langmuir and Freundlich theories. However, in the given space of concentration of NG can use Freundlich theory to explain adsorptive phenonmenons. The maximum capacity of the activated carbons (a_{∞}) is about 140 - 270 mgr NG/gr

I - MỞ ĐẦU

Để đánh giá khả năng hấp phụ của một hệ hấp phụ, đặc biệt là hấp phụ trong môi trường nước, người ta thường áp dụng phương trình đẳng nhiệt Freundlich, với giả thiết nhiệt hấp phụ vì phân không thay đổi khi độ che phủ (dung lượng hấp phụ) thay đổi và khoảng nồng độ chất bị hấp phụ nhỏ hoặc Langmuir, với giả thiết bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng [1; 2], do các phương trình này có ý nghĩa vật lý cao và liên quan trực tiếp đến các thông số cấu trúc xốp của chất hấp phụ. Tuy nhiên, trong thực tế, bề mặt chất hấp phụ thường không đồng nhất tuyệt đối về mặt năng lượng và đối với một số hệ hấp phụ sự tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ có sự thay đổi lớn trong quá trình hấp phụ, đặc biệt trong khoảng nồng độ rộng của chất bị hấp phụ. Do đó, để xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, trước hết cần phải xác định các thông số của hàm đặc trưng và xác định quy luật hấp phụ.

Khả năng hấp phụ nitro glycerin (NG) từ môi trường nước bằng than hoạt tính đã được một số tác giả đề cập đến trong tài liệu [3]. Tuy nhiên, trong công trình này các vấn đề liên quan

đến đặc điểm quá trình hấp phụ NG của các loại than hoạt tính khác nhau chưa được xem xét. Để góp phần xác định cơ sở khoa học cho giải pháp công nghệ sử dụng than hoạt tính để tách NG từ nước thải công nghiệp hoá nổ cần phải nghiên cứu làm rõ các đặc trưng đẳng nhiệt hấp phụ của các hệ than hoạt tính- NG trong môi trường nước. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về đặc điểm đường đẳng nhiệt hấp phụ NG từ pha lỏng bằng than hoạt tính, dựa trên cơ sở lý thuyết Toth [1].

II - THỰC NGHIỆM

1. Thiết bị và hóa chất

a) Thiết bị

- Thiết bị sắc ký lỏng cao áp (HPLC) Model HP 1100, sử dụng detector Diode Array do hãng Aligent (Mỹ) sản xuất, dùng để xác định nồng độ NG trong dung dịch.

- Cân phân tích điện tử Mettler hãng Toledo (Thụy sỹ), độ nhạy 10^{-4} gam.

b) Hoá chất

- Dung dịch NG trong dung môi nước, nồng

độ 196,4 mg/l

- Dung môi dùng cho phân tích HPLC: axetonitril

- Các loại than hoạt tính:

+ Than hoạt tính AG (Liên Bang Nga);

+ Than hoạt tính gáo dừa GD (sản xuất tại nhà máy than hoạt tính Trà Bắc);

+ Than tẩy màu- TM (Công ty Trường Phát, Bắc Giang);

+ Than hoạt tính AC (Việt Nam);

+ Than hoạt tính TQ (sản xuất tại nhà máy hoá chất Quảng Đông-Trung Quốc).

2. Phương pháp nghiên cứu

a) Phương pháp chuẩn bị mẫu

Lấy 50 ml dung dịch NG có nồng độ xác định vào bình nón có dung tích 100 ml. Cân 100 mg than hoạt tính cho vào bình và lắc đều, sau đó để ở trạng thái tĩnh. Dùng đồng hồ bấm giây để tính thời gian hấp phụ.

Sau thời gian 60 phút sử dụng giấy lọc, lọc lấy phần dung dịch để phân tích.

b) Phương pháp xác định nồng độ NG

Nồng độ NG trong dung dịch được xác định bằng phương pháp HPLC, ở điều kiện:

+ Tín hiệu đo 215 nm

+ Tỷ lệ pha động (tính theo thể tích): axetonitril/nước = 35/65

+ Thể tích bơm mẫu: 0,5 ml

+ Thời gian lưu, ứng với pic của NG: $t_r = 4,45$ phút.

+ Nồng độ NG xác định theo biểu thức (1):

$$C = \frac{A + 8,978}{59,537} \text{ (mg/l)} \quad (1)$$

Trong đó: C là nồng độ NG (mg/l); A là diện tích pic tại $t_r = 4,45$ phút

- Xác định hiệu suất hấp phụ của than hoạt tính đối với NG, theo biểu thức (2):

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

Trong đó: H là hiệu suất hấp phụ (%); C_0 là nồng độ NG trong dung dịch trước hấp phụ (mg/l); C_1 là nồng độ NG trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l).

- Dung lượng hấp phụ của than hoạt tính đối với NG, xác định theo biểu thức (3):

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

Trong đó: a là dung lượng hấp phụ (mg/g); C_0 là nồng độ NG trong dung dịch trước hấp phụ (mg/l); C_1 là nồng độ NG trong dung dịch sau hấp phụ (mg/l); V là thể tích dung dịch NG (ml); m là khối lượng than (mg).

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với NG

Kết quả nghiên cứu xác định dung lượng hấp phụ của 5 loại than hoạt tính: TQ; TM; GD; AC và AG đối với NG ở điều kiện: nhiệt độ 20°C; pH = 7,0; được trình bày ở bảng 1.

Từ kết quả ở bảng 1 nhận thấy, trong khoảng nồng độ NG trước hấp phụ nhỏ hơn 200 mg/l, dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với NG xếp theo thứ tự giảm dần: TQ $\approx$ TM > GD > AG > AC. Dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính là rất khác nhau. Hai loại than chuyên dụng để tẩy màu trong môi trường nước, đó là than TQ của Trung Quốc và than TM của Việt Nam, có dung lượng hấp phụ tương đương nhau và hấp phụ rất tốt NG trong môi trường nước. Trong khi đó, hai loại than AG (Nga) và AC (Việt Nam), dùng phổ biến để xử lý khí, hấp phụ NG kém và than hoạt tính GD có khả năng hấp phụ NG ở mức độ trung bình. Như vậy, có thể thấy các loại than hoạt tính dùng để xử lý khí hấp phụ NG trong môi trường nước bị hạn chế.

Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ của mỗi loại than hoạt tính phụ thuộc vào nồng độ NG ở các mức độ khác nhau. Do đó, để đánh giá khả năng hấp phụ của các hệ cần phải xác định thông qua dung lượng hấp phụ cực đại (a_∞), trên cơ sở phương trình đẳng nhiệt hấp phụ.

Bảng 1: Kết quả xác định dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính

Loại than	Nồng độ NG, mg/l		Dung lượng hấp phụ a, mg/g
	Trước hấp phụ	Sau hấp phụ	
TQ	196,4	29,49	83,455
	98,2	0,86	48,670
	49,1	0,01	24,500
TM	196,4	23,87	86,265
	98,2	3,60	47,300
	49,1	0,87	24,115
GD	196,4	39,22	78,590
	98,2	4,69	46,755
	49,1	1,09	24,005
AC	196,4	95,40	50,500
	98,2	40,99	28,605
	49,1	18,96	15,070
AG	196,4	84,30	56,050
	98,2	28,12	35,040
	49,1	11,02	18,950

2. Hàm đặc trưng mô tả sự biến đổi năng lượng của hệ hấp phụ vào độ che phủ (dung lượng hấp phụ)

Để xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của hệ than hoạt tính- NG, trước hết cần phải xác định các thông số của hàm đặc trưng, điều này có thể thực hiện dựa trên cơ sở lý thuyết của Toth [1].

Theo Toth, hàm đặc trưng của hệ hấp phụ có dạng:

$$\Psi_C = \frac{d \lg C}{d \lg a} - 1 = \alpha \cdot C^\beta \quad (4)$$

Trong đó: Ψ_C là hàm đặc trưng mô tả sự biến đổi năng lượng của hệ hấp phụ vào độ che phủ (dung lượng hấp phụ); a là dung lượng hấp phụ NG của than hoạt tính; C là nồng độ NG khi cân bằng; α , β là các hằng số.

Logarit 2 vế của (4), ta được:

$$\lg \Psi_C = \lg \alpha + \beta \lg C \quad (5)$$

Khi đó quan hệ giữa $\lg \Psi_C$ và $\lg C$ là tuyến

tính. Từ các kết quả thực nghiệm (bảng 1), theo phương pháp đồ thị đã xác định được các giá trị α và β của các hàm đặc trưng tương ứng với các hệ than hoạt tính - NG như sau (bảng 2).

Từ kết quả bảng 2 có thể rút ra nhận xét sau:

- Năng lượng hấp phụ của các hệ than hoạt tính-NG khảo sát, thông qua hàm đặc trưng Ψ_C , bị biến đổi khi độ che phủ bề mặt than hoạt tính thay đổi hay nồng độ NG thay đổi, do hệ số α của các hệ hấp phụ đều $\neq 0$. Bề mặt các loại than hoạt tính khảo sát không đồng nhất về mặt năng lượng vì các trị số β đều $\neq 1$.

- Trị số của β tăng dần theo thứ tự: $\beta_{TQ} < \beta_{GD} < \beta_{TM} < \beta_{AG} < \beta_{AC}$, do đó độ đồng nhất năng lượng các tâm hoạt động của bề mặt than hoạt tính đối với NG và sự suy giảm năng lượng hấp phụ, tức là tỷ lệ chiếm các tâm hoạt động khi tăng dung lượng hấp phụ cũng tăng dần theo thứ tự: $TQ < GD < TM < AG < AC$.

- Quá trình hấp phụ của các hệ than hoạt tính- NG nêu trên, không hoàn toàn tuân theo phương trình Freundlich và Langmuir, do giá trị

β của các hàm đặc trưng đều $\neq 0$ và 1 [1]. Tuy nhiên, do hệ số β của các hệ khảo sát có độ lớn gần với điều kiện của phương trình Freundlich ($\beta=0$). Do đó, trong khoảng nồng độ nhất định

có thể sử dụng phương trình đẳng nhiệt dạng Freundlich để giải thích các hiện tượng hấp phụ của hệ than hoạt tính- NG, trong môi trường nước.

Bảng 2: Các thông số hàm đặc trưng cho các hệ than hoạt tính-NG

Loại than	Thông số		Hàm đặc trưng Ψ_c
	α	β	
TQ	4,559	0,1270	$4,559 \cdot C^{0,1270}$
TM	1,558	0,2342	$1,558 \cdot C^{0,2342}$
GD	1,516	0,2312	$1,516 \cdot C^{0,2312}$
AG	0,487	0,3703	$0,487 \cdot C^{0,3703}$
AC	0,261	0,4052	$0,261 \cdot C^{0,4052}$

3. Thiết lập phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

Tích phân hai vế biểu thức (3-1), ta được phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Toth, có dạng:

$$a = a_{\infty} \left[\frac{\alpha \cdot C^{\beta}}{1 + \alpha \cdot C^{\beta}} \right]^{1/\beta} \quad (6)$$

$$\text{Đặt: } X = \left[\frac{\alpha \cdot C^{\beta}}{1 + \alpha \cdot C^{\beta}} \right]^{1/\beta} \quad (7)$$

Khi đó, quan hệ giữa dung lượng hấp phụ a và X là tuyến tính. Các số liệu thực nghiệm mô tả quan hệ giữa dung lượng hấp phụ NG và giá trị X của các loại than hoạt tính được trình bày trong bảng 3.

Bằng phương pháp đồ thị xác định được phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với NG như sau:

- Hệ than hoạt tính TQ- NG:

$$a = 232,3 \left[\frac{4,559 \times C^{0,1270}}{1 + 4,559 \times C^{0,1270}} \right]^{7,874} \quad (8)$$

- Hệ than hoạt tính TM- NG:

$$a = 268,4 \cdot \left[\frac{1,558 \times C^{0,2342}}{1 + 1,558 \times C^{0,2342}} \right]^{4,270} \quad (9)$$

- Hệ than hoạt tính GD-NG:

$$a = 233,5 \cdot \left[\frac{1,516 \times C^{0,2312}}{1 + 1,516 \times C^{0,2312}} \right]^{4,325} \quad (10)$$

- Hệ than hoạt tính AC-NG:

$$a = 159,7 \cdot \left[\frac{0,261 \times C^{0,4152}}{1 + 0,261 \times C^{0,4152}} \right]^{2,408} \quad (11)$$

- Hệ than hoạt tính AG-NG:

$$a = 137,8 \cdot \left[\frac{0,487 \times C^{0,3703}}{1 + 0,487 \times C^{0,3703}} \right]^{2,701} \quad (12)$$

Từ các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ (8), (9) có thể nhận thấy:

- Dung lượng hấp phụ cực đại a_{∞} của các hệ hấp phụ đều khá cao (khoảng 140- 270 mg/g) và giảm dần theo thứ tự: TM (268,4 mg/g) > GD (233,5 mg/g) $\approx$ TQ (232,3 mg/g) > AC (159,7 mg/g) > AG (137,8 mg/g).

- Để hấp phụ NG trong môi trường ở nồng độ nhỏ thì sử dụng than hoạt tính TQ là tối ưu, do hệ này có dung lượng hấp phụ vì hệ số α của hàm đặc trưng lớn.

IV - KẾT LUẬN

- Các loại than hoạt tính đều có khả năng hấp phụ NG từ môi trường nước. Tuy nhiên, các loại

than chuyên dụng dùng để tẩy màu trong môi trường nước (TQ và TM) có khả năng hấp phụ tốt nhất, dung lượng hấp phụ cực đại của các loại than hoạt tính này đối với NG nằm trong khoảng 230- 270 mg/g.

- Đã xây dựng được các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ đối với 5 hệ than hoạt tính (TQ, TM, GD, AC và AG)- NG, trong môi trường nước.

- Quá trình hấp phụ NG từ pha nước của các loại than hoạt tính không hoàn toàn tuân theo quy luật hấp phụ Langmuir và Freundlich. Tuy nhiên, trong khoảng nồng độ nhất định của NG, có thể sử dụng phương trình đẳng nhiệt dạng Freundlich để giải thích các hiện tượng hấp phụ của hệ than hoạt tính-NG trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Cát. Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải. Nxb Thống kê. Hà Nội (2002).
2. Lê Văn Cát. Cơ sở hoá học và kỹ thuật xử lý nước. Nxb. Thanh Niên. Hà Nội (1999).
3. Trần Văn Chung và cộng sự. Báo cáo đề tài cấp Bộ Quốc phòng. Cục KHCN-MT, 12-1998.
4. Lê Huy Du. Công nghiệp hoá chất, số 5-6 (66), Tr. 6 - 8, Hà Nội (1982).
5. V. V. Nalimov., N. A. Tsernova. Các phương pháp thống kê của qui hoạch các thực nghiệm cực trị. Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (1984).

Bảng 3: Mối quan hệ giữa dung lượng hấp phụ a và X

Loại than	Nồng độ cân bằng, mg/l	Giá trị X	Dung lượng hấp phụ a, mg/g
TQ	0,00	0,0000	0,000
	0,86	0,2042	48,670
	4,85	0,2726	63,692
	29,49	0,3598	83,455
TM	0,00	0,0000	0,000
	0,87	0,1139	24,115
	3,60	0,1820	47,300
	23,87	0,3208	86,265
GD	0,00	0,0000	0,000
	1,09	0,1157	24,005
	4,69	0,1938	46,755
	39,22	0,3411	78,590
AC	0,00	0,0000	0,000
	18,96	0,1465	15,070
	40,99	0,2183	28,605
	95,40	0,3109	50,500
AG	0,00	0,0000	0,000
	11,02	0,1916	18,950
	28,12	0,2827	35,040
	84,30	0,4052	56,050