

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

TRỊNH KHẮC SÁU

**NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG
ĐẾN QUY LUẬT VÀ HIỆU QUẢ HẤP PHỤ DIOXIN
CỦA MỘT SỐ LOẠI THAN HOẠT TÍNH**

Chuyên ngành: Hoá lý thuyết và Hoá lý

Mã số: 62 44 31 01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2010

Công trình được hoàn thành tại:

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

Người hướng dẫn khoa học:

1. GS.TSKH Đỗ Ngọc Khuê
2. TS Nguyễn Xuân Nét

Phản biện 1: GS.TSKH Trịnh Xuân Giản

Phản biện 2: PGS.TS Nguyễn Văn Phát

Phản biện 3: GS.TSKH Nguyễn Đức Hùng

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án tiến sĩ cấp Viện Khoa học và Công nghệ quân sự họp tại Viện Khoa học và Công nghệ quân sự vào hồi 8 giờ 30 ngày 29 tháng 9 năm 2010.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Viện Khoa học và Công nghệ quân sự,
2. Thư viện Quốc gia.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

1. Trịnh Khắc Sáu, Nguyễn Xuân Nét, Đỗ Ngọc Khuê, Đỗ Ngọc Lanh, Nghiêm Xuân Trường (2003), “Hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF của một số than hoạt tính sản xuất từ nguồn nguyên liệu trong nước”, *Tuyển tập các session Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ IV*, Tập I, tr. 131-134, Hội Hóa học Việt Nam, Hà Nội 10/2003.
2. Trịnh Khắc Sáu, Nghiêm Xuân Trường, Nguyễn Xuân Nét, Lê Bảo Hưng, Đỗ Tuyết Nhung (2003), “Đảm bảo chất lượng, kiểm soát chất lượng trong phương pháp phân tích PCDD/PCDF”, *Tuyển tập các session Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ IV*, Tập II, tr. 88-91, Hội Hóa học Việt Nam, Hà Nội 10/2003.
3. Trịnh Khắc Sáu, Nghiêm Xuân Trường, Nguyễn Xuân Nét, Đỗ Ngọc Khuê (2006), “Nghiên cứu hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF của than hoạt tính AX21, ứng dụng trong phân tích mẫu môi trường và sinh học”, *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T.11, Số 3B, tr. 25-29.
4. Trịnh Khắc Sáu, Nghiêm Xuân Trường, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Thanh Tuấn, Nguyễn Thị Thu (2006), “The adsorption efficiency of PCDDs/PCDFs from aqueous solution on activated carbons”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 68, pp. 2341-2342.
5. Sáu TK, Trường NX, Hưng LB, Khuê DN, Nét NX, Sơn LK, Tuấn NT, Dũng NT (2008), “The characteristics of dioxin pollution in hotspot area and the adsorption isotherms on the activated carbons”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 70, pp. 554-557.
6. Sáu TK., Trường N.X, Hưng L.B, Khuê D.N, Hiền L.M (2009), “The effect of PCDDs/PCDFs adsorption from solution on activated carbons-Adsorption isotherms research”, *Organohalogen Compounds*, Vol. 71, pp. 68-73.
7. Trịnh Khắc Sáu, Nghiêm Xuân Trường, Lê Bảo Hưng, Nguyễn Thanh Tuấn, Nguyễn Thị Lý, Đỗ Ngọc Khuê (2009), “Khảo sát động học hấp phụ, đánh giá khả năng loại bỏ PCDDs/PCDFs trong dung dịch bằng than hoạt tính”, *Tạp chí Hóa học*, T.47(4A), tr. 728-732.

MỞ ĐẦU

Tính cấp thiết của đề tài:

Ô nhiễm dioxin là vấn đề mang tính toàn cầu. Có nhiều nguồn phát thải, gây ô nhiễm dioxin. Ở nước ta, nguồn gây ô nhiễm dioxin nghiêm trọng nhất là do chất độc hoá học của Mỹ sử dụng trong chiến tranh. Với gần 80 triệu lít các chất diệt cỏ phun rải ở miền Nam đã để lại một lượng rất lớn dioxin (600-650 kg), gây nhiều tác hại nguy hiểm và hậu quả lâu dài cho con người, môi trường. Mức độ ô nhiễm dioxin trong đất, trầm tích, động vật, thực vật... ở những nơi lưu chứa chất độc trước đây (còn gọi là “điểm nóng”) trong các sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng, Phù Cát... và vùng phụ cận còn rất cao, vượt tiêu chuẩn cho phép tối đa của quốc tế và ngưỡng tủy độc của Việt Nam (1000 pg/g trong đất, 150 pg/g trong trầm tích) hàng chục, thậm chí đến hàng trăm lần. Lan tỏa dioxin ra môi trường xung quanh chủ yếu là do sự rửa trôi theo dòng nước của các chất độc hóa học, chất mang dioxin như đất, mùn và các chất hữu cơ khác.

Đã có nghiên cứu ứng dụng than hoạt tính của Việt Nam (than gáo dừa-antraxit...) làm vật liệu hấp phụ để hạn chế lan tỏa dioxin trong nước. Tuy nhiên, vẫn còn thiếu những nghiên cứu sâu, có tính hệ thống về đánh giá khả năng và hiệu quả hấp phụ dioxin của các loại than, đặc biệt là than dùng cho mục đích phân tích thì chưa có công trình nào công bố. Vì vậy, đề tài **“Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quy luật và hiệu quả hấp phụ dioxin của một số loại than hoạt tính”** nhằm lựa chọn được than của Việt Nam có khả năng hấp phụ tốt dioxin (PCDD/PCDF), vừa làm vật liệu xử lý nước, chống lan tỏa dioxin ở các điểm nóng, vừa có thể ứng dụng được trong phân tích nhằm thay thế cho các than nhập ngoại đắt tiền là nhu cầu cấp thiết trong thực tiễn.

Mục đích, nội dung nghiên cứu của luận án:

Nghiên cứu làm sáng tỏ quy luật và hiệu quả hấp phụ dioxin của một số loại than hoạt tính nhằm góp phần hoàn thiện công nghệ xử lý ô nhiễm và quy trình phân tích dioxin. Nội dung nghiên cứu của luận án tập trung vào một số vấn đề sau:

- Nghiên cứu để lựa chọn một số than hoạt tính của Việt Nam và của nước ngoài có thể đáp ứng được yêu cầu làm vật liệu hấp phụ ứng dụng trong phân tích và xử lý chất độc dioxin.

- Xác định một số tính chất đặc trưng của than, mối liên quan giữa các thông số cấu trúc, nguồn nguyên liệu sản xuất than... với khả năng hấp phụ dioxin.

- Khảo sát cân bằng hấp phụ, động học của quá trình hấp phụ. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng, tốc độ và hiệu quả hấp phụ dioxin của than đã chọn.

- Nghiên cứu quá trình hấp phụ dioxin trên các cột than H2, AX21 và ứng dụng trong phân tích mẫu.

Ý nghĩa thực tiễn, ý nghĩa khoa học:

- Ý nghĩa thực tiễn:

Nghiên cứu để lựa chọn được than hoạt tính của Việt Nam (than gỗ bạch đàn H2) dùng trong xử lý nước nhiễm dioxin và phân tích dioxin thay cho các than nhập ngoại. Góp phần hoàn thiện công nghệ xử lý ô nhiễm, chống lan tỏa dioxin cho các sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng, Phù Cát. Đã ứng dụng than AX21, bước đầu sử dụng than H2 trong phân tích dioxin, kết quả tham gia liên kết chuẩn với khoảng 200 phòng thí nghiệm quốc tế được đánh giá đạt loại tốt.

- Ý nghĩa khoa học:

Nghiên cứu sâu, có tính hệ thống về khả năng hấp phụ, đánh giá hiệu quả hấp phụ dioxin của một số than hoạt tính do Việt Nam và nước ngoài sản xuất. Làm rõ cơ sở khoa học để lựa chọn được than hoạt tính có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước và phân tích mẫu.

Những đóng góp mới của luận án:

Đã nghiên cứu một cách hệ thống đặc điểm quá trình hấp phụ các chất đồng loại của dioxin trong dung dịch trên 15 mẫu than hoạt tính, trong đó có 11 mẫu than của Việt Nam và 4 mẫu than của nước ngoài. Trên cơ sở so sánh các thông số kỹ thuật với hiệu quả hấp phụ đã đề xuất tiêu chuẩn kỹ thuật của than hoạt tính ứng dụng trong lĩnh vực phân tích dioxin và xử lý nước nhiễm dioxin.

Tìm thấy mối tương quan giữa kích thước mao quản của than hoạt tính với kích thước phân tử dioxin. Khẳng định tổng thể tích mao quản trung bình và mao quản lớn có ảnh hưởng quyết định đến khả năng hấp phụ dioxin trong dung dịch; giai đoạn khuếch tán trong mao quản quyết định tốc độ hấp phụ dioxin.

Đã khảo sát sự hấp phụ các chất đồng loại của dioxin trong dung dịch trên than hoạt tính H2, BAU-A, AX21 theo các phương trình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir, tính toán được các thông số hấp phụ K_F , n , K_L , a_m của các than hoạt tính và nhận thấy phương trình Freundlich phù hợp hơn để xử lý các số liệu thực nghiệm.

Đã chứng minh than gỗ H2 của Việt Nam có quy luật hấp phụ dioxin giống than nhập ngoại AX21, BAU-A; ứng dụng phù hợp cho việc xử lý nước nhiễm dioxin, phân tích dioxin trong các mẫu môi trường và mẫu sinh học.

Đã tìm được điều kiện tối ưu để ứng dụng than gỗ H2 trong phân tích mẫu. Phân tích mẫu thực có ứng dụng than H2 được Trung tâm nghiên cứu liên kết chuẩn quốc tế INTERCAL (Thụy Điển) và Chương trình Môi trường Liên hiệp quốc đánh giá đạt loại tốt. Kết quả góp phần xây dựng Tiêu chuẩn quân sự 45 TQSB01: 2007.

Cấu trúc của luận án:

Luận án gồm phần mở đầu, 3 chương và phần kết luận được thể hiện trong 137 trang, 30 bảng biểu, 58 hình vẽ, đồ thị, 158 tài liệu tham khảo, 20 phụ lục.

Chương 1: Tổng quan về đặc điểm quá trình hấp phụ các chất hữu cơ trên than hoạt tính và khả năng ứng dụng than trong phân tích, xử lý chất độc dioxin.

Chương 2: Thực nghiệm.

Chương 3: Kết quả và bàn luận.

NỘI DUNG LUẬN ÁN

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Đặc điểm quá trình hấp phụ các chất hữu cơ trên than hoạt tính

Nêu những khái niệm cơ bản về hấp phụ, cân bằng hấp phụ, các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ (Henry, Freundlich, Langmuir, Brunauer - Emmett - Teller, Dubinin...), động học quá trình hấp phụ.

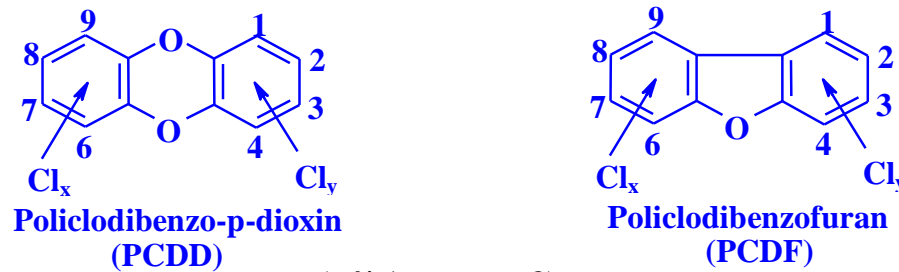
Nêu những tính chất đặc trưng của than hoạt tính, bản chất hoá học bề mặt của than, sự hấp phụ vật lý trên than hoạt tính. Đặc điểm chung của hấp phụ trong môi trường nước, đặc tính của chất hữu cơ, những đặc trưng thể hiện tính năng hấp phụ của than trong môi trường nước và tái sinh than sau khi đã hấp phụ bão hòa.

Loại bỏ chất hữu cơ trong nước trên cột than là kỹ thuật phổ biến trong công nghệ xử lý nước. Nghiên cứu hấp phụ trong cột nhằm xác định thời gian hoạt động hữu hiệu của cột, sự thay đổi dung lượng hấp phụ so với ở trạng thái tĩnh bị ảnh hưởng bởi các thông số như tốc độ dòng chảy, kích thước hạt than, độ lớn của cột than, nồng độ ban đầu. Từ đường cong thoát ứng với các độ cao tầng than khác nhau, xác định được dung lượng hấp phụ, hằng số tốc độ hấp phụ, tầng chết và thời gian hoạt động của cột bằng phương trình Bohart và Adams.

1.2. Khả năng ứng dụng than hoạt tính trong phân tích và xử lý chất độc dioxin

- Giới thiệu về dioxin:

Dioxin là tên gọi tắt của các chất đồng loại policlodibenzo-p-dioxin (PCDD) và policlodibenzofuran (PCDF). Theo Công ước Stockholm, PCDD và PCDF là 2 trong số 12 nhóm các chất gây ô nhiễm hữu cơ khó phân huỷ có tính độc rất cao, bền vững trong môi trường. PCDD có 75 chất đồng loại, PCDF có 135 chất đồng loại. Công thức cấu tạo chung của PCDD, PCDF như trong hình 1.5.

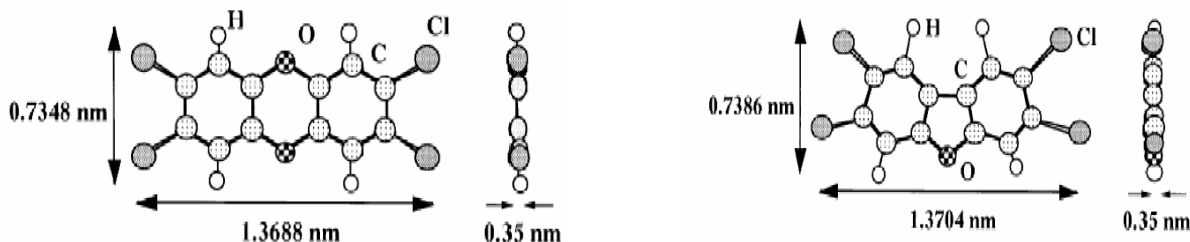


(với $1 \leq x+y \leq 8$)

Hình 1.5. Công thức cấu tạo chung của PCDD/PCDF

Trong số 210 chất đồng loại PCDD/PCDF có 17 với các nguyên tử clo thể đồng thời ở các vị trí 2,3,7,8 được Tổ chức y tế thế giới đánh giá là những đồng loại “độc”. Chất độc nhất là 2,3,7,8-tetraclodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8-TCDD) có hệ số độc bằng 1. Các chất đồng loại độc khác có độ độc nhỏ hơn. Khi tính tổng độ độc tương đương ($TEQ_{PCDD/PCDF}$) của dioxin người ta quy ước những chất không chứa clo thể đồng thời ở vị trí 2,3,7,8 có hệ số độc bằng 0.

Các chất đồng loại PCDD/PCDF có kích thước phân tử lớn hơn so với các chất ô nhiễm không khí. Kích thước phân tử của TCDD/TCDF trong khoảng 0,35-1,37 nm (hình 1.6), còn của các chất ô nhiễm khác ở trong khoảng 0,4-0,85 nm. Vì vậy, vật liệu vi mao quản đóng vai trò rất quan trọng trong hấp phụ các loại chất này.



Hình 1.6. Kích thước phân tử của TCDD và TCDF

- Than hoạt tính trong phân tích dioxin:

Trong phân tích, để làm giàu và tách dioxin ra khỏi chất nền mẫu phải sử dụng than hoạt tính. Một số than đã được nghiên cứu hoặc khuyến cáo sử dụng là Amoco PX21, Carbpak C, AX21, Carbosphere, Norit, FAS-MD, Carbochrom, Carboxen. Để tăng khả năng hấp phụ trên cột, đã trộn than với silicagen, celite, bông thủy tinh nghiền mịn. Tùy thuộc chất lượng, khối lượng than, khi giải hấp phụ dioxin phải dùng một thể tích dung môi hoặc hỗn hợp dung môi thích hợp. Tiêu chuẩn để đánh giá than hoạt tính có thể ứng dụng được trong phân tích là không chứa các chất nhiễu, có khả năng hấp phụ để tách hoàn toàn dioxin ra khỏi chất nền mẫu và giải hấp phụ được trên 80% lượng dioxin trong mẫu.

- Công nghệ xử lý môi trường ô nhiễm dioxin:

Các công nghệ xử lý môi trường ô nhiễm chất độc trong đó có dioxin được chia thành các nhóm công nghệ nhiệt, công nghệ hoá học, công nghệ tổ hợp lý-hoá, công nghệ sinh học, công nghệ cơ học (chôn cô lập và cố định lâu dài).

Công nghệ chôn cô lập, cố định lâu dài đất nhiễm dioxin vẫn là chính vì đơn giản, ít tốn kém. Công nghệ xử lý đất nhiễm và chống lan tỏa dioxin đang được áp dụng ở sân bay Biên Hoà (2008) là chôn lấp cô lập tích cực kết hợp với sử dụng bể lắng lọc có than hoạt tính. Ở Đà Nẵng (1998), Phù Cát (2004) mới chỉ sử dụng bể lắng lọc có than hoạt tính. Bể lắng lọc gồm bốn ngăn: ba ngăn lắng đất, hạt lơ lửng trong nước, ngăn thứ tư có các ống lọc chứa than. Nước mưa, nước ngầm trong khu đất nhiễm dioxin được dẫn chảy qua các ngăn lắng rồi qua ngăn chứa than. Việc đánh giá hiệu quả của công nghệ mới chỉ dừng ở mức kiểm tra nồng độ dioxin trong nước trước và sau khi chảy qua ngăn chứa than. Đánh giá khả năng hấp phụ của than mới chỉ dừng ở mức độ là xác định lượng dioxin trong than sau một thời gian sử dụng.

1.3. Kết luận chương 1

Từ các nghiên cứu, phân tích tổng quan cho thấy sự cần thiết phải thực hiện những nghiên cứu sâu có tính hệ thống về khả năng và quy luật hấp phụ dioxin cũng như đánh giá được hiệu quả hấp phụ của các than hoạt tính.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Nghiên cứu, lựa chọn được một số than của Việt Nam và nước ngoài có thể đáp ứng được yêu cầu làm vật liệu hấp phụ trong phân tích và xử lý ô nhiễm dioxin.
- Nghiên cứu quy luật, hiệu quả hấp phụ dioxin của than hoạt tính trong dung dịch.
- Sử dụng than hoạt tính đã chọn cho phương pháp phân tích.

2.2. Vật liệu, hóa chất, thiết bị nghiên cứu

Khảo sát ban đầu 15 mẫu than: than gỗ (H2, BAU-A), than gáo dừa (D, 1H, 2H, TBW), than gáo dừa-antraxit (hoạt tính, oxi hóa $\Phi 4$), than khoáng (1N, 2N), than trấu (thấp mảnh, cao mảnh), than AX21, than FAS, FAS-MD. Lựa chọn nghiên cứu 3 mẫu than: H2 (Việt Nam), BAU-A (Nga), AX21 (Mỹ).

Than AX21 được Tổ chức tiêu chuẩn Anh, Cục bảo vệ môi trường Mỹ khuyến dùng trong phân tích một số loại mẫu môi trường ở giai đoạn tách dioxin khỏi chất nền mẫu nhưng khuyến cáo phải khảo sát trước khi sử dụng. Theo các tiêu chuẩn này, lượng chất hấp phụ là 0,65-1g hỗn hợp của 8% than AX21 (tương đương 50-80 mg AX21) trong celite hoặc bông thủy tinh. Than FAS-MD đã được sử dụng để phân tích dioxin ở Nga và Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga từ năm 1995. Than BAU-A được chế tạo để hấp phụ các chất từ dung dịch.

Các thiết bị chuẩn bị mẫu và máy sắc ký khí khối phổ GC6890/MSD5972A (Agilent/ Hewlett Packard) của Phòng Phân tích, Trung tâm Nhiệt đới Việt-Nga.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Phương pháp chuẩn bị than

- Ở giai đoạn khảo sát ban đầu: nghiền nhỏ than, chọn cỡ hạt dưới 0,25 mm.
- Ở giai đoạn nghiên cứu: Nghiền nhỏ than H2, BAU-A, chọn lấy các cỡ hạt: dưới 0,074 mm; 0,074-0,1 mm; 0,25-0,5 mm; 0,76-1 mm. Than AX21, FAS-MD dạng bột mịn do nhà sản xuất nghiền sẵn. Sấy khô, bảo quản kín trước khi thí nghiệm.

2.3.2. Các phương pháp xác định các chỉ tiêu kỹ thuật của than

- Xác định hàm lượng ẩm, chất bốc, hàm lượng tro và thành phần tro
- Xác định độ bền than hạt
- Xác định thông số cấu trúc xốp:
 - + Xác định khả năng hấp phụ vật lý của than đối với hơi benzen
 - + Xác định khả năng hấp phụ vật lý của than đối với nitơ
 - + Tính diện tích bề mặt riêng trên cơ sở đồ thị đường thẳng BET
 - + Xác định khối lượng riêng biểu kiến, khối lượng riêng thực
 - + Tính toán thể tích các loại mao quản

- Xác định đặc tính axit - bazơ bề mặt than hoạt tính:
 - + Xác định pH của than
 - + Xác định hàm lượng tổng các nhóm chức axit của than
- Xác định chỉ số hấp phụ iốt của than
- Phương pháp hiển vi điện tử quét nghiên cứu bề mặt than
- Phương pháp phân tích nhiệt

2.3.3. Phương pháp tạo mẫu thực nghiệm

Tạo mẫu thực nghiệm có ý nghĩa hết sức quan trọng, vừa nhận được lượng lớn “mẫu chuẩn” có nồng độ phù hợp khi tiến hành thực nghiệm, vừa đảm bảo được dung dịch nghiên cứu mang đặc trưng ô nhiễm dioxin ở các điểm nóng.

Phương pháp tạo mẫu được thực hiện như trong phương pháp US.EPA8280A của Cục Bảo vệ môi trường Mỹ, Tiêu chuẩn quân sự TQSB.NĐ01: 2003 của Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga. Sử dụng mẫu đất trộn có nồng độ $TEQ_{PCDD/PCDF}$ là 235.000 pg/g, mẫu đất lắng đọng, trầm tích bị nhiễm nặng dioxin.

2.3.4. Phương pháp phân tích PCDD/PCDF

Phân tích bằng sắc ký khí khối phổ trên máy GC6890/MSD5972A theo Tiêu chuẩn quân sự TQSB.NĐ 01: 2003 phù hợp với phương pháp US.EPA8280A. Định lượng PCDD/PCDF bằng các chất chuẩn đánh dấu đồng vị ^{13}C , ^{37}Cl .

2.3.5. Phương pháp liên kết chuẩn quốc tế

Đánh giá độ chính xác của phép phân tích bằng kiểm tra chéo, phân tích song song với Nga, Nhật Bản, Thụy Điển, Ca-na-đa, Đức. Tham gia liên kết chuẩn quốc tế với khoảng 200 phòng thí nghiệm do Trung tâm nghiên cứu liên kết chuẩn quốc tế INTERCAL (Thụy Điển) và Chương trình Môi trường Liên hợp quốc tổ chức.

2.3.6. Phương pháp xử lý số liệu

Xác định nồng độ các chất đồng loại PCDD/PCDF trong dung dịch ở trạng thái cân bằng C ($\mu\text{g/l}$), từ đó sẽ tính được lượng các chất và tổng $TEQ_{PCDD/PCDF}$ đã hấp phụ a ($\mu\text{g/g}$) trên các than hoạt tính theo biểu thức (2.13):

$$a = \frac{C_0 - C}{m} \cdot V \quad (2.13)$$

Để đánh giá khả năng hấp phụ PCDD/PCDF, các số liệu thực nghiệm được xử lý bằng phương trình đẳng nhiệt Freundlich (2.14). Phương trình kinh nghiệm này khá thích hợp để mô tả các số liệu thực nghiệm hấp phụ các chất hữu cơ trên than hoạt tính trong dung dịch:

$$a = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2.14)$$

Khi hệ có lực tương tác hấp phụ lớn thì n sẽ có giá trị càng lớn. Các giá trị K_F và n được xác định từ sự phụ thuộc tuyến tính của $\ln a$ theo $\ln C$.

Các số liệu thực nghiệm còn được xử lý bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir (2.15). Khả năng hấp phụ PCDD/PCDF của than hoạt tính được đánh giá qua các thông số a_m và K_L .

$$a = a_m \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (2.15)$$

Đường cong thoát được sử dụng để đánh giá quá trình hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than. Ứng với các độ cao tầng than (Z) khác nhau, xác định được dung lượng hấp phụ (N_0), hằng số tốc độ hấp phụ (k_a), tầng chết (Z_0) và thời gian hoạt động của cột (t). Mối quan hệ giữa chiều cao tầng than và thời gian hoạt động của cột được biểu diễn bằng phương trình Bohart và Adams (2.16). Phương trình (2.16) có dạng đường thẳng, từ hệ số góc và điểm cắt trục tung xác định được dung lượng hấp phụ (N_0) và hằng số tốc độ (k_a) từ sự phụ thuộc của t vào Z .

$$t = \frac{N_0 Z}{C_o \cdot v_f} - \frac{1}{k_a \cdot C_o} \cdot \ln \left(\frac{C_o}{C_b} - 1 \right) \quad (2.16)$$

2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ dioxin của các than

Khảo sát ban đầu khả năng hấp phụ dioxin của 15 mẫu than bằng cách sử dụng trực tiếp đất nhiễm dioxin lấy ở các điểm nóng và dung dịch chiết từ đất nhiễm dioxin.

2.5. Nghiên cứu cân bằng hấp phụ

- Nghiên cứu cân bằng hấp phụ PCDD/PCDF trong môi trường nước

Dung dịch thí nghiệm 25 ml. Nồng độ $TEQ_{PCDD/PCDF}$ ban đầu: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 $\mu\text{g/l}$ trong nước (có pha thêm 4% axeton để hòa tan PCDD/PCDF). Thí nghiệm với than H2 và BAU-A cỡ hạt 0,25-0,5mm; than AX21 cỡ hạt nghiền mịn của nhà sản xuất; khối lượng $5 \pm 0,1\text{mg}$. Lắc liên tục trong 4 giờ trên máy lắc, tốc độ 200 vòng/phút. Khảo sát ảnh hưởng của pH ở 4,0; 7,0; 10,0; nhiệt độ 25°C. Ảnh hưởng của nhiệt độ lựa chọn khảo sát với than H2 ở 15°C, 25°C, 35°C, pH=7,0.

- Nghiên cứu cân bằng hấp phụ PCDD/PCDF trong hexan

Nồng độ $TEQ_{PCDD/PCDF}$ ban đầu: 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 $\mu\text{g/l}$. Tiến hành thí nghiệm với than AX21 ở 25°C.

2.6. Nghiên cứu động học hấp phụ

- Nghiên cứu động học hấp phụ PCDD/PCDF trong môi trường nước

Khảo sát tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF trên ba than: H2, BAU-A, AX21; khối lượng than $20 \pm 0,1\text{mg}$; 100 ml dung dịch. Thực hiện trên máy lắc, tốc độ 200 vòng/phút. Than H2, BAU-A kích thước hạt 0,25-0,5mm, than AX21 cỡ hạt nghiền mịn. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ $TEQ_{PCDD/PCDF}$ ban đầu: 40, 80, 120 $\mu\text{g/l}$, ở 25°C, pH = 7,0. Ảnh hưởng của nhiệt độ ở 15°C, 25°C, 35°C, 80 $\mu\text{g/l}$, pH = 7,0. Ảnh hưởng của pH: 4,0; 7,0; 10,0; ở 25°C, 80 $\mu\text{g/l}$. Ảnh hưởng của kích thước hạt (than H2, BAU-A): 0,074-0,1 mm; 0,25-0,5 mm; 0,76-1 mm; ở 25°C; 80 $\mu\text{g/l}$; pH = 7,0.

- Nghiên cứu động học hấp phụ PCDD/PCDF trong hexan

Lựa chọn than AX21. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu $TEQ_{PCDD/PCDF}$: 60, 120, 180 $\mu\text{g/l}$, ở 25°C . Ảnh hưởng của nhiệt độ: 15°C , 25°C , 35°C ; 120 $\mu\text{g/l}$.

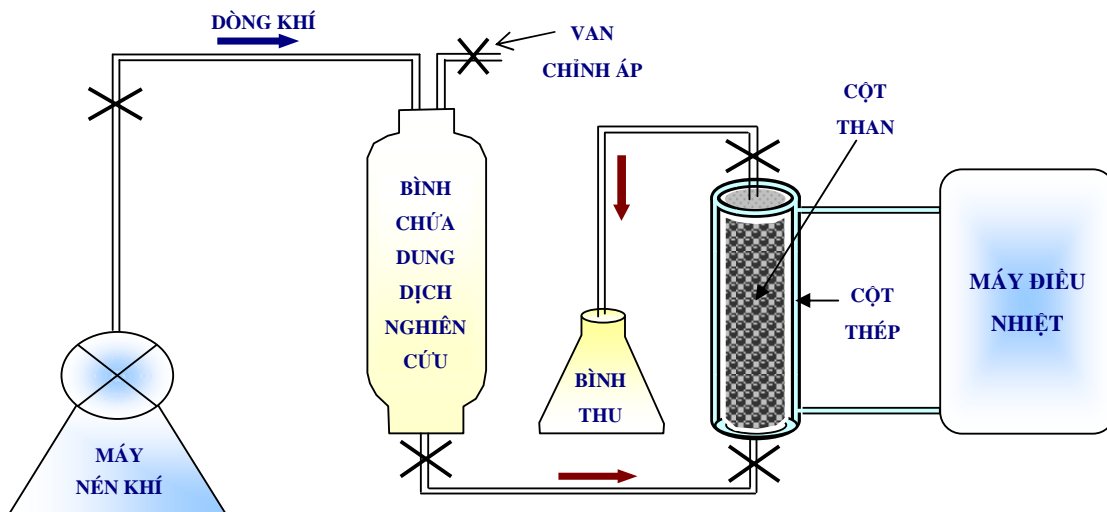
- Lấy mẫu, phân tích và xử lý số liệu

Sau mỗi thời gian: 0; 2,5; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 60; 90 phút và 2; 4; 6; 12; 24; 48 giờ hút 1,0 ml dung dịch. Xác định nồng độ PCDD/PCDF ở từng thời điểm lấy mẫu. Tính lượng PCDD/PCDF đã bị hấp phụ a ($\mu\text{g/g}$)

2.7. Nghiên cứu hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than H2

Nghiên cứu hấp phụ trong môi trường nước nhằm mục đích đánh giá khả năng sử dụng than H2 trong xử lý nước nhiễm dioxin; trong môi trường hexan, axeton để tìm điều kiện tối ưu ứng dụng than H2 trong phân tích.

Cột hấp phụ chế tạo từ pipet thủy tinh có đường kính trong 4,5 mm, chiều dài cột 10 cm. Chiều cao tầng than lần lượt là 5 mm, 10 mm, 15 mm, 20 mm và 25 mm. Nén dung dịch qua cột theo chiều từ dưới lên. Sơ đồ thí nghiệm như ở hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ dụng cụ thí nghiệm hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than H2

Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy: 0,5; 1,5; 2,5 ml/phút; ở 25°C , $\text{pH}=7,0$; nồng độ 80 $\mu\text{g/l}$, kích thước hạt $< 0,074$ mm. Ảnh hưởng của nhiệt độ: 15°C , 25°C , 35°C ; 80 $\mu\text{g/l}$; $\text{pH}=7,0$; 1,5 ml/phút; $< 0,074$ mm. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu: 40, 80, 120 $\mu\text{g/l}$; 25°C ; $\text{pH}=7,0$; 1,5 ml/phút; $< 0,074$ mm. Ảnh hưởng của pH: 4,0; 7,0; 10,0; 25°C ; 80 $\mu\text{g/l}$; 1,5 ml/phút; $< 0,074$ mm. Ảnh hưởng của kích thước hạt: $< 0,074$ mm; 0,074-0,1 mm; 0,25-0,5 mm; 25°C ; 80 $\mu\text{g/l}$; $\text{pH}=7,0$; 1,5 ml/phút. Ảnh hưởng của môi trường: nước ($\text{pH}=7,0$), axeton, hexan, 25°C ; 80 $\mu\text{g/l}$; 1,5 ml/phút; $< 0,074$ mm.

Ảnh hưởng của tỷ lệ than-celite: chọn than H2, AX21, cỡ hạt $< 0,074$ mm; Lượng than ứng với chiều cao tầng 0,5 cm được trộn với celite theo tỷ lệ 1:1; 1:3 và 1:9 (tương ứng 50%, 25% và 10% than). Chiều cao tầng than-celite: 10, 20 và 50 mm. Nhiệt độ 25°C ; nồng độ 80 $\mu\text{g/l}$ trong hexan; tốc độ dòng chảy 1,5 ml/phút.

Sau mỗi giờ, lấy 1,0 ml dung dịch ở đầu ra, xác định nồng độ PCDD/PCDF. Từ đường cong thoát ứng với chiều cao tầng khác nhau, xác định được dung lượng hấp phụ (N_0), hằng số tốc độ hấp phụ (k_a), tầng chết (Z_0) của cột theo phương trình (2.16).

2.8. Nghiên cứu ứng dụng than AX21 và H2 trong phân tích

Cột hấp phụ 200 mg hỗn hợp mỗi than H2, AX21, FAS-MD (so sánh) cỡ hạt <0,074 mm trộn celite (1:9), đường kính trong 4,5 mm. Chiều cao lớp hấp phụ 5 cm.

Dung dịch nghiên cứu là mẫu chuẩn M1: 0,5 ml các chất chuẩn nội đánh dấu ^{13}C (20-40 ng/ml), chất chuẩn làm sạch ^{37}Cl (10 ng/ml) pha trong 100 ml hexan-axeton (tỷ lệ 1: 1); mẫu thêm chất nền M3: pha mỡ lỏng vào M1 làm nền của mẫu thực phẩm; dịch chiết của mẫu đất (M4), trầm tích (M5), cá (M6) đặc trưng cho ô nhiễm dioxin ở các điểm nóng trong sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng, Phù Cát.

Nén M1, M3, M4, M5, M6 qua các cột; tốc độ 1-1,5 ml/phút, nhiệt độ phòng. Thu lấy dung dịch chảy qua cột để tính lượng PCDD/PCDF bị lọt qua. Đảo ngược cột, dùng toluen nóng ở $118\pm 1^\circ\text{C}$ để giải hấp phụ PCDD/PCDF; thu từng phân đoạn 5 ml. Tính hiệu suất thu hồi. So sánh lượng PCDD/PCDF đã hấp phụ trên cột và lọt qua sẽ đánh giá được hiệu quả hấp phụ và khả năng tách dioxin từ dịch chiết mẫu.

2.9. Kết luận chương 2

Đã tiến hành khảo sát ban đầu về khả năng hấp phụ dioxin của 15 mẫu than hoạt tính. Từ đó đã chọn được 3 mẫu than H2, BAU-A, AX21 để nghiên cứu sâu.

Sử dụng dung dịch mang đặc trưng ô nhiễm dioxin ở các điểm nóng trong sân bay Biên Hòa, Đà Nẵng, Phù Cát để tiến hành thí nghiệm đẳng nhiệt hấp phụ, động học hấp phụ, hấp phụ trên cột than và ứng dụng than trong phân tích với các phương pháp nghiên cứu phù hợp. Từ những nghiên cứu này cho phép đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến quy luật và hiệu quả hấp phụ dioxin của các than hoạt tính đã chọn.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tính chất đặc trưng của than hoạt tính

3.1.1. Hàm lượng ẩm, chất bốc, độ bền hạt, hàm lượng tro và thành phần tro

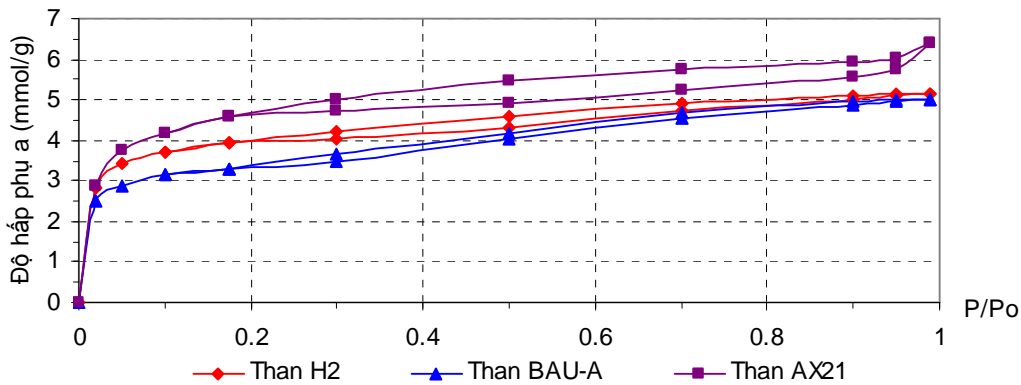
Hàm lượng ẩm của các mẫu than từ 2,06% đến 35,76%. Hàm lượng tro của than H2 là 11,66%; của than AX21 (3,95%) và BAU-A (6,99%) khá phù hợp với công bố của nhà sản xuất (3% và 7%). Than gỗ BAU-A và H2 có hàm lượng chất bốc 3,04% và 4,41%; độ bền hạt khá cao (90,2 và 92,3%) tương đương với than $\Phi 4$, đảm bảo cho mục đích nghiên cứu ứng dụng hấp phụ trong dung dịch.

3.1.2. Cấu trúc xốp và diện tích bề mặt của các than

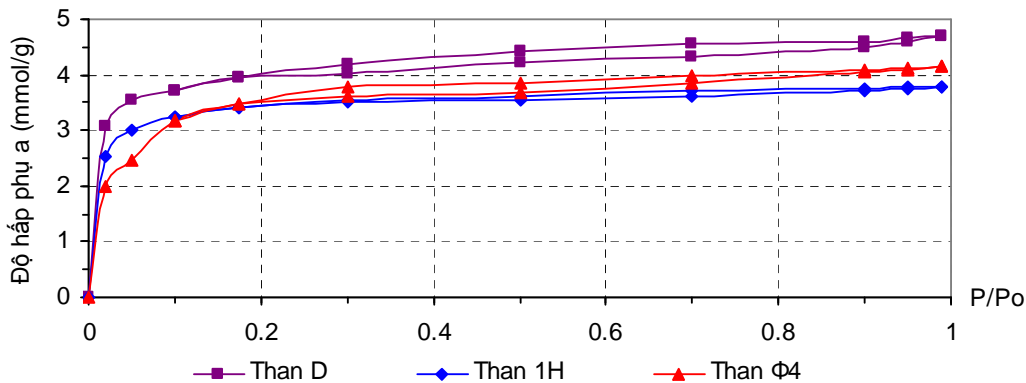
Ảnh SEM cho thấy than gỗ H2, BAU-A có hệ thống mao quản lớn hình trụ rất đồng đều với kích thước dưới $10\mu\text{m}$, một số mao quản có kích thước lớn hơn cỡ 30-50 μm . Các than ép viên $\Phi 4$, 1N, 2N từ nguyên liệu bột khoáng có kích thước hạt khá

đồng nhất, hệ thống mao quản lớn được hình thành giữa khe của các hạt nhưng không nhiều, hình dáng mao quản không rõ ràng. Than gáo dừa D có hệ thống mao quản lớn hình trụ hẹp tương đối phát triển, kích thước mao quản không đồng nhất. Than gáo dừa oxi hoá 1H, 2H có hệ thống mao quản lớn bị phá hủy tạo ra các hốc rất lớn.

Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ đối với hơi benzen xác định trên cân hấp phụ động Mark Bell ở 25°C (298K) của các than H2, BAU-A và AX21 được thể hiện trên hình 3.4; của các than D, 1H và $\Phi 4$ trên hình 3.5. Cấu trúc xốp còn được đánh giá đối chứng bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở -196°C (77K). Các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính được trình bày ở bảng 3.2 và 3.3.



Hình 3.4. Đường hấp phụ đẳng nhiệt đối với benzen trên các than H2, BAU-A, AX21



Hình 3.5. Đường hấp phụ đẳng nhiệt đối với benzen trên các than D, 1H, $\Phi 4$

Diện tích bề mặt riêng S_{Langmuir} xác định theo phương pháp hấp phụ nitơ của than BAU-A (754 m²/g) phù hợp với kết quả đo 740–840 m²/g của tác giả [136]. S_{BET} hấp phụ nitơ (440 m²/g) khá phù hợp với kết quả 480 m²/g của tác giả [157]. Tương tự, S_{Langmuir} của than AX21 (1214 m²/g) cũng phù hợp với kết quả 1200 m²/g nêu ở tài liệu [154]. Các thông số về thể tích mao quản nhỏ, trung bình, lớn và tổng thể tích các mao quản của than AX21 khá phù hợp với kết quả đã nêu ở tài liệu [154]. Tổng thể tích mao quản của than BAU-A tính được 1,98 cm³/g cũng khá phù hợp với chỉ tiêu công bố của nhà sản xuất trong tiêu chuẩn GOST 6217-74 là lớn hơn 1,6 cm³/g.

Bảng 3.2. Các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính H2, BAU-A, AX21

Các thông số	H2	BAU-A	AX21	AX21 [154]
Khối lượng riêng biểu kiến (g/cm ³)	0,394	0,292	0,423	-
Khối lượng riêng thực (g/cm ³)	2,191	2,245	2,353	-
Độ xốp tổng (%)	82,02	81,65	82,02	-
Tổng thể tích mao quản V _{tổng} (cm ³ /g)	2,081	1,979	1,941	1,9
Thể tích mao quản lớn V _{lớn} (cm ³ /g)	1,622	1,533	1,370	1,43-1,53
Thể tích mao quản trung bình V _{trung} (cm ³ /g)	0,103	0,145	0,162	0,1-0,2
Thể tích mao quản nhỏ V _{nhỏ} (cm ³ /g)	0,352	0,301	0,409	0,35-0,42
S _{BET} hấp phụ benzen (m ² /g)	799	683	947	-
S _{BET} hấp phụ nitơ (m ² /g)	632	440	748	-
S _{Langmuir} hấp phụ nitơ (m ² /g)	787	754	1214	1200
Đường kính trung bình của mao quản tính theo BJH khử hấp phụ (nm)	2,42	3,88	3,67	-

Bảng 3.3. Các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính D, Φ4, 1N, 2N, 1H

Các thông số	D	Φ4	1N	2N	1H
Khối lượng riêng biểu kiến (g/cm ³)	1,000	0,794	0,78	0,79	0,982
Khối lượng riêng thực (g/cm ³)	2,259	2,364	2,20	2,28	2,155
Độ xốp tổng (%)	55,73	66,41	64,55	65,35	54,43
Tổng thể tích mao quản V _{tổng} (cm ³ /g)	0,557	0,836	0,83	0,83	0,555
Thể tích mao quản lớn V _{lớn} (cm ³ /g)	0,140	0,465	0,38	0,46	0,217
Thể tích mao quản trung bình V _{trung} (cm ³ /g)	0,065	0,060	0,08	0,08	0,035
Thể tích mao quản nhỏ V _{nhỏ} (cm ³ /g)	0,352	0,311	0,37	0,29	0,303
S _{BET} theo benzen (m ² /g)	788	739	866	797	687

Các chất đồng loại PCDD/PCDF có kích thước phân tử lớn (0,35-1,37 nm) với bộ khung được tạo thành từ 2 vòng benzen liên kết với nhau qua 1 hoặc 2 nguyên tử oxi. Vì vậy, phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt hơi benzen là phù hợp để đánh giá các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính và được áp dụng trong luận án.

Từ các bảng 3.2 và 3.3 ta thấy than hoạt tính sản xuất từ các nguồn nguyên liệu khác nhau có diện tích bề mặt riêng S_{BET} theo phương pháp hấp phụ benzen khác nhau, ở trong khoảng 683-947 m²/g. Tổng thể tích mao quản nhỏ (0,29-0,409 cm³/g) khá tương đương nhau. Tuy nhiên, tổng thể tích mao quản trung bình có sự khác biệt khá nhiều: các than từ gạo dứa là 0,035-0,065 cm³/g, các than khoáng là 0,06-0,08 cm³/g, các than gỗ là 0,103-0,145 cm³/g, than AX21 là 0,162 cm³/g. Đáng chú ý là tổng thể tích mao quản lớn có sự khác biệt rất rõ, than từ gạo dứa là thấp nhất (0,140-0,217 cm³/g); than khoáng (0,38-0,65 cm³/g) cao hơn gấp 3 lần so với than gạo dứa; lớn nhất là than gỗ và AX21 (1,370-1,622 cm³/g), cao hơn gấp 7,5-10 lần so với than gạo dứa và cao hơn gấp 2,5-3,5 lần so với than khoáng. Như vậy, với kích thước phân

tử PCDD/PCDF lớn (0,35-1,37 nm) thì mao quản trung bình có ảnh hưởng quyết định đến khả năng hấp phụ trong dung dịch, mao quản lớn có vai trò rất quan trọng để chuyển các phân tử PCDD/PCDF vào sâu bên trong hệ thống mao quản.

3.1.5. Chỉ số hấp phụ iốt của than hoạt tính

Chỉ số hấp phụ iốt của than H2 là 1470 mg/g, của than BAU-A là 1400 mg/g khá phù hợp với công bố của nhà sản xuất (1500 mg/g). Chỉ số hấp phụ iốt của than H2 cao hơn của than BAU-A, khá phù hợp với sự tương quan về diện tích bề mặt riêng của các than được xác định theo phương pháp BET. Diện tích bề mặt riêng của than H2 (799 m²/g) lớn hơn so với của than BAU-A (683 m²/g). Chỉ số hấp phụ iốt của than H2 tương đương và cao hơn so với của một số than dùng cho mục đích xử lý nước.

3.2. Khảo sát khả năng hấp phụ PCDD/PCDF của than hoạt tính

3.2.1. Đặc trưng ô nhiễm dioxin ở các điểm nóng Biên Hòa, Đà Nẵng và Phù Cát

Bằng việc sử dụng dịch chiết của các mẫu đất, đất lắng đọng, trầm tích, dung dịch nghiên cứu sẽ mang đặc trưng ô nhiễm dioxin ở các điểm nóng của Việt Nam.

3.2.2. Đánh giá khả năng hấp phụ dioxin từ dung dịch nước

Nhằm mục đích lựa chọn được những loại than hoạt tính có khả năng hấp phụ tốt nhất, đã tiến hành khảo sát ban đầu về khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trong dung dịch nước. Kết quả được ghi ở bảng 3.5, 3.6.

Bảng 3.5. Nồng độ tìm thấy và hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF của các than hoạt tính so với nồng độ ban đầu ($C_{0(TEQ)} = 414,2$ ng/mẫu)

Chất đồng loại	C_0 (TEQ)	H2	BAU-A	AX21	D	Φ4	1N	2N	1H	2H
TCDD	412,7	2,67	30,74	0,41	269,8	2,60	9,31	11,73	175,5	245,7
HpCDD	4,75	<0,14	0,57	0,103	1,62	0,12	0,35	<0,48	2,08	3,27
OCDD	109,6	1,48	19,02	0,87	55,34	1,82	5,61	5,32	45,66	58,21
TCDF	6,98	0,05	0,57	0,014	5,40	0,04	0,20	0,24	4,04	6,65
TEQ	414,2	2,68	30,82	0,99	270,5	2,60	9,34	11,75	176,0	246,5
% hấp phụ	-	99,4	92,6	99,8	34,7	99,4	97,7	97,2	57,5	40,5

Trong điều kiện thí nghiệm, với dung dịch có nồng độ ban đầu $C_{0(TEQ)} = 414,2$ ng/mẫu (bảng 3.5), 5 mẫu than có khả năng hấp phụ rất tốt PCDD/PCDF là than gỗ H2 (hiệu quả đạt 99,4% so với nồng độ ban đầu), than gỗ BAU-A (92,6%), than gáo dừa - antraxit oxi hóa Φ4 (99,4%), than mỡ 1N và 2N (97,7% và 97,2%). Hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF của 4 mẫu than do Việt Nam sản xuất (H2, Φ4, 1N, 2N) cao hơn 4,6-6,8% so với của than BAU-A do Nga sản xuất. Ba mẫu than Việt Nam còn lại là than gáo dừa D, than gáo dừa oxi hoá 1H và 2H có khả năng hấp phụ PCDD/PCDF rất thấp, hiệu quả chỉ đạt 34,7-57,5%.

Với dung dịch có nồng độ ban đầu $C_{0(TEQ)} = 4,44$ ng/mẫu, nghĩa là thấp hơn 100 lần (bảng 3.6), các mẫu than trâu, than gáo dừa - antraxit của Việt Nam và than FAS của Nga đã hấp phụ được 82,7-92,8%, còn than gáo dừa Trà Bắc chỉ hấp phụ được 47,5%. Nếu ở nồng độ cao hơn ($C_{0(TEQ)} = 414,2$ ng/mẫu) thì chắc chắn khả năng hấp phụ của 5 mẫu than này đều thấp hơn so với các than H2, BAU-A, Φ4, 1N, 2N.

Bảng 3.6. Nồng độ tìm thấy và hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF của các than hoạt tính so với nồng độ ban đầu ($C_{0(TEQ)} = 4,44$ ng/mẫu)

Chất đồng loại	$C_{0(TEQ)}$	Than gáo dừa-antraxit	Than trâu bột	Than trâu hạt	Than Trà Bắc	Than FAS
TCDD	4,25	0,7	0,45	0,56	2,23	0,31
HpCDD	0,52	0,41	0,59	0,20	<0,05	<0,05
OCDD	0,24	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
TCDF	0,33	0,08	0,36	0,17	<0,05	<0,05
TEQ	4,44	0,76	0,64	0,65	2,23	0,31
% hấp phụ	-	82,7	85,4	85,1	47,5	92,8

Nếu xét về nguồn nguyên liệu sản xuất thì than gỗ (H2, BAU-A), than khoáng (Φ4, 1N, 2N), than nhựa hắc ín AX21 có khả năng hấp phụ rất tốt, hiệu quả hấp phụ khá tương đương và rất cao (92,6-99,8%). Các than gáo dừa (D, 1H, 2H, Trà Bắc) hấp phụ kém hơn rất nhiều so với than gỗ, than khoáng, hiệu quả hấp phụ khá thấp (34,7-57,5%).

Nếu so sánh kích thước phân tử khá lớn 0,35-1,37nm, công kênh của dioxin (hình 1.6) với kích thước mao quản của than hoạt tính (mao quản nhỏ < 2 nm, mao quản trung bình từ 2 đến 50 nm, mao quản lớn > 50 nm) có thể thấy các mao quản trung bình, mao quản lớn sẽ đóng vai trò quyết định đến khả năng hấp phụ.

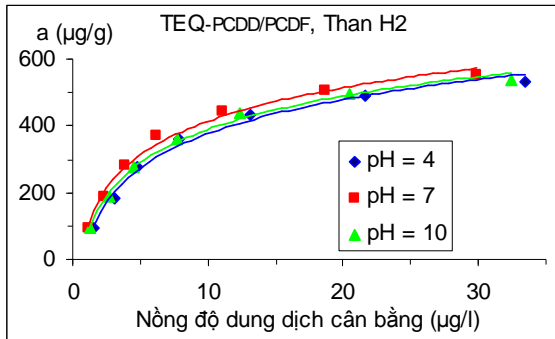
Nếu so sánh thông số cấu trúc xốp của tất cả các than (bảng 3.2, 3.3) ta thấy: diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản nhỏ khác nhau không nhiều, nhưng thể tích mao quản trung bình và đặc biệt là thể tích mao quản lớn có sự khác biệt khá rõ. Than gỗ và than khoáng hấp phụ PCDD/PCDF tốt hơn so với than gáo dừa vì chúng có nhiều mao quản trung bình và mao quản lớn hơn. Điều này có nghĩa là tổng thể tích mao quản trung bình và mao quản lớn có ảnh hưởng quyết định đến khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trong dung dịch nước.

Như vậy, than gáo dừa không phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu hấp phụ dioxin vì hiệu quả hấp phụ rất thấp. Than khoáng đạt hiệu quả hấp phụ cao tương đương với than gỗ nhưng có nhược điểm là tạo ra các chất nhiễu trong môi trường nước nên cũng không phù hợp. Cùng với chỉ số hấp phụ iốt xác định ở mục 3.1.5 có thể khẳng định than gỗ H2 của Việt Nam phù hợp với mục đích sử dụng làm vật liệu xử lý nước nhiễm dioxin, hiệu quả hấp phụ tương đương với than nhập ngoại BAU-A và AX21.

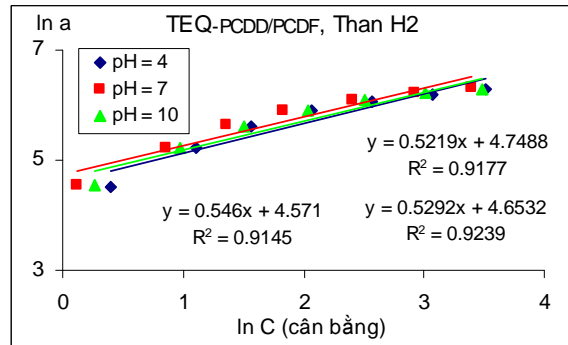
3.3. Khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trên than hoạt tính

3.3.1. Ảnh hưởng của pH lên khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trên các than H2, BAU-A, AX21

Kết quả cho thấy các đường biểu diễn sự phụ thuộc $\ln a$ vào $\ln C_{cb}$ và C_{cb}/a vào C_{cb} là những đường thẳng với hệ số tương quan (r^2) rất cao, ở trong khoảng 0,911-0,999 (hình 3.16, 3.20...). Điều này chứng tỏ sự hấp phụ các chất đồng loại PCDD/PCDF trên than hoạt tính tuân theo phương trình Freundlich và Langmuir.

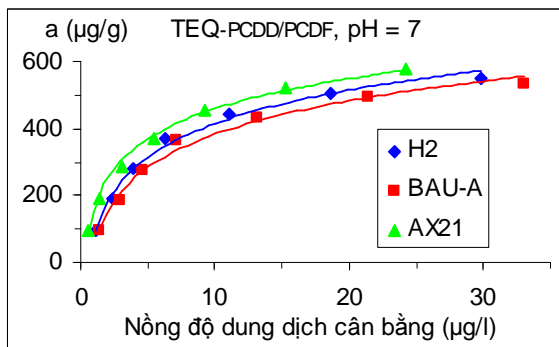


(a) Dạng hàm mũ

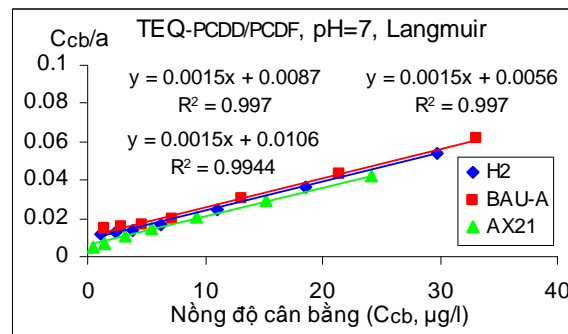


(b) Dạng tuyến tính Freundlich

Hình 3.16. Đẳng nhiệt hấp phụ TEQ_{PCDD/PCDF} trên than H2 ở 25°C, pH khác nhau



(a) Dạng hàm mũ



(b) Dạng tuyến tính Langmuir

Hình 3.20. So sánh đẳng nhiệt hấp phụ tổng TEQ_{PCDD/PCDF} trên các than H2, BAU-A và AX21 ở 25°C và từng pH

Ở các pH khảo sát, khả năng hấp phụ trên ba than gần tương đương. Khả năng hấp phụ tổng TEQ (hình 3.16), nhóm TCDD ở pH = 7 là cao nhất, thấp hơn ở pH = 10, thấp nhất ở pH = 4. Đối với các nhóm TCDF, PeCDF, PeCDD, OCDD cao hơn ở pH = 4, thấp hơn không đáng kể ở các pH còn lại. So sánh khả năng hấp phụ của các than cho thấy than AX21 > than H2 > than BAU-A (hình 3.20).

Khả năng hấp phụ được thể hiện qua các thông số K_F và n (từ phương trình Freundlich). So sánh K_F và n cho thấy:

+ Đối với tổng TEQ và nhóm TCDD: ở pH=7 > pH=10 > pH=4.

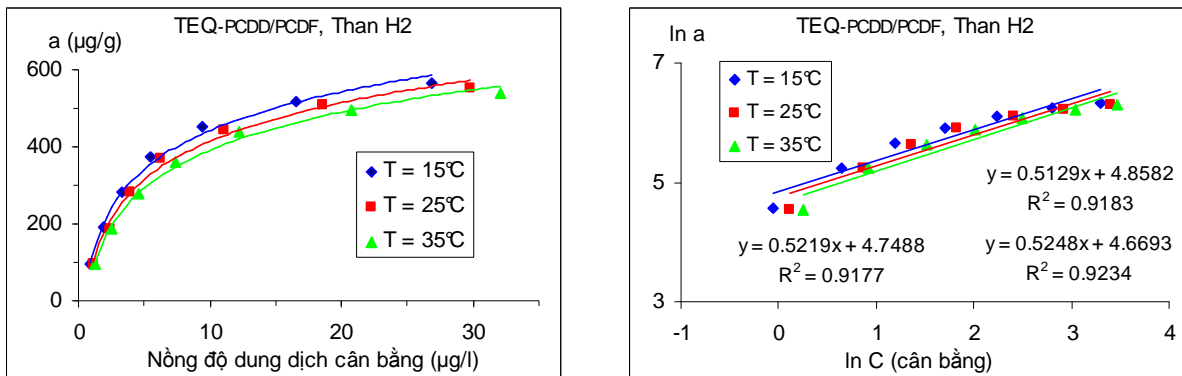
- + Đối với các nhóm TCDF, PeCDF, PeCDD, OCDD: ở $\text{pH}=4 \geq \text{pH}=7 \geq \text{pH}=10$.
- + Hệ than-PCDD/PCDF: than AX21 > than H2 > than BAU-A đối với cả tổng TEQ và các chất đồng loại.
- + Nồng độ ban đầu khác nhau, thì K_F và n có giá trị khác nhau. Nồng độ càng cao, K_F và n càng lớn và ngược lại.

So sánh với các thông số hấp phụ K_L và a_m nhận được từ phương trình Langmuir cho thấy: K_L có sự đồng thuận với sự thay đổi của K_F ở các pH khảo sát. Tuy nhiên, khác với K_F giá trị của K_L không phản ánh được khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trên than như giá trị K_F . Số liệu nhận được cho thấy khi K_L càng lớn thì a_m càng nhỏ và ngược lại. Như vậy, sự hấp phụ các chất đồng loại PCDD/PCDF trên than tuân theo các phương trình Freundlich, Langmuir nhưng chỉ có phương trình Freundlich là tỏ ra rất thích hợp đối với các số liệu thực nghiệm.

Khả năng hấp phụ của các than có sự tương quan với thông số diện tích bề mặt. Diện tích bề mặt của than AX21 ($947 \text{ m}^2/\text{g}$) cao hơn so với than H2 ($799 \text{ m}^2/\text{g}$), còn than BAU-A ($683 \text{ m}^2/\text{g}$) thì thấp hơn so với hai than này.

3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trên than

Khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trên than giảm khi tăng nhiệt độ (hình 3.21).



(a) Dạng hàm mũ

(b) Dạng tuyến tính Freundlich

Hình 3.21. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên khả năng hấp phụ TEQ_{PCDD/PCDF} trên than H2 ở nhiệt độ khác nhau

Ở khoảng nhiệt độ khảo sát (15-35°C), khi tăng nhiệt độ, K_F và n của các hệ PCDD/PCDF - than giảm xuống. Nghĩa là khả năng hấp phụ PCDD/PCDF giảm, chứng tỏ quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý. Vì hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt, khi nhiệt độ tăng sẽ làm giảm lực tương tác của hệ dẫn đến làm giảm khả năng hấp phụ.

3.3.3. Ảnh hưởng của môi trường hòa tan lên khả năng hấp phụ PCDD/PCDF

Khả năng hấp phụ của than trong hexan cao hơn trong nước. K_F và n của các hệ PCDD/PCDF - than trong hexan lớn hơn so với trong nước (bảng 3.10). Đối với tổng TEQ, nhóm TCDD, K_F và n lớn hơn gấp 2,2-2,9 lần; với các nhóm TCDF, PeCDF, PeCDD, OCDD lớn hơn gấp 1,3-2,2 lần.

Bảng 3.10. Sự phụ thuộc các thông số hấp phụ vào môi trường
(hệ PCDD/PCDF - than AX21 ở 25°C)

Dung môi	TEQ _{PCDD/PCDF}		TCDD		TCDF		PeCDF		PeCDD		OCDD	
	K_F	n	K_F	n	K_F	n	K_F	n	K_F	n	K_F	n
Nước (pH = 4)	121	1,95	128	1,97	14,1	1,90	9,06	2,07	4,24	1,77	13,4	1,76
Nước (pH = 7)	154	2,17	163	2,17	13,7	1,89	8,11	1,92	4,20	1,74	12,7	1,71
Nước (pH=10)	124	1,97	132	1,98	12,7	1,85	8,07	1,76	4,16	1,73	12,4	1,65
Hexan	356	3,13	362	2,89	28,4	2,02	15,4	2,10	7,03	1,83	16,8	2,02

3.3.4. Đánh giá hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF của các than hoạt tính

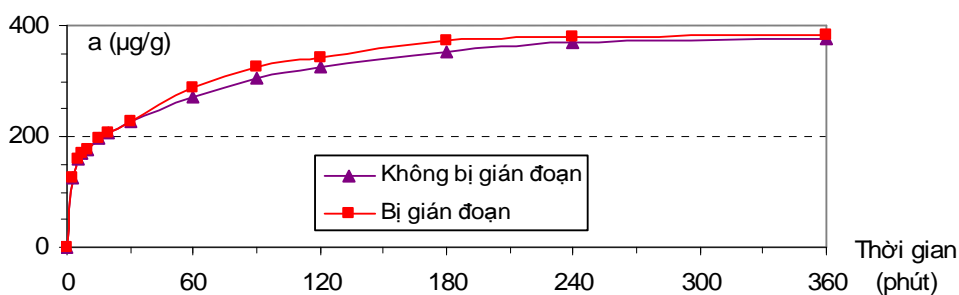
Kết quả nhận được cho thấy các than H2, BAU-A, AX21 có khả năng hấp phụ rất tốt PCDD/PCDF. Trong nước (nồng độ ban đầu 20-140 µg/l), hiệu quả hấp phụ tổng TEQ, 2,3,7,8-TCDD và nhóm TCDD đạt 71,1-97,4%; các nhóm TCDF, PeCDD, PeCDF; OCDD đạt 48,4-91,3%. Trong hexan (20-200 µg/l), mặc dù nồng độ ban đầu cao hơn nhưng hiệu quả hấp phụ vẫn đạt cao: tổng TEQ, 2,3,7,8-TCDD và TCDD đạt 87,9-99,9%; các TCDF, PeCDD, PeCDF, OCDD đạt 76,9-97,4%.

Như vậy, than H2 của Việt Nam có khả năng hấp phụ PCDD/PCDF tương đương với các than nhập ngoại.

3.4. Nghiên cứu động học của quá trình hấp phụ PCDD/PCDF trên than hoạt tính

3.4.1. Xác định giai đoạn quyết định tốc độ hấp phụ

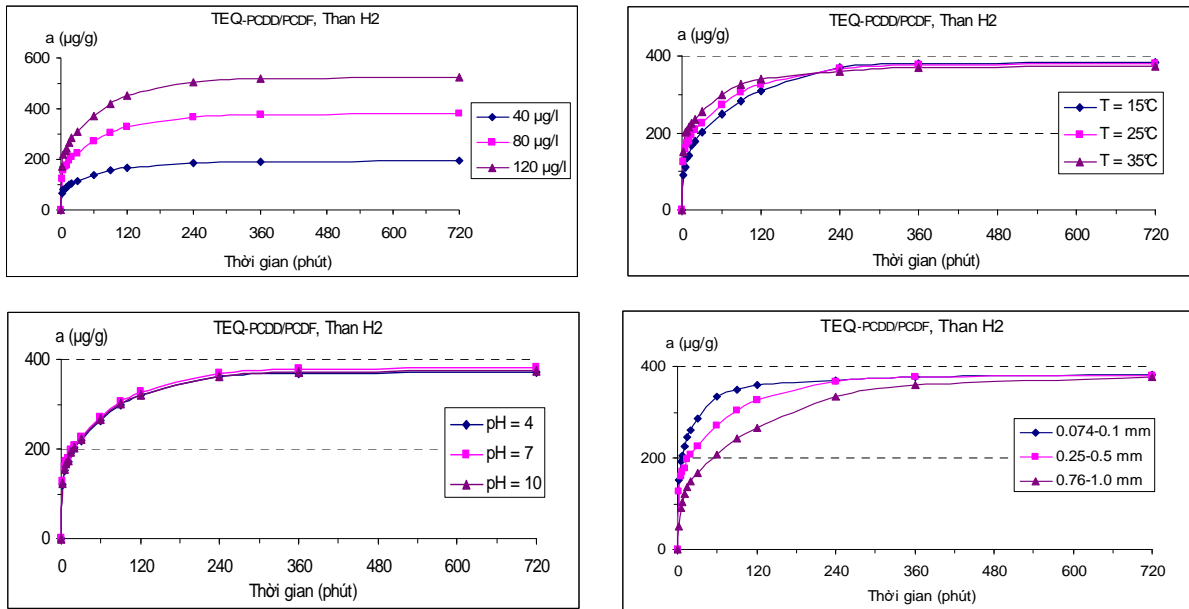
Đã tiến hành thí nghiệm ngắt đoạn với than H2 (hình 3.23). Tách than ra khỏi dung dịch ở hai thời điểm sau 30 phút và sau 120 phút, thời gian gián đoạn 60 phút.



Hình 3.23. Thí nghiệm ngắt đoạn hấp phụ PCDD/PCDF ở 25°C trên than H2

Khi so sánh tốc độ hấp phụ ở hai thí nghiệm không bị ngắt đoạn và bị ngắt đoạn ta thấy: tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF đã tăng lên khi tiếp tục lại thí nghiệm gián đoạn. Có nghĩa là khuếch tán màng đã diễn ra nhanh, vì vậy khuếch tán bên trong hạt là giai đoạn chậm nhất giữ vai trò quyết định tốc độ của quá trình hấp phụ.

3.4.2. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ hấp phụ trong môi trường nước



Hình 3.24-3.27. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu, nhiệt độ, pH, kích thước hạt lên tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF của than H2 trong môi trường nước

Từ các đường động học ở các hình 3.24-3.27 cho thấy:

Tốc độ hấp phụ tăng khi tăng nồng độ ở pha ngoài. Sự chênh lệch lớn về nồng độ đã làm tăng lượng chất vận chuyển trong hạt cũng như qua màng. Quá trình hấp phụ trên than là hấp phụ vật lý. Do đó khuếch tán trong hạt ở các hệ PCDD/PCDF - than thiên về khuếch tán thể tích. Cơ chế hấp phụ là lấp đầy các mao quản.

Ở vùng nhiệt độ khảo sát, nhiệt độ càng cao tốc độ hấp phụ càng nhanh, hệ đạt trạng thái cân bằng sớm hơn. Ở trạng thái cân bằng, nhiệt độ của hệ càng cao thì dung lượng hấp phụ càng giảm. Nhiệt độ tăng sẽ làm tăng chuyển động nhiệt của các phân tử tham gia quá trình khuếch tán và làm giảm lực tương tác của hệ.

Trong vùng pH khảo sát, pH ảnh hưởng không đáng kể đến tốc độ hấp phụ cũng như dung lượng hấp phụ.

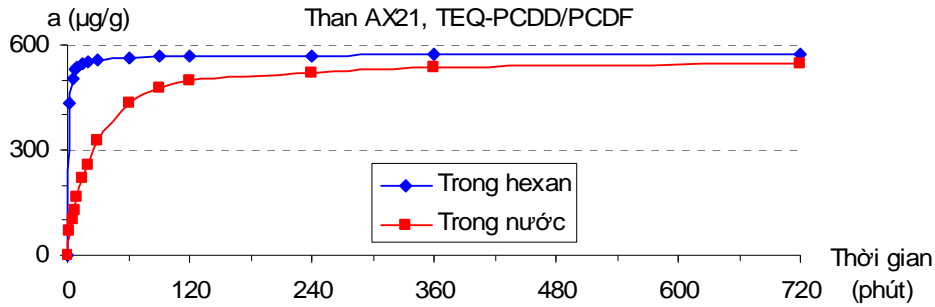
Kích thước hạt than ảnh hưởng khá rõ lên tốc độ hấp phụ. Tốc độ hấp phụ tăng khi giảm kích thước hạt. Ở kích thước hạt 0,074-0,1mm, cân bằng hấp phụ đạt được sau khoảng 90 phút. Ở kích thước hạt 0,25-0,5mm, sau khoảng 240 phút. Ở kích thước hạt 0,76-1mm, phải sau hơn 360 phút. Khuếch tán trong hạt là bước chậm nhất quyết định tốc độ hấp phụ. Khi giảm kích thước hạt, tốc độ hấp phụ sẽ tăng vì quá trình khuếch tán trong hạt sẽ dễ dàng hơn do giảm độ dài quãng đường khuếch tán.

So sánh các than cho thấy tốc độ hấp phụ của than AX21 > than H2 > than BAU-A. Vì vậy, hệ PCDD/PCDF - than AX21 đạt trạng thái cân bằng sớm hơn so với các hệ còn lại.

3.4.3. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ hấp phụ trong hexan

Ảnh hưởng của các yếu tố nồng độ ban đầu, nhiệt độ lên tốc độ hấp phụ của than AX21 trong hexan diễn ra tương tự như trong môi trường nước.

Khi so sánh tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF trong hexan với trong nước (hình 3.31) ở cùng điều kiện thí nghiệm ta thấy sự khác biệt rất rõ là trong hexan tốc độ hấp phụ nhanh hơn rất nhiều, hệ đạt trạng thái cân bằng sớm hơn chỉ sau 10 phút, dung lượng hấp phụ của hệ cũng lớn hơn nhiều so với trong nước.



Hình 3.31. So sánh tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF của AX21 trong hexan và nước

3.4.4. Đánh giá khả năng loại bỏ PCDD/PCDF trong dung dịch

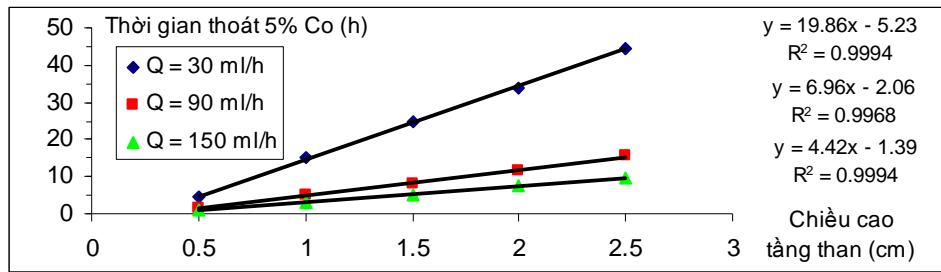
Trong nước (nồng độ TEQ ban đầu 40-120 µg/l) chỉ sau 30 phút than H2 loại bỏ được 51,7-58,0% PCDD/PCDF. So với than H2, than BAU-A loại bỏ được ít hơn (40,8-45,5%), than AX21 loại bỏ được nhiều hơn (54,3-60,8%). Sau 240 phút các than loại bỏ được 84,3-94,0%, 81,7-90,9%; 86,8-96,2%. Trong hexan (nồng độ ban đầu 60-180 µg/l) quá trình hấp phụ xảy ra rất nhanh, gần như tức thời. Than AX21 loại được 67,4-75,9% PCDD/PCDF sau 2,5 phút; 86,8-97,0% sau 30 phút, 88,9-98,2% sau 240 phút. Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với hiệu quả hấp phụ xác định ở cân bằng hấp phụ sau 4 giờ.

3.5. Nghiên cứu hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than H2

3.5.1. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy

Trên cơ sở khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy lên đường cong thoát của quá trình hấp phụ các chất đồng loại PCDD/PCDF trên cột than H2 đã lập đồ thị mối quan hệ giữa thời gian xuất hiện nồng độ cho phép và chiều cao cột than (hình 3.33), tính toán được các thông số hấp phụ của cột (bảng 3.16).

Tốc độ dòng chảy có ảnh hưởng đến tầng chết (Z_0) của cột, hằng số tốc độ (k_a) của hệ hấp phụ và dung lượng hấp phụ (N_0) (bảng 3.16). Khi tăng tốc độ dòng chảy, các thông số hấp phụ trong cột (Z_0 , k_a , N_0) đều tăng. So với tốc độ dòng chảy 30 ml/h, ở tốc độ dòng chảy 90 và 150 ml/h thông số k_a tăng nhiều nhất (2,54-3,76 lần), N_0 tăng không đáng kể (1,05-1,11 lần), tầng chết Z_0 có tăng (1,13-1,19 lần) nhưng vẫn đảm bảo không vượt quá chiều cao của tầng than thấp nhất.



Hình 3.33. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy lên thời gian xuất hiện nồng độ cho phép

Bảng 3.16. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy lên các thông số hấp phụ trong cột

Tốc độ dòng (ml/h)	Z_0 (cm)	k_a ($\text{cm}^3/\mu\text{g.h}$)	N_0 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	r^2
30	0,263	7,05	298,7	0,999
90	0,296	17,9	313,2	0,997
150	0,314	26,5	331,5	0,999

3.5.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Sự thay đổi nhiệt độ có ảnh hưởng đến các thông số hấp phụ trong cột (bảng 3.17). Ở trong khoảng nhiệt độ khảo sát, khi tăng nhiệt độ, độ lớn của tầng chết giảm 1,05-1,16 lần (so với ở 15°C), dung lượng hấp phụ giảm 1,07-1,17 lần, nhưng hằng số tốc độ lại tăng 1,13-1,35 lần.

Bảng 3.17. Ảnh hưởng của nhiệt độ lên các thông số hấp phụ trong cột

Nhiệt độ (°C)	Z_0 (cm)	k_a ($\text{cm}^3/\mu\text{g.h}$)	N_0 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	r^2
15°C	0,312	15,8	335,7	0,998
25°C	0,296	17,9	313,2	0,997
35°C	0,269	21,4	288	0,993

3.5.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu vào

Khi nồng độ PCDD/PCDF đầu vào tăng, dung lượng hấp phụ và độ lớn của tầng chết tăng, hằng số tốc độ hấp phụ của hệ giảm (bảng 3.18). Nồng độ đầu vào tăng sẽ làm tăng dung lượng hấp phụ của cột than. Kết quả này phù hợp với sự tăng dung lượng hấp phụ khi nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ. Mức độ tăng dung lượng hấp phụ (1,46-1,86 lần) không tỷ lệ thuận với sự tăng nồng độ đầu vào (2-3 lần).

Bảng 3.18. Ảnh hưởng của nồng độ đầu vào lên các thông số hấp phụ trong cột

Nồng độ ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Z_0 (cm)	k_a ($\text{cm}^3/\mu\text{g.h}$)	N_0 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	r^2
40	0,213	36,2	215,1	0,988
80	0,296	17,9	313,2	0,997
120	0,331	12,5	399,6	0,998

3.5.4. Ảnh hưởng của pH

Trong vùng pH khảo sát, pH ảnh hưởng không đáng kể đến các thông số hấp phụ (bảng 3.19). Ở pH thấp hơn hoặc cao hơn 7, hằng số tốc độ và dung lượng hấp phụ giảm so với ở pH = 7, ở pH = 4 giảm nhiều hơn một chút so với ở pH = 10. Kết quả này phù hợp với sự giảm dung lượng hấp phụ khi nghiên cứu đẳng nhiệt.

Bảng 3.19. Ảnh hưởng của pH lên các thông số hấp phụ trong cột

pH	Z_0 (cm)	k_a (cm ³ /μg.h)	N_0 (μg/cm ³)	r^2
4	0,310	17,6	303,3	0,997
7	0,296	17,9	313,2	0,997
10	0,307	17,7	305,2	0,997

3.5.5. Ảnh hưởng của kích thước hạt than

Kích thước hạt than có ảnh hưởng khá lớn đến tầng chết của cột (bảng 3.20). Kích thước hạt càng lớn thì tầng chết càng cao. Tầng chết của cột với kích thước hạt 0,074-0,1 mm và 0,25-0,5 mm so với kích thước hạt < 0,074 mm cao hơn lần lượt là 1,31 và 1,65 lần. Khi tăng kích thước hạt, dung lượng hấp phụ của cột giảm nhưng không nhiều, chỉ giảm 1,04 và 1,09 lần so với kích thước hạt < 0,074 mm.

Bảng 3.20. Ảnh hưởng của kích thước hạt than lên các thông số hấp phụ

Kích thước hạt	Z_0 (cm)	k_a (cm ³ /μg.h)	N_0 (μg/cm ³)	r^2
< 0,074 mm	0,296	17,9	313,2	0,997
0,074-0,1 mm	0,388	14,2	301,5	0,997
0,25-0,5 mm	0,489	11,9	286,2	0,993

3.5.6. Ảnh hưởng của môi trường hòa tan

Môi trường hòa tan có ảnh hưởng đến các thông số hấp phụ (bảng 3.21). Trong nước, tầng chết của cột lớn nhất, lớn hơn gấp 1,21-1,29 lần so với trong axeton và hexan. Tương tự, hằng số tốc độ nhỏ hơn 1,17-1,22 lần; dung lượng hấp phụ cũng thấp hơn 1,03-1,05 lần, kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt.

Bảng 3.21. Ảnh hưởng của môi trường hòa tan lên các thông số hấp phụ

Môi trường hòa tan	Z_0 (cm)	k_a (cm ³ /μg.h)	N_0 (μg/cm ³)	r^2
Nước	0,296	17,9	313,2	0,997
Axeton	0,244	20,9	324	0,999
Hexan	0,230	21,8	329,4	0,999

3.5.7. Ảnh hưởng của tỷ lệ than trộn celite

Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ than-celite nhằm mục đích chỉ sử dụng một lượng tối thiểu than để tiết kiệm được thời gian, hóa chất trong phân tích nhưng vẫn đảm bảo được hiệu quả hấp phụ của cột và theo đó giảm thiểu được lượng chất thải

độc hại trong quá trình chuẩn bị mẫu. Từ thời gian thoát ở bảng 3.22 cho thấy chỉ với lượng tối thiểu mỗi than khi trộn với celite đã làm tăng thời gian hoạt động của cột. Cột than-celite với tỷ lệ từ 1:3 đến 1:9 sẽ phù hợp với cột hấp phụ trong phân tích để tách PCDD/PCDF ra khỏi nền mẫu có thể tích 300-500 ml.

Bảng 3.22. Ảnh hưởng của tỷ lệ than - celite đến thời gian thoát

Tỷ lệ than - celite (%)	Chiều cao tầng (cm)	Thời gian thoát (h)		
		5% C ₀	50% C ₀	95% C ₀
100% H2	0,5	2	8,6	12,5
50% H2 - 50% celite	1	2,6	8,8	13,4
25% H2 - 75% celite	2	3,7	9,3	14,0
10% H2 - 90% celite	5	5,9	10,4	15,1
100% AX21	0,5	2,1	8,8	13,1
50% AX21 - 50% celite	1	2,7	9,1	13,9
25% AX21 - 75% celite	2	3,9	9,7	14,7
10% AX21 - 90% celite	5	6,3	10,7	16,2

3.6. Nghiên cứu ứng dụng các than H2, AX21 trong phân tích PCDD/PCDF

Đánh giá khả năng và hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF trên các cột than AX21, H2 và cột than FAS-MD (đối chứng) để ứng dụng trong phân tích thông qua tỷ lệ phần trăm của lượng tìm thấy so với lượng đưa vào của các chất chuẩn nội và chất chuẩn làm sạch. Kết quả được trình bày ở các bảng 3.23, 3.24, 3.25.

Bảng 3.23 và 3.24 cho thấy không tìm thấy PCDD/PCDF ở phân đoạn F0 hoặc chỉ có lượng vết không đáng kể (< 0,7%) bị lọt qua cột than. Phần lớn PCDD/PCDF (trên 90,9% với AX21, trên 92,5% với H2 và trên 84,7% với FAS-MD) được giải hấp phụ ở phân đoạn 5 ml toluen nóng đầu tiên. Phần còn lại (< 4,0% đối với AX21, < 3,8% với H2 và < 7,1% với FAS-MD) được giải hấp phụ ở phân đoạn 5 ml toluen nóng thứ hai. Ở các phân đoạn tiếp theo đều không tìm thấy PCDD/PCDF.

Bảng 3.23. Tỷ lệ % PCDD/PCDF ở mỗi phân đoạn nghiên cứu trên cột than

Loại than	AX21			H2			FAS-MD		
	Dung dịch chuẩn M1			Dung dịch chuẩn M1			Dung dịch chuẩn M1		
Phân đoạn	F0	F1	F2	F0	F1	F2	F0	F1	F2
¹³ C-TCDF	<0,5	90,9	<0,2	<0,2	93,7	<0,3	<0,3	91,7	<0,4
¹³ C-TCDD	<0,3	91,8	<0,4	<0,6	92,5	<0,3	<0,5	92,3	<0,7
³⁷ Cl-TCDD	<0,3	96,9	<0,2	<0,2	96,1	<0,2	<0,3	98,8	<0,8
¹³ C-HxCDD	<0,4	110,2	<0,7	<0,7	104,1	<0,5	<0,4	109,6	5,0
¹³ C-HpCDD	<0,5	100,0	1,6	<0,5	99,3	1,2	<0,6	94,9	4,9
¹³ C-OCDD	<0,6	94,4	3,7	<0,7	97,5	1,3	<0,4	84,7	7,1

Bảng 3.24. Tỷ lệ % PCDD/PCDF ở mỗi phân đoạn khi có thêm nền mẫu

Loại than	AX21			H2			FAS-MD		
Loại mẫu	Thêm chất nền (M3)			Thêm chất nền (M3)			Thêm chất nền (M3)		
Phân đoạn	F0	F1	F2	F0	F1	F2	F0	F1	F2
¹³ C-TCDF	<0,2	101,7	<0,3	<0,3	99,7	<0,4	<0,5	93,7	<0,6
¹³ C-TCDD	<0,6	102,5	<0,3	<0,2	99,3	<0,7	<0,7	94,3	<0,8
³⁷ Cl-TCDD	<0,2	106,0	<0,2	<0,7	101,8	<0,3	<0,4	98,7	<0,6
¹³ C-HxCDD	<0,7	104,1	<0,5	<0,5	102,1	<0,5	<0,6	96,9	2,6
¹³ C-HpCDD	<0,5	97,3	2,0	<0,4	97,9	1,9	<0,7	92,9	3,4
¹³ C-OCDD	<0,7	91,5	4,0	<0,6	95,7	3,8	<0,6	87,7	5,7

Bảng 3.25. Hiệu suất thu hồi các chất chuẩn trong mẫu đất, trầm tích, cá

Loại mẫu	Đất M4			Trầm tích M5			Cá M6		
Loại than	AX21	H2	FAS-MD	AX21	H2	FAS-MD	AX21	H2	FAS-MD
¹³ C-TCDF	104,9	89,1	76,7	90,9	90,6	70,2	78,4	79,7	84,6
¹³ C-TCDD	105,3	89,6	76,0	91,0	89,0	70,8	76,0	79,3	84,8
³⁷ Cl-TCDD	113,3	91,5	88,4	102,0	91,3	76,6	89,4	91,8	94,1
¹³ C-HxCDD	105,9	92,3	75,9	90,0	82,2	70,8	88,5	92,1	86,0
¹³ C-HpCDD	89,9	87,4	64,4	83,7	86,9	62,7	81,2	79,5	72,0
¹³ C-OCDD	89,6	85,1	67,9	73,0	75,8	63,0	78,1	78,6	61,8

Như vậy, cả ba than H2, AX21 và FAS-MD đều đáp ứng được yêu cầu trong phân tích theo tiêu chuẩn BS.EN1948-2: 2006 và US.EPA8290. So với than FAS-MD đã được sử dụng nhiều năm thì các than AX21, H2 đều hấp phụ rất tốt PCDD/PCDF từ dịch chiết của mẫu và giải hấp nhanh gần như hoàn toàn chỉ bằng 5 ml toluen nóng. Đã giảm được 15-35 ml (chiếm 75-87,5%), thậm chí đến 75-95 ml (93,7-95%) so với lượng toluen sử dụng theo BSEN 1948-2: 2006 và US.EPA8290.

Bảng 3.23, 3.24, 3.25 cho thấy hiệu suất thu hồi các chất chuẩn đánh dấu đối với cả ba than là khá cao. Than AX21 đạt hiệu suất từ 73,0 đến 113,3%; than H2 đạt 75,8-104,1%; than FAS-MD đạt 61,8-109,6% và đều đạt trong khoảng cho phép 30-150% của các phương pháp phân tích. Như vậy, sử dụng các than AX21, H2 bằng cách chuẩn bị cột như ở mục 2.8 sẽ ứng dụng được trong phân tích để tách PCDD/PCDF ra khỏi nền mẫu cũng như làm giàu chúng.

So sánh kết quả phân tích 65 mẫu có sử dụng than AX21 do Phòng Phân tích Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga thực hiện với các phòng thí nghiệm quốc tế có uy tín ở Nga, Nhật Bản, Đức, Thụy Điển, Canada cho thấy có sự tương đồng và phù hợp về nồng độ tìm thấy của các chất PCDD/PCDF cũng như tổng độ độc TEQ_{PCDD/PCDF}.

Kết quả phân tích 26 mẫu có sử dụng than AX21, bước đầu ứng dụng than H2 trong liên kết chuẩn quốc tế với khoảng 200 phòng thí nghiệm do Trung tâm nghiên

cứu liên kết chuẩn quốc tế INTERCAL (Thụy Điển) và Chương trình Môi trường Liên hợp quốc tổ chức đã đạt yêu cầu 100%, trong đó có 70% số mẫu đạt xuất sắc (ở trong khoảng ± 1 lần độ lệch chuẩn của đường trung bình thế giới).

3.7. Đề xuất tiêu chuẩn kỹ thuật của than hoạt tính ứng dụng trong phân tích và xử lý nước nhiễm dioxin

Trên cơ sở mối quan hệ giữa các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính (mục 3.1.2) với hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF trong dung dịch (mục 3.2.2), nghiên cứu hấp phụ trên cột than H2 (mục 3.5) và ứng dụng thành công than AX21, H2 trong phân tích PCDD/PCDF (mục 3.6), xin đề xuất tiêu chuẩn kỹ thuật của than hoạt tính ứng dụng trong phân tích dioxin và xử lý nước nhiễm dioxin như sau:

- Tổng thể tích các mao quản ($V_{\text{tổng}}$): $\geq 1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- Thể tích các mao quản lớn ($V_{\text{lớn}}$): $\geq 1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- Thể tích các mao quản trung bình (V_{trung}): $\geq 0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- Thể tích các mao quản nhỏ ($V_{\text{nhỏ}}$): $\geq 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$,
- Diện tích bề mặt riêng (S_{BET} hấp phụ benzen): $\geq 680 \text{ m}^2/\text{g}$,
- Hiệu suất hấp phụ $\text{TEQ}_{\text{PCDD/PCDF}}$: $\geq 97\%$ (với 50 ml mẫu thử, nồng độ $8 \mu\text{g/l}$),
- Không tạo ra các chất nhiễu trong nước và trong mẫu phân tích,
- Nếu ứng dụng trong phân tích: giải hấp phụ được $\geq 90\%$ PCDD/PCDF.

3.8. Kết luận chương 3

Đã xác định được các thông số kỹ thuật đặc trưng của than hoạt tính, đánh giá được hiệu quả hấp phụ dioxin của 15 mẫu than từ các nguồn nguyên liệu gỗ, khoáng, gạo dứa, nhựa hắc ín. Mao quản trung bình và mao quản lớn đóng vai trò quyết định khả năng hấp phụ dioxin trong dung dịch.

Đã đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ lên khả năng hấp phụ, tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF trên các than lựa chọn là H2, BAU-A, AX21; lên đường cong thoát của quá trình hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than H2. Tính toán được các thông số hấp phụ K_F , n (theo phương trình Freundlich); K_L , a_m (Langmuir) và Z_0 , k_a , N_0 (Bohart và Adams). Sử dụng các thông số này để mô tả, so sánh ảnh hưởng của các yếu tố lên quá trình hấp phụ PCDD/PCDF.

Khẳng định giai đoạn khuếch tán trong mao quản quyết định tốc độ hấp phụ. Tính được hiệu quả hấp phụ PCDD/PCDF theo thời gian. Than H2 của Việt Nam có khả năng hấp phụ tương đương với các than AX21, BAU-A nhập ngoại.

Kết quả tham gia liên kết chuẩn quốc tế và kiểm tra chéo đã khẳng định quy trình phân tích các mẫu môi trường, sinh học có sử dụng than AX21, H2 là phù hợp.

Đã đề xuất tiêu chuẩn kỹ thuật của than hoạt tính dùng trong phân tích dioxin và xử lý nước nhiễm dioxin.

KẾT LUẬN

Nội dung nghiên cứu thực hiện trong luận án có ý nghĩa khoa học và thực tiễn nhằm góp phần hoàn thiện công nghệ xử lý ô nhiễm, quy trình phân tích dioxin. Trên cơ sở những kết quả đã đạt được, có thể rút ra một số kết luận như sau:

1. Đã nghiên cứu một cách hệ thống đặc điểm quá trình hấp phụ các chất đồng loại PCDD/PCDF trong dung dịch trên 15 mẫu than hoạt tính, trong đó có 11 mẫu than của Việt Nam và 4 mẫu than của nước ngoài. Khả năng hấp phụ phụ thuộc vào một số tính chất như thể tích mao quản, diện tích bề mặt, nguồn nguyên liệu chế tạo than..., trong đó, thể tích mao quản trung bình và mao quản lớn có ảnh hưởng quyết định đến khả năng hấp phụ. Các than gỗ H2, BAU-A và than nhựa hắc ín AX21 với thể tích mao quản trung bình 0,103-0,162 cm³/g, thể tích mao quản lớn 1,370-1,622 cm³/g có khả năng hấp phụ tốt nhất, hiệu quả hấp phụ đạt trên 92,6%. Các than gáo dừa với thể tích mao quản trung bình và mao quản lớn nhỏ hơn (0,035-0,065 cm³/g và 0,140-0,217 cm³/g) có khả năng hấp phụ kém nhất, hiệu quả chỉ đạt 34,7-57,5%. Đã làm rõ cơ sở khoa học để lựa chọn loại than và đề xuất tiêu chuẩn kỹ thuật của than hoạt tính ứng dụng trong lĩnh vực phân tích, xử lý nước nhiễm dioxin.

2. Đã xác định được quy luật ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ như nồng độ ban đầu, pH, nhiệt độ, môi trường hòa tan ... lên khả năng hấp phụ PCDD/PCDF trên các than H2, AX21, BAU-A. Luận án đã chứng minh được than gỗ H2 của Việt Nam phù hợp với mục đích xử lý nước nhiễm dioxin và phân tích dioxin; hiệu quả hấp phụ tương đương với các than AX21, BAU-A nhập ngoại.

3. Sự hấp phụ các chất đồng loại PCDD/PCDF trên than hoạt tính tuân theo các phương trình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir với hệ số tương quan rất cao (r^2 ở trong khoảng 0,911-0,999). Đã mô tả, so sánh ảnh hưởng của các yếu tố lên quá trình hấp phụ PCDD/PCDF trên than bằng các thông số hấp phụ K_F , n (phương trình Freundlich) và K_L , a_m (phương trình Langmuir). Trong đó phương trình Freundlich là thích hợp nhất để xử lý các số liệu thực nghiệm hấp phụ PCDD/PCDF trong dung dịch.

4. Đã đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố nồng độ, nhiệt độ, pH, kích thước hạt, môi trường hòa tan đến tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF trên than hoạt tính. Khẳng định giai đoạn khuếch tán trong mao quản quyết định tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF.

5. Đã tính toán được các thông số hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than H2 (thời gian hoạt động, tầng chết, hằng số tốc độ, dung lượng hấp phụ) từ đường cong thoát ứng với chiều cao tầng than khác nhau. Các thông số này chịu ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy, nhiệt độ, nồng độ, pH, kích thước hạt than, môi trường hòa tan.

6. Đã tìm được điều kiện tối ưu để ứng dụng than gỗ hoạt tính H2 của Việt Nam trong phân tích mẫu, làm tăng mức độ làm giàu mẫu, tiết kiệm được nhân công, vật liệu, hóa chất, giảm được lượng chất thải nguy hại nhưng vẫn đáp ứng được yêu cầu của các tiêu chuẩn quốc tế. Đã tham gia liên kết chuẩn quốc tế phân tích mẫu thực có ứng dụng than hoạt tính H2, kết quả được Trung tâm nghiên cứu liên kết chuẩn quốc tế INTERCAL (Thụy Điển) và Chương trình Môi trường Liên hiệp quốc đánh giá đạt loại tốt. Kết quả nghiên cứu góp phần xây dựng Tiêu chuẩn quân sự 45 TQSB01: 2007 “Phương pháp phân tích policlodibenzo-p-dioxin và policlodibenzofuran bằng sắc ký khí phân giải cao/ khối phổ phân giải thấp”.

THÔNG TIN TÓM TẮT VỀ NHỮNG KẾT LUẬN MỚI CỦA LUẬN ÁN TIẾN SĨ

- 1. Tên đề tài:** *Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quy luật và hiệu quả hấp phụ dioxin của một số loại than hoạt tính*
- 2. Chuyên ngành:** Hoá lý thuyết và Hoá lý. Mã số: 62 44 31 01
- 3. Nghiên cứu sinh:** Trịnh Khắc Sáu
- 4. Người hướng dẫn:** 1- GS.TSKH Đỗ Ngọc Khuê,
2- TS Nguyễn Xuân Nét.
- 5. Cơ sở đào tạo:** Viện Khoa học và Công nghệ quân sự

Những kết luận mới của luận án:

- Đã nghiên cứu một cách hệ thống đặc điểm quá trình hấp phụ các chất đồng loại PCDD/PCDF trong dung dịch trên 15 mẫu than hoạt tính, trong đó có 11 mẫu than Việt Nam, 4 mẫu than nước ngoài. Khả năng hấp phụ phụ thuộc vào kích thước, thể tích mao quản, diện tích bề mặt, nguồn nguyên liệu chế tạo than, trong đó, tổng thể tích mao quản trung bình và mao quản lớn có ảnh hưởng quyết định. Trên cơ sở so sánh thông số kỹ thuật của các than và hiệu quả hấp phụ đã đề xuất tiêu chuẩn kỹ thuật của than hoạt tính ứng dụng trong lĩnh vực phân tích và xử lý nước nhiễm dioxin.

- Sự hấp phụ PCDD/PCDF trên than hoạt tính tuân theo các phương trình đẳng nhiệt Freundlich, Langmuir với hệ số tương quan rất cao (0,911-0,999). Đã tính được các thông số hấp phụ K_F , n , K_L , a_m và thấy phương trình Freundlich là thích hợp nhất để xử lý các số liệu thực nghiệm.

- Đánh giá được quy luật ảnh hưởng của các yếu tố nồng độ, pH dung dịch, nhiệt độ, kích thước hạt than, môi trường hòa tan đến khả năng và tốc độ hấp phụ PCDD/PCDF trên các than H2, AX21, BAU-A. Khẳng định giai đoạn khuếch tán trong mao quản quyết định tốc độ hấp phụ. Than gỗ H2 Việt Nam phù hợp với mục đích phân tích và xử lý nước nhiễm dioxin, hiệu quả hấp phụ tương đương với các than AX21, BAU-A của nước ngoài.

- Từ đường cong thoát ứng với chiều cao tầng than khác nhau đã tính được các thông số: tầng chết, hằng số tốc độ, dung lượng hấp phụ PCDD/PCDF trên cột than H2.

- Đã tìm được điều kiện tối ưu để ứng dụng than gỗ hoạt tính H2 trong phân tích, đáp ứng được yêu cầu của các tiêu chuẩn quốc tế, góp phần xây dựng Tiêu chuẩn quân sự 45 TQSB01: 2007 “Phương pháp phân tích policlodibenzo-p-dioxin và policlodibenzofuran bằng sắc ký khí phân giải cao/ khối phổ phân giải thấp”. Đã tham gia liên kết chuẩn quốc tế phân tích các mẫu thực có ứng dụng than H2 được Trung tâm nghiên cứu liên kết chuẩn quốc tế INTERCAL (Thụy Điển) và Chương trình Môi trường Liên hiệp quốc đánh giá đạt loại tốt.