

## NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH BỀ MẶT THAN HOẠT TÍNH TRÀ BẮC VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ PHẨM MÀU TRONG NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM

**Nguyễn Văn Hương**

*Trường Đại học Lâm nghiệp*

### TÓM TẮT

Than hoạt tính Trà Bắc được biến tính bằng các tác nhân oxi hóa và được áp dụng hấp phụ phẩm màu trong nước thải dệt nhuộm. Bài báo trình bày quy trình biến tính than hoạt tính bằng các tác nhân oxi hóa như  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Khảo sát ảnh hưởng nồng độ và thời gian ngâm lắ khác nhau tới khả năng hấp phụ phẩm màu thu được các điều kiện tối ưu sau: với  $\text{HNO}_3$  ở nồng độ 2M trong thời gian ngâm lắ 16h,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ở nồng độ 10% trong thời gian 12h. Khảo sát khả năng hấp phụ nhóm phẩm màu azo của các vật liệu sau khi biến tính, cho kết quả khả quan với thời gian đạt cân bằng hấp phụ nhanh hơn và tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu cao. Bằng các phương pháp hiển vi điện tử SEM, BET, phổ hồng ngoại IR đã đánh giá được đặc tính bề mặt than sau khi biến tính. Diện tích bề mặt than hoạt tính tuy giảm đi nhưng bề mặt trở nên xốp và gồ ghề hơn. Mặt khác, bề mặt than sau biến tính xuất hiện nhóm chức  $-\text{COOH}$  làm tăng khả năng hấp phụ phẩm màu.

**Từ khóa:** Azo, biến tính, nước thải dệt nhuộm, phẩm nhuộm, than hoạt tính.

### I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, trước sự phát triển ngày càng lớn mạnh của đất nước về kinh tế và xã hội, đặc biệt là sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp đã ảnh hưởng rất lớn đến môi trường sống của con người. Bên cạnh sự phát triển của nền kinh tế đất nước là hiện trạng các cơ sở hạ tầng xuống cấp trầm trọng và sự ô nhiễm môi trường đang ở mức báo động. Một trong những ngành công nghiệp gây ô nhiễm môi trường lớn là ngành dệt nhuộm. Bên cạnh các công ty, nhà máy còn có hàng ngàn cơ sở nhỏ lẻ từ các làng nghề truyền thống. Với quy mô sản xuất nhỏ, lẻ nên lượng nước thải sau sản xuất hầu như không được xử lý, mà được thải trực tiếp ra hệ thống cống rãnh và đổ thẳng xuống hồ ao, sông ngòi gây ô nhiễm nghiêm trọng tầng nước mặt, mạch nước ngầm và ảnh hưởng lớn đến sức khỏe con người.

Với dây chuyền công nghệ phức tạp, bao gồm nhiều công đoạn sản xuất khác nhau nên nước thải sau sản xuất dệt nhuộm chứa nhiều loại hợp chất hữu cơ độc hại. Độc tính của các loại thuốc nhuộm đối với môi trường sinh thái và con người là rất lớn, đặc biệt là thuốc nhuộm có thể gây ung thư cho người sử dụng.

Hơn nữa thuốc nhuộm trong nước thải rất khó loại bỏ vì chúng ổn định với ánh sáng, nhiệt độ và các tác nhân gây oxi hóa thông thường. Có nhiều phương pháp được nghiên cứu để tách loại các phẩm màu trong môi trường nước như keo tụ, hấp phụ, trao đổi ion, lọc màng, oxi hóa tăng cường... trong đó phương pháp hấp phụ thường được lựa chọn và mang lại hiệu quả cao. Than hoạt tính được chọn làm vật liệu hấp phụ phổ biến, bởi diện tích bề mặt lớn, độ bền cơ học cao. Đặc điểm quan trọng và thú vị nhất của than hoạt tính là bề mặt có thể biến tính thích hợp để thay đổi đặc điểm hấp phụ và làm cho than trở nên thích hợp hơn trong các ứng dụng đặc biệt. Nghiên cứu biến tính than hoạt tính bằng các tác nhân oxi hóa nhằm thay đổi cấu trúc bề mặt của than hoạt tính từ kỵ nước thành ưa nước, không phân cực thành phân cực, làm tăng dung lượng hấp phụ đồng thời tạo liên kết bền hơn giữa phẩm nhuộm với than hoạt tính.

Mục tiêu của nghiên cứu là biến tính bề mặt than hoạt tính Trà Bắc và khảo sát khả năng hấp phụ một số phẩm màu trong nước thải dệt nhuộm với hy vọng phát triển đa dạng các loại vật liệu này được ứng dụng để kiểm soát, xử lý

phẩm nhuộm phát thải trong quá trình thực tiễn.

## II. HÓA CHẤT VÀ THIẾT BỊ

Các hóa chất HNO<sub>3</sub>, NaOH, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> đều đạt độ sạch phân tích, được mua từ hãng Merck (Đức) dùng để làm sạch và biến tính than.

Than hoạt tính từ gáo dừa do Công ty CP Trà Bắc sản xuất được lựa chọn làm vật liệu nghiên cứu. Than hoạt tính trước khi đem biến tính được làm sạch bằng nước cất, ngâm lãc lần lượt trong các dung dịch NaOH, HCl loãng trong vài giờ, tiếp tục rửa sạch axit, sấy khô ở 110<sup>0</sup>C, loại bỏ hoàn toàn nước trong các lỗ rỗng.

Hàm lượng phẩm nhuộm còn lại sau khi hấp phụ được xác định bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử Cary 100 UV – Vis, Algilent Mỹ, giới hạn phát hiện 0,5 µg/l.

Nhóm phẩm nhuộm azo làm đối tượng nghiên cứu là nhóm thuốc nhuộm axit, bền trong khoảng pH của dung dịch rất rộng. Tùy vào môi trường của dung dịch, thuốc nhuộm cho màu sắc khác nhau, khả năng hấp thụ ánh sáng cũng khác nhau. Nhóm phẩm nhuộm azo gồm: Methyl đỏ, Methyl da cam, Alizarin vàng G được khảo sát lại khả năng hấp thụ ánh sáng ở các bước sóng, pH dung dịch khác nhau, các giá trị tối ưu được thể hiện ở bảng 01.

**Bảng 01. Một số điều kiện hấp thụ ánh sáng của các phẩm nhuộm**

TT	Tên phẩm nhuộm	Bước sóng hấp thụ (nm)	pH (dung dịch)
1	Methyl đỏ (C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	524	4
2	Methyl da cam (C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S)	504	4
3	Alizarin vàng G (C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>5</sub> )	352	7

Đánh giá đặc trưng cấu trúc bề mặt than hoạt tính trước và sau biến tính bằng phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, diện tích bề mặt riêng BET, phổ hồng ngoại IR.

## III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Oxi hóa than hoạt tính

Khả năng hấp phụ nhóm phẩm màu azo (methyl đỏ, methyl da cam, alirazin vàng G) của than hoạt tính sau khi biến tính bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> với nồng độ từ loãng tới đặc (1 – 6M) tăng dần và cao hơn than hoạt tính thường. Nồng độ axit HNO<sub>3</sub> càng tăng thì khả năng hấp phụ phẩm màu tăng theo, trong đó than biến tính bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> 2M là cao nhất và ổn định. Khi nồng độ axit HNO<sub>3</sub> tăng lên tiếp thì khả năng hấp phụ của vật liệu lại giảm, có thể do nồng độ của HNO<sub>3</sub> quá đặc làm biến đổi các nhóm chức trên bề mặt than, không thuận lợi cho quá trình hấp phụ, hoặc trong quá trình oxi hóa đã làm giảm đáng kể diện tích bề mặt của than hoạt tính. Với hy

vọng tìm được thời gian oxi hóa thích hợp, tiến hành biến tính than bằng HNO<sub>3</sub> 2M trong các thời gian oxi hóa (4 - 24h). Thời gian ngâm lãc tăng lên khả năng hấp phụ tăng và đạt cực đại với thời gian 16h. Lựa chọn nồng độ HNO<sub>3</sub> tối ưu là 2M và thời gian ngâm lãc 16h, kí hiệu vật liệu AC<sub>1</sub>.

Khảo sát tương tự với tác nhân oxi hóa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nồng độ tối ưu là 10% và thời gian ngâm lãc 12h, kí hiệu vật liệu AC<sub>2</sub>.

### 3.2. Đặc trưng cấu trúc than biến tính

Kết quả đánh giá ảnh hưởng của dung dịch biến tính đến diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính sau biến tính thể hiện trong bảng 02 cho thấy diện tích bề mặt của than biến tính giảm. Tuy nhiên nhờ kết quả chụp phổ hồng ngoại IR trên 3 vật liệu cho thấy trên than hoạt tính biến tính AC<sub>1</sub>, AC<sub>2</sub> xuất hiện nhiều liên kết –OH, –C=O các liên kết này được giả thiết là do trên bề mặt than oxi hóa có tồn tại nhóm chức – COOH của axit cacboxylic được tạo ra

trong quá trình oxi hóa than, là nhóm chức tạo ra các tâm hoạt động có thể tham gia quá trình

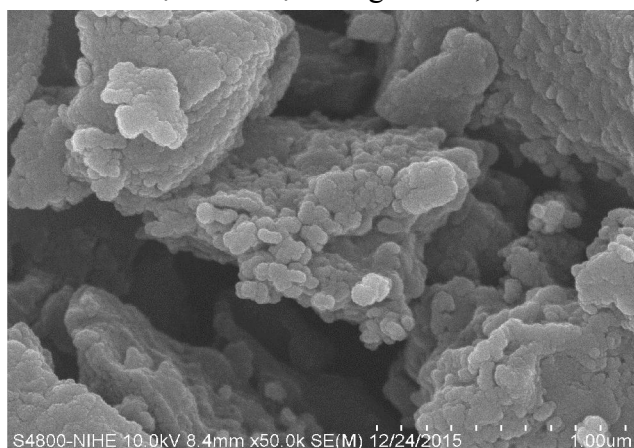
hấp phụ phẩm màu trong nước.

**Bảng 02. Diện tích bề mặt than hoạt tính trước và sau biến tính**

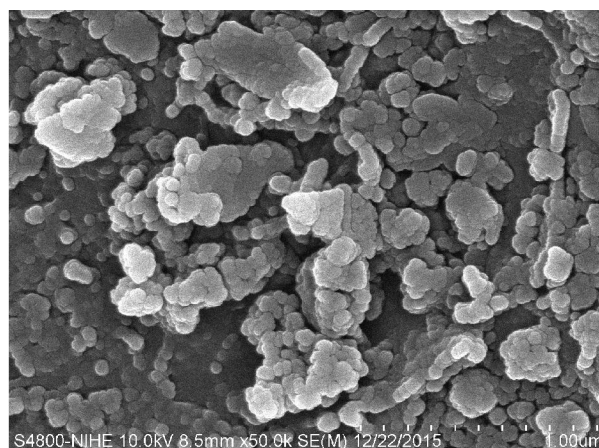
AC	AC <sub>0</sub>	AC <sub>1</sub>	AC <sub>2</sub>
Diện tích (m <sup>2</sup> /g)	979,16	929,36	935,68
Liên kết	C-H, -C=C-	-OH, -C=O	-C=O

Bề mặt của than hoạt tính trước và sau khi biến tính được thể hiện trong hình 3, hình 4 và

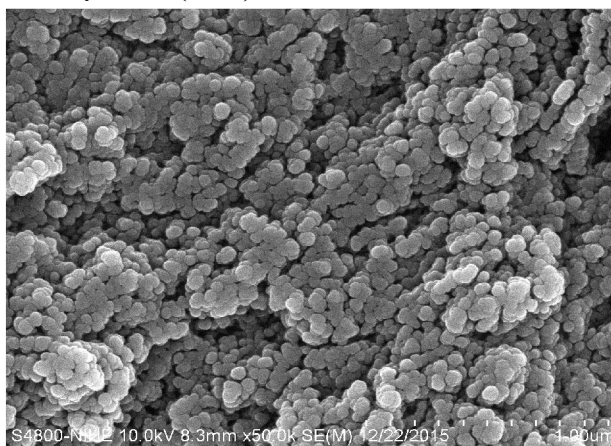
hình 5.



**Hình 03. Ảnh SEM than hoạt tính (AC<sub>0</sub>)**



**Hình 04. Ảnh SEM than biến tính (AC<sub>1</sub>)**



**Hình 05. Ảnh SEM than biến tính (AC<sub>2</sub>)**

Mẫu được chụp tại Phòng Thí nghiệm vật liệu và công nghệ thân thiện với môi trường – Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ - Đại học Bách khoa Hà Nội. Từ những ảnh chụp bề mặt của vật liệu nhận thấy bề mặt của các vật liệu được biến xốp và gồ ghề hơn.

**3.3. Khảo sát khả năng hấp phụ phẩm màu của từng vật liệu**

Trong quá trình hoạt hóa than từ gáo dừa

tạo ra được rất nhiều các lỗ xốp làm tăng diện tích bề mặt, ngoài ra nó còn để lại nhiều nhóm chức trên bề mặt than. Chính vì vậy pH của dung dịch phẩm màu ảnh hưởng rất nhiều đến các nhóm chức trên bề mặt than hoạt tính trước và sau biến tính. Tiến hành khảo sát ảnh hưởng của pH, thời gian đạt cân bằng hấp phụ đối với từng vật liệu (AC<sub>0</sub>, AC<sub>1</sub>, AC<sub>2</sub>).

Giá trị pH và thời gian đạt cân bằng hấp phụ

được sử dụng vào thí nghiệm tính toán tải trọng hấp phụ cực đại từng phẩm màu đối với vật liệu. Để so sánh khả năng hấp phụ phẩm màu giữa các vật liệu với nhau, sử dụng giá

trị tải trọng hấp phụ Q, trong đó giá trị tải trọng cực đại tuân theo đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Kết quả được thể hiện trong bảng 03.

**Bảng 03. Tải trọng hấp phụ cực đại phẩm màu của từng vật liệu**

Vật liệu		Phẩm nhuộm		
		Methyl đỏ	Methyl da cam	Alizarin vàng G
AC <sub>0</sub>	pH	4	4	7
	Thời gian cân bằng	90 phút	90 phút	90 phút
	Q <sub>max</sub>	6.41 mg/g	6.32 mg/g	5.52 mg/g
AC <sub>1</sub>	pH	4	4	7
	Thời gian cân bằng	60 phút	60 phút	60 phút
	Q <sub>max</sub>	9.80 mg/g	9.34 mg/g	7.25 mg/g
AC <sub>2</sub>	pH	2	2	7
	Thời gian cân bằng	60 phút	60 phút	60 phút
	Q <sub>max</sub>	7.94 mg/g	7.75 mg/g	6.10 mg/g

Từ số liệu của bảng 03 cho thấy khả năng hấp phụ phẩm màu của than hoạt tính sau biến tính cao hơn hẳn so với than hoạt tính ban đầu trong thời gian đạt cân bằng hấp phụ ngắn hơn.

#### IV. KẾT LUẬN

Than hoạt tính biến tính bằng tác nhân oxy hóa (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) cho hiệu suất loại bỏ phẩm màu cao hơn so với than hoạt tính ban đầu. Ảnh hưởng của nồng độ, thời gian ngâm lắ trong dung dịch oxy hóa đến khả năng hấp phụ phẩm màu rất rõ ràng. Hiệu suất hấp phụ tăng mặc dù diện tích bề mặt của than hoạt tính biến tính giảm. Ngoài ra, than hoạt tính biến tính bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> cho khả năng hấp phụ cả 3 loại phẩm màu cao hơn so với than hoạt tính biến tính bằng dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Các kết quả nghiên cứu đều thực hiện ở nhiệt độ thường, dễ dàng thực hiện trong điều kiện

không quá phức tạp, khả năng ứng dụng thực tiễn tốt, phục vụ cho nhu cầu sử dụng thực tế của người dân.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bansal R.C., Goyal M.(2005), *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, USA.
2. Biniak S. (1997), "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups", *Carbon*, Vol. 35(12), pp.1799 - 1810.
3. Chen J. P. (2003), "Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption", *Carbon*, Vol 41, pp. 1979 - 1986.
4. Marsh Harry, Rodriguez - Reinoso Francisco (2006), *Activated Carbon*, Elsevier, Spain.
5. Matsumoto Masafumi et al (1994), "Surface modification of carbon whiskers by oxidation treatment", *Carbon*, Vol. 32 (I), pp. 111 - 118.
6. Nguyễn Đình Triệu (1999), *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.

## **RESEARCHING SURFACE MODIFICATION OF ACTIVATED CARBON AT TRA BAC COMPANY AND EXPLORING THE ABSORPTION CAPACITY SOME COLORINGS IN THE TEXTILE WASTEWATER**

**Nguyen Van Huong**

*Vietnam National University of Forestry*

### **SUMMARY**

Tra Bac activated carbon was modified by the oxidizing agent and applied adsorption coloring of textile wastewater. This paper presents the process of activated carbon modified by the oxidizing agent such as HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Survey affection of concentration and soaking time for different shakes led to the following results: with HNO<sub>3</sub> at molarity 2M in 16 hours shaking and soaking time, with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at concentration 10% in 12 hours. Survey adsorption capacity of the group azo dyes after modified material, the positive results achieved balance with time faster absorption and adsorption maximum payload of advanced materials. By the method of electron microscopy SEM, BET, IR spectrum were evaluated surface characteristics of coal after denaturation. The activated carbon surface has reduced but has become more porous and rugged. On the other hand, the coal surface post-modification appear -COOH to increase the absorption capacity coloring.

**Keywords:** Activated carbon, azo, denaturation, dyes, textile wastewater.

**Ngày nhận bài** : 22/8/2016  
**Ngày phản biện** : 22/10/2016  
**Ngày quyết định đăng** : 28/10/2016