

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

TÔ VĂN THIỆP

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ TỪ
PHA LỎNG CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT NITRO CỦA
PHENOL VÀ TOLUEN LÀ THÀNH PHẦN
CỦA VẬT LIỆU NỔ**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

HÀ NỘI – 2011

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

TÔ VĂN THIỆP

**NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ TỪ
PHA LỎNG CỦA MỘT SỐ DẪN XUẤT NITRO CỦA
PHENOL VÀ TOLUEN LÀ THÀNH PHẦN
CỦA VẬT LIỆU NỔ**

Chuyên ngành: Hoá lý thuyết và hoá lý

MÃ SỐ: 62 44 31 01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS.TSKH. Đỗ Ngọc Khuê
2. TS. Đinh Ngọc Tấn

HÀ NỘI - 2011

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Các kết quả nghiên cứu đưa ra trong luận án là trung thực. Những kết luận khoa học chưa từng được ai công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

Ngày tháng năm 2011

Tác giả

Tô Văn Thiệp

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TSKH Đỗ Ngọc Khuê và TS Đinh Ngọc Tấn đã chỉ đạo, hướng dẫn tận tình sâu sát và giúp đỡ tôi trong suốt quá trình thực hiện cũng như hoàn thành bản luận án này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Thủ trưởng, cán bộ nhân viên Viện Công nghệ mới / Viện Khoa học và Công nghệ quân sự đã hỗ trợ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình thực hiện luận án

Tôi xin trân trọng cảm ơn Phòng Đào tạo, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự đã giúp đỡ tôi trong suốt thời gian học tập, nghiên cứu và hoàn thành luận án.

Tôi xin trân trọng cảm ơn Viện Hoá học-Môi trường Quân sự/Bộ Tư lệnh Hoá học; Viện Hoá học- Vật liệu/ Viện Khoa học và Công nghệ quân sự; Viện Hoá học/Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã giúp đỡ, trong quá trình thực hiện luận án.

Tô Văn Thiệp

MỤC LỤC

	<i>trang</i>
Danh mục ký hiệu, chữ viết tắt	
Danh mục các bảng	
Danh mục các hình vẽ, đồ thị	
MỞ ĐẦU	1
Chương 1 - TỔNG QUAN	4
1.1. Khái niệm chung về hấp phụ	4
1.2. Phân loại hấp phụ	5
1.2.1. Hấp phụ vật lý.....	5
1.2.2. Hấp phụ hóa học	7
1.2.3. Hấp phụ tĩnh điện	7
1.3. Các đặc trưng của quá trình hấp phụ	8
1.3.1. Năng lượng và thế năng hấp phụ.....	8
1.3.2. Hệ số hấp phụ và khử hấp phụ	9
1.3.3. Thời gian hấp phụ	9
1.3.4. Nhiệt hấp phụ tích phân	9
1.3.5. Nhiệt hấp phụ vi phân	10
1.4. Lý thuyết cơ bản về qu, tr×nh hấp phụ	10
1.4.1. Hấp phụ pha khí	10
1.4.2. Hấp phụ pha lỏng	13
1.4.3. Đặc điểm của than hoạt tính.....	21
1.5. Hiện trạng nghiên cứu về các quá trình hấp phụ các dẫn xuất nitro của toluen và phenol	24
1.5.1. Hiện trạng nghiên cứu về hấp phụ các chất hữu cơ từ pha lỏng và ứng dụng trong xử lý môi trường.....	24
1.5.2. Hiện trạng nghiên cứu quá trình hấp phụ từ pha lỏng của các dẫn xuất nitro của toluen và phenol là thành phần vật liệu nổ.....	24
Chương 2 - ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	41
2.1. Đối tượng nghiên cứu	41
2.2. Phương pháp nghiên cứu	41
2.2.1. Phương pháp chuẩn bị chất hấp phụ.....	41
2.2.2. Phương pháp xác định các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính.....	41
2.2.3. Phương pháp xác định chỉ số axit - bazơ và đặc tính bề mặt của than hoạt tính.....	45
2.2.4. Phương pháp xác định chỉ số hấp phụ iốt của than hoạt tính	46
2.3.5. Điều kiện phân tích định lượng các dẫn xuất nitro của toluen và phenol bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.....	

2.3.6. Phương pháp thực nghiệm	47
2.3.7. Phương pháp xử lý số liệu	57
Chương 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	58
3.1. Khảo sát lựa chọn phương pháp phân tích	58
3.1.1. Phổ tử ngoại khả kiến đặc trưng của các dẫn xuất nitro của toluen và phenol.....	58
3.1.2. Khảo sát đặc trưng sắc đồ HPLC của các dẫn xuất nitro của toluen và phenol.....	63
3.2. Khảo sát lựa chọn vật liệu hấp phụ để nghiên cứu động học quá trình hấp phụ các dẫn xuất nitro của toluen và phenol từ pha lỏng	66
3.2.1. Khảo sát khả năng hấp phụ các dẫn xuất nitro của toluen và phenol từ pha lỏng lên một số chất hấp phụ.....	66
3.2.2. Cấu trúc xốp và diện tích bề mặt của các loại than hoạt tính... ..	67
3.2.3. Chỉ số axit - bazơ và đặc tính bề mặt của than hoạt tính.....	72
3.2.4. Chỉ số hấp phụ iốt của than hoạt tính.....	76
3.3. Xác định hàm đặc trưng quá trình hấp phụ các dẫn xuất nitro của toluen và phenol	76
3.4. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của các hệ trong môi trường nước..	80
3.4.1. Thiết lập các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo lý thuyết Toth	80
3.4.2. Thiết lập các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo lý thuyết Freundlich.....	84
3.5. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ	89
3.5.1. Ảnh hưởng của pH môi trường	89
3.5.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và nhiệt động học quá trình hấp phụ	97
3.5.3. Ảnh hưởng của thời gian và động học quá trình hấp phụ	101
3.5.4. Ảnh hưởng của hỗn hợp các dẫn xuất nitro của toluen và phenol.....	105
3.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi đến khả năng hấp phụ	108
Chương 4 - ứng dụng kết quả nghiên cứu để hoàn thiện công nghệ xử lý nước thải nhiễm các dẫn xuất nitro của toluen và phenol.....	116
4.1. Thiết lập mô hình tính toán lượng chất hấp phụ	115
4.1.1. Cơ sở thiết lập	115
4.1.2. Đối với các dung dịch chứa 01 chất ô nhiễm	115
4.1.3. Đối với các dung dịch chứa nhiều hơn 01 chất ô nhiễm	116
4.1.4. Kiểm tra sự phù hợp của mô hình.....	118

4.2. Ứng dụng kết quả nghiên cứu để hoàn thiện công nghệ xử lý nước thải chứa TNT và nước thải sản xuất DNT bằng phương pháp hấp phụ	119
4.2.1. Sơ đồ công nghệ và nguyên lý hoạt động.....	119
4.2.2. Điều kiện công nghệ để xử lý nước thải chứa TNT bằng phương pháp hấp phụ trên than hoạt tính.....	120
4.2.3. Điều kiện công nghệ xử lý nước thải chứa sản xuất DNT.....	123
4.3. Ứng dụng kết quả nghiên cứu để hoàn thiện giải pháp công nghệ tổng hợp xử lý nước thải chứa một số thành phần vật liệu nổ.....	125
Kết luận	128
Danh mục các công trình	130
Tài liệu tham khảo	131
Phụ lục	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

a	Dung lượng hấp phụ
AG	Than hoạt tính ép viên (Nga).
A°	Anstron
a _m , a _{max}	Dung lượng hấp phụ cực đại
B	Hàng số cấu trúc xếp theo Dubinin
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D	Debye
DNP	Dinitrophenol
DNT	Dinitrotoluen
đvC	Đơn vị cacbon
E _C	Năng lượng cảm ứng (lực Debye)
E _d	Năng lượng tương tác định hướng
E _L	Năng lượng tán xạ London
E _t	Năng lượng tương tác do tĩnh điện
GC-MS	Phương pháp sắc ký khí khối phổ
HPLC	Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao
IR	Phương pháp phổ hồng ngoại
k	Hàng số Boltzmann
K _d	Hàng số phân bố
K _F	Hàng số hấp phụ Freundlich
K _L	Hàng số hấp phụ Langmuir
k ₁	Hàng số hấp phụ bậc 1
k ₂	Hàng số hấp phụ bậc 2
LD ₅₀	Liều gây chết 50% động vật thí nghiệm
m	Khối lượng chất hấp phụ
MNP	Mononitrophenol
MNT	Mononitrotoluen
P; P _s	Áp suất hơi và áp suất bão hoà của chất bị hấp phụ
q	Điện tích
SEM	Hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy).
S _{BET}	Diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính tính theo BET
T	Nhiệt độ tuyệt đối

TEM	Hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electron Microscopy)
TQ	Than hoạt tính dùng cho xử lý nước của Trung Quốc
TM	Than hoạt tính Trà Bắc (Việt Nam)
TNP	Trinitrophenol hay còn gọi là picric axit
TNR	Trinitroresorxin hay còn gọi là styphnic axit
TNT	Trinitrotoluen
UV-VIS	Phương pháp phổ tử ngoại khả kiến
V	Thể tích dung dịch
VLN	Vật liệu nổ
$V_{\text{lớn}} (\text{cm}^3/\text{g})$	Tổng thể tích các mao quản lớn của than hoạt tính
$V_{\text{nhỏ}} (\text{cm}^3/\text{g})$	Tổng thể tích các mao quản của than hoạt tính
$V_{\text{tổng}} (\text{cm}^3/\text{g})$	Tổng thể tích xốp của than hoạt tính
$V_{\text{trung}} (\text{cm}^3/\text{g})$	Tổng thể tích các mao quản trung bình của than hoạt tính
W_o	Thể tích không gian hấp phụ của mao quản nhỏ theo Dubinin
μ	Mô men lưỡng cực
ψ_c	Hàm đặc trưng theo Toth
ΔG	Biến thiên năng lượng tự do Gibbs
ΔH	Nhiệt hấp phụ
ΔS	Độ giảm Entropi hấp phụ

DANH MỤC CÁC BẢNG

- Bảng 2.1: Điều kiện phân tích định lượng các dẫn xuất nitro của toluen và phenol bằng phương pháp HPLC
- Bảng 2.2: Điều kiện thí nghiệm đánh giá hiệu suất hấp phụ của các dẫn xuất nitro của toluen và phenol
- Bảng 2.3: Điều kiện thí nghiệm xác định các thông số hàm đặc trưng ψ_c
- Bảng 2.4: Điều kiện thí nghiệm ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ
- Bảng 2.5: Điều kiện thí nghiệm ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ
- Bảng 2.6: Điều kiện thí nghiệm ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ
- Bảng 2.7: Điều kiện thí nghiệm ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ
- Bảng 2.8: Điều kiện thí nghiệm ảnh hưởng của dung môi hữu cơ trong môi trường nước đến hiệu quả hấp phụ TNT của than TQ
- Bảng 3.1. Đặc trưng phổ UV-VIS của các dẫn xuất nitro của toluen và phenol
- Bảng 3.2. Một số đặc trưng sắc ký của các dẫn xuất nitro của toluen và phenol
- Bảng 3.3: Hiệu suất hấp phụ (%) của một số loại than hoạt tính đối với các dẫn xuất nitro của toluen và phenol
- Bảng 3.4: Hiệu suất hấp phụ của một số loại zeolit và bentonit đối với các dẫn xuất nitro của toluen và phenol
- Bảng 3.5. Các thông số cấu trúc xốp của than hoạt tính TQ, TM và AG
- Bảng 3.6: Chỉ số pH của các loại than hoạt tính trong môi trường nước
- Bảng 3.7: Các tham số của hàm đặc trưng ψ_c
- Bảng 3.8: Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Toth
- Bảng 3.9: Các thông số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich
- Bảng 3.10: Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich
- Bảng 3.11: Các thông số phương trình đẳng nhiệt hấp phụ theo (3.14)
- Bảng 3.12: Các tham số đặc trưng cho các hệ hấp phụ
- Bảng 3.13: Phương trình mô tả sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ của than hoạt tính vào nồng độ ion H^+ trong dung dịch
- Bảng 3.14: Các thông số nhiệt động của các hệ hấp phụ