

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

---

TRẦN QUANG SÁNG

**NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ CỦA THAN HOẠT TÍNH  
DẠNG SIÊU MỊN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2014

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ QUỐC PHÒNG

VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ QUÂN SỰ

---

**TRẦN QUANG SÁNG**

**NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ CỦA THAN HOẠT TÍNH  
DẠNG SIÊU MỊN**

Chuyên ngành: Hóa lý thuyết và hóa lý

Mã số: 62 44 01 19

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. GS. TSKH Đỗ Ngọc Khuê
2. PGS. TS Lê Huy Du

**HÀ NỘI - 2014**

## 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 2014*

**Tác giả**

**Trần Quang Sáng**

## LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới GS.TSKH Đỗ Ngọc Khuê và PGS. TS Lê Huy Du đã chỉ đạo, hướng dẫn tận tình sâu sát, 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 KH&CN 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 Thủ trưởng Viện KH&CN quân sự, Phòng Đào tạo/ Viện KH&CN 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 KH&CN quân sự; Viện Hóa học/ Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam; Khoa Hóa học/ Trường ĐHSP Hà Nội đã giúp đỡ, trong quá trình thực hiện luận án.

Xin chân thành cảm ơn gia đình, người thân, đồng nghiệp và bạn bè đã quan tâm, ủng hộ, cổ vũ động viên tôi hoàn thành công trình này.

*Trần Quang Sáng*

## MỤC LỤC

Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt	v
Danh mục các bảng	vii
Danh mục các hình vẽ, đồ thị	ix
<b>MỞ ĐẦU</b>	1
<b>Chương I - TỔNG QUAN</b>	4
<b>1.1. Những khái niệm chung về than hoạt tính</b>	4
1.1.1. Sơ lược về than hoạt tính	6
1.1.2. Cấu trúc than hoạt tính	6
1.1.3. Sản xuất than hoạt tính và than hoạt tính siêu mịn	13
<b>1.2. Tính chất hấp phụ của than hoạt tính</b>	19
1.2.1. Nhiệt động học hấp phụ	20
1.2.2. Động học hấp phụ trên than hoạt tính và than hoạt tính siêu mịn	30
<b>1.3. Hiện trạng nghiên cứu ứng dụng than hoạt tính và than hoạt tính siêu mịn trong thực tế</b>	33
1.3.1. Ứng dụng trong quân sự	33
1.3.2. Ứng dụng trong y học	35
1.3.3. Ứng dụng trong công nghiệp hóa mỹ phẩm	36
1.3.4. Ứng dụng trong lĩnh vực xử lý môi trường và các lĩnh vực khác	37
<b>Chương 2 - ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b>	39
<b>2.1. Đối tượng nghiên cứu</b>	39
<b>2.2. Nguyên liệu, hóa chất và thiết bị nghiên cứu</b>	39
2.2.1. Nguyên liệu	39
2.2.2. Các hoá chất dùng trong nghiên cứu	39
2.2.3. Thiết bị công nghệ dùng trong phân tích đo đạc	40
<b>2.3. Phương pháp nghiên cứu</b>	41
2.3.1. Phương pháp tạo kích thước hạt than	41
2.3.2. Phương pháp xác định phân bố kích thước và cấu trúc bề mặt	42
2.3.3. Phương pháp xác định tỷ trọng than hoạt tính	44
2.3.4. Phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt nitơ ở nhiệt độ (-196) <sup>0</sup> C	45
2.3.5. Phương pháp hấp phụ benzen	49
2.3.6. Phương pháp phân tích, xác định hàm lượng các chất hữu cơ	51

<b>Chương 3 - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN</b>	55
<b>3.1. Đặc điểm nghiên cứu phân bố kth của các mẫu than hoạt tính siêu mịn được chế tạo bằng phương pháp nghiền bi</b>	55
3.1.1. Đặc điểm phân bố kth than siêu mịn chế tạo từ THT Trà Bắc	55
3.1.2. Đặc điểm phân bố kth than siêu mịn chế tạo từ THT TQ	59
3.1.3. Đặc điểm phân bố kth than siêu mịn chế tạo từ THT tre	62
<b>3.2. Xác định tính chất, cấu trúc xốp của các mẫu than sau nghiền</b>	66
3.2.1. Đánh giá cấu trúc xốp thông qua hấp phụ nitơ	66
3.2.1.1. <i>Khảo sát sự hấp phụ nitơ trên THT Trà Bắc</i>	66
3.2.1.2. <i>Khảo sát sự hấp phụ nitơ trên THT Trung Quốc</i>	72
3.2.1.3. <i>Khảo sát sự hấp phụ nitơ trên THT Tre</i>	74
3.2.2. Khả năng hấp phụ hơi benzen của các loại THT	79
3.2.2.1. <i>Khảo sát khả năng hấp phụ benzen trên THT Trà Bắc</i>	79
3.2.2.2. <i>Khảo sát khả năng hấp phụ benzen trên THT Trung Quốc</i>	82
3.2.2.3. <i>Khảo sát khả năng hấp phụ benzen trên THT Tre</i>	84
<b>3.3. Nghiên cứu quá trình hấp phụ đẳng nhiệt và động học hấp phụ của THT có kích thước siêu mịn trong môi trường nước</b>	87
3.3.1. Đặc điểm quá trình hấp phụ MB trên các mẫu THT siêu mịn	87
3.3.1.1. <i>Đẳng nhiệt hấp phụ MB trên các mẫu THT siêu mịn</i>	87
3.3.1.2. <i>Động học hấp phụ của MB trên các mẫu THT siêu mịn</i>	100
3.3.2. Đặc điểm quá trình hấp phụ TNR trên các mẫu THT siêu mịn	107
3.3.2.1. <i>Đẳng nhiệt hấp phụ TNR trên các mẫu THT siêu mịn</i>	108
3.3.2.2. <i>Động học hấp phụ với TNR trên các mẫu THT siêu mịn</i>	117
3.3.3. Đặc điểm quá trình hấp phụ TNT trên các mẫu THT siêu mịn	121
<b>3.4. Nghiên cứu đề xuất phương án áp dụng THT siêu mịn cho công nghệ xử lý nước thải nhiễm TNT</b>	125
3.4.1. Thiết lập mô hình tính toán xử lý nước thải nhiễm TNT theo mẻ	125
3.4.2. Cơ sở đề cương áp dụng THT siêu mịn cho xử lý nước thải nhiễm TNT theo mẻ	126
3.4.3. Tính toán áp dụng THT siêu mịn cho xử lý nước thải nhiễm TNT theo động học hấp phụ	129
<b>KẾT LUẬN</b>	133
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ</b>	135
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b>	136

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

B	Hằng số cấu trúc xếp theo Dubinin
BET	Brunauer-Emmett-Teller
$C_e$	Nồng độ chất bị hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng
$C_0$	Nồng độ chất bị hấp phụ
D	Kích thước hạt
d	Đường kính mao quản
GC-MS	Phương pháp sắc ký khí khối phổ
HPLC	Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao
$K_F$ ,	Hằng số hấp phụ Freundlich
$K_S$	Hằng số hấp phụ Freundlich theo mô hình hấp phụ vô
$K_L$	Hằng số hấp phụ Langmuir
$k_1$	Hằng số hấp phụ bậc 1
$k_2$	Hằng số hấp phụ bậc 2
kth	Kích thước hạt
m	Khối lượng chất hấp phụ
MB	Methylthionine chloride (methylene blue) còn gọi là xanh mêtylen
M	Phân tử gam
n	Hệ số mũ hấp phụ của phương trình Freundlich
$N_A$	Số Avogadro
P; Ps	áp suất hơi và áp suất bão hoà của chất bị hấp phụ
$q_e, q_t$	Dung lượng hấp phụ cân bằng và tại thời điểm t
$q_{max}$	Dung lượng hấp phụ cực đại
r	Bán kính mao quản
SEM	Hiển vi điện tử quét (Scanning Electron Microscopy).
$S_{BET}$	Diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính tính theo BET
$S_{BJH}$	Bề mặt ngoài của mao quản trung bình
$S_{tot}$	Bề mặt riêng tổng cộng
$S_{Micro}$	Bề mặt riêng của mao quản nhỏ
$S_{Ext}$	Bề mặt riêng ngoài

S	Diện tích bề mặt
TB	Trà Bắc
THT	Than hoạt tính
THT SM	Than hoạt tính siêu mịn
TNR	Trinitroresorxin còn gọi là styphnic axit
TNT	Trinitrotoluen
TQ	Trung Quốc
T	Nhiệt độ K
V	Thể tích dung dịch chất hấp phụ
$V_{BJH}$	Thể tích mao quản trung bình
$V_{Micro}$	Thể tích mao quản trnhỏ
$V_m$	Lượng chất hấp phụ ở trạng thái ngưng tụ
$V_{rắn}$	Thể tích phân chất rắn
$V_{tổng}$	Tổng thể tích xốp
$V_{lớn}$	Tổng thể tích các mao quản lớn của than hoạt tính
$V_{nhỏ}$	Tổng thể tích các mao quản nhỏ của than hoạt tính
$V_{tổng}$	Tổng thể tích xốp của than hoạt tính
$V_{trung}$	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
$\rho_t$	Khối lượng riêng thực
$\rho_b$	Khối lượng riêng biểu kiến
$\rho$	Khối lượng riêng
$\sigma$	Tiết diện ngang của phân tử chất bị hấp phụ
$\gamma$	Sức căng bề mặt
$\Delta t$	Độ tăng chiều dày t của lớp hấp phụ
$\Delta V_{hp}$	Thể tích chất hấp phụ tăng theo cơ chế đa lớp
$\Delta l_1, \Delta l_2$	Trọng lượng các giỏ mẫu trong cân Mark-Bell
$\Delta V_{hp}$	Thể tích chất hấp phụ tăng theo cơ chế đa lớp



## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1: Kích thước của GAC và PAC theo sàng	18
Bảng 3.1: Các đặc trưng cấu trúc của các mẫu THT Trà Bắc	71
Bảng 3.2. Các đặc trưng cấu trúc của các mẫu THT Trung Quốc	74
Bảng 3.3. Các đặc trưng cấu trúc của các mẫu THT tre	75
Bảng 3.4. Các thông số đặc trưng của THT TB hấp phụ benzen	81
Bảng 3.5. Các thông số đặc trưng của các mẫu THT TQ hấp phụ benzen	82
Bảng 3.6. Các thông số đặc trưng của các mẫu THT tre hấp phụ benzen	84
Bảng 3.7. Dung lượng hấp phụ của THT Trà Bắc có kth khác nhau	88
Bảng 3.8. Các thông số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich đối với hệ MB/THT Trà Bắc	90
Bảng 3.9. Các thông số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir đối với hệ MB/THT Trà Bắc	91
Bảng 3.10. Dung lượng hấp phụ của THT TQ có kth khác nhau	94
Bảng 3.11. Các thông số của phương trình đẳng nhiệt Freundlich đối với hệ MB/ THT Trung Quốc	96
Bảng 3.12. Các thông số của phương trình đẳng nhiệt Langmuir đối với hệ MB/THT Trung Quốc	97
Bảng 3.13. Các thông số phương trình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir đối với hệ MB/THT tre	98
Bảng 3.14. Mối quan hệ $C_t$ , $q_e$ theo thời gian $t$ trong quá trình hấp phụ dung dịch metylen xanh trên các mẫu THT Trà Bắc có kích thước khác nhau	100
Bảng 3.15. Phương trình thực nghiệm và hằng số tốc độ $k_2$ của THT Trà Bắc có kích thước hạt khác nhau	102
Bảng 3.16. Phương trình thực nghiệm và hằng số tốc độ $k_2$ của THT Trung Quốc có kích thước hạt khác nhau	104

Bảng 3.17. Phương trình thực nghiệm và hằng số tốc độ $k_2$	106
Bảng 3.18. Dung lượng hấp phụ của các mẫu THT Trà Bắc với TNR	108
Bảng 3.19. Các thông số đặc trưng của phương trình Freundlich và Langmuir đối với hệ TNR/THT Trà Bắc	111
Bảng 3.20. Dung lượng hấp phụ của các mẫu THT TQ với TNR	113
Bảng 3.21. Các thông số đặc trưng của phương trình Freundlich và Langmuir đối với hệ MB/THT Trung Quốc	115
Bảng 3.22. Dung lượng hấp phụ của các mẫu THT tre với TNR	116
Bảng 3.23. Các thông số Freundlich và Langmuir đối với TNR/THT tre	117
Bảng 3.24. Phương trình thực nghiệm và hằng số tốc độ $k_2$ của hệ TNR/THT Trà Bắc	118
Bảng 3.25. Phương trình thực nghiệm và hằng số tốc độ $k_2$ của hệ TNR/THT tre	120
Bảng 3.26. Dung lượng hấp phụ của các mẫu THT Trà Bắc với TNT	121
Bảng 3.27. Dung lượng hấp phụ của các mẫu THT TQ với TNT	122
Bảng 3.28. Dung lượng hấp phụ của các mẫu THT tre với TNT	122
Bảng 3.29. Các thông số phương trình đẳng nhiệt Freundlich đối với hệ TNT/THT Trà Bắc	123
Bảng 3.30. Các thông số phương trình đẳng nhiệt Freundlich đối với hệ TNT/THT Trung Quốc	123
Bảng 3.31. Các thông số phương trình đẳng nhiệt Freundlich đối với hệ TNT/THT tre	123
Bảng 3.32. Tỷ lệ chất hấp phụ trên các loại than xử lý TNT	127
Bảng 3.33. Ước lượng giá thành xử lý $1\text{m}^3$ TNT trên các loại THT SM	128
Bảng 3.34. Tham số của phương trình động học biểu kiến bậc 2 hấp phụ TNT trên than Trà Bắc	129