

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM**



NGÔ THỊ LAN ANH

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ METYL DA CAM,

METYLEN XANH CỦA CÁC VẬT LIỆU HẤP PHỤ

CHẾ TẠO TỪ BÃ MÍA

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC HÓA HỌC

Thái Nguyên, 2011

LỜI CẢM ƠN

Em xin chân thành cảm ơn sự hướng dẫn tận tình, chu đáo của PGS.TS. Lê Hữu Thiêng trong suốt quá trình hoàn thành luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn sự giúp đỡ của Ban giám hiệu, khoa Sau Đại học, khoa Hóa học trường ĐHSP Thái Nguyên.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy cô giáo, cán bộ phòng thí nghiệm khoa Hóa học trường ĐHSP Thái Nguyên và các bạn bè đồng nghiệp đã giúp đỡ, tạo điều kiện cho tôi trong suốt quá trình thực nghiệm.

Cùng với sự biết ơn sâu sắc tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu, tổ Hóa - Sinh - Trường THPT Đông Hy đã giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận văn này.

Thái Nguyên, tháng 8 năm 2011

Tác giả

Ngô Thị Lan Anh

MỤC LỤC

LỜI CẢM ƠN.....	1
MỤC LỤC	2
DANH MỤC BẢNG BIỂU	4
CHƯƠNG I _ TỔNG QUAN	7
1.1.Nước thải dệt nhuộm	7
1.1.1.Thuốc nhuộm	7
1.1.2.Nguồn phát sinh nước thải trong công nghiệp dệt nhuộm.....	8
1.1.3.Giới thiệu về metyl da cam và metylen xanh	9
1.1.3.1.Metyl da cam	9
1.1.3.2.Metylen xanh	10
1.1.4.Tác hại của ô nhiễm nước thải dệt nhuộm do thuốc nhuộm	10
1.2.Giới thiệu về phương pháp hấp phụ.....	11
1.2.1.Các khái niệm	11
1.2.2.Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ.....	13
1.2.2.1.Mô hình động học hấp phụ	13
1.2.2.2.Các mô hình đẳng nhiệt hấp phụ	13
1.2.3. Đặc điểm chung của hấp phụ trong môi trường nước	17
1.2.4. Quá trình hấp phụ động trên cột	18
1.3.Phương pháp phân tích xác định hàm lượng metyl da cam, metylen xanh	19
1.4.Giới thiệu về VLHP bã mía	20
1.5. Một số hướng nghiên cứu sử dụng bã mía làm VLHP xử lý môi trường.....	22
CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM VÀ KẾT QUẢ.....	25
2.1.Thiết bị, dụng cụ, hóa chất.....	25
2.1.1.Thiết bị và dụng cụ	25
2.1.2.Hóa chất	25
2.2.Chế tạo các VLHP từ bã mía	25
2.2.1.Chuẩn bị nguyên liệu	25
2.2.2.Chế tạo các vật liệu hấp phụ	25
2.3. Định lượng metyl da cam và metylen xanh	26
2.3.1. Định lượng metyl da cam	26
2.3.2. Định lượng metylen xanh	27
2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và các VLHP theo phương pháp hấp phụ tĩnh.	28
2.4.1. Khảo sát khả năng hấp phụ metyl da cam của nguyên liệu và các VLHP.....	28
2.4.2.Khảo sát khả năng hấp phụ metylen xanh của nguyên liệu và các VLHP	29
2.5.Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của các VLHP theo phương pháp hấp phụ tĩnh.....	30
2.5.1.Ảnh hưởng của pH.....	30
2.5.1.1.Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ metyl da cam của các VLHP.....	30
2.5.1.2.Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ metylen xanh của các VLHP.....	32
2.5.2.Ảnh hưởng của thời gian	34
2.5.2.1.Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ metyl da cam của các VLHP.....	34
2.5.2.2.Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ metylen xanh của các VLHP.....	36

2.5.3.Ảnh hưởng của khối lượng các VLHP	37
2.5.3.1.Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ metyl da cam của các VLHP.....	37
2.5.3.2.Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến khả năng hấp phụ metylen xanh của các VLHP.....	39
2.5.4.Ảnh hưởng của kích thước các VLHP	40
2.5.4.1.Ảnh hưởng của kích thước các VLHP đến khả năng hấp phụ metyl da cam của các VLHP.....	40
2.5.4.2.Ảnh hưởng của kích thước các VLHP đến khả năng hấp phụ metylen xanh của các VLHP.....	42
2.5.5.Ảnh hưởng của nồng độ metyl da cam và metylen xanh ban đầu	43
2.5.5.1.Ảnh hưởng của nồng độ metyl da cam ban đầu.....	43
2.6.Khảo sát khả năng hấp phụ và thu hồi metyl da cam, metylen xanh bằng các VLHP chế tạo từ bã mía theo phương pháp hấp phụ động trên cột.....	49
2.6.1.Chuẩn bị cột hấp phụ	49
2.6.2.Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng hấp phụ metyl da cam, metylen xanh của các VLHP	50
2.6.2.1.Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng hấp phụ metyl da cam của các VLHP.....	51
2.6.2.2.Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng hấp phụ metylen xanh của các VLHP	53
2.7. Khảo sát khả năng giải hấp metyl da cam, metylen xanh của dung dịch rửa giải NaOH ở các nồng độ khác nhau	55
2.7.1.Kết quả giải hấp metyl da cam bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ khác nhau.....	56
2.7.2. Kết quả giải hấp metylen xanh bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ khác nhau.....	58
2.8. Khảo sát khả năng tái sử dụng VLHP với VLHP đã hấp phụ metyl da cam, metylen xanh..	61
2.8.1. Kết quả của sự tái sử dụng VLHP với VLHP đã hấp phụ metyl da cam	62
2.8.2. Kết quả của sự tái sử dụng VLHP với VLHP đã hấp phụ metylen xanh	64
KẾT LUẬN.....	68
TÀI LIỆU THAM KHẢO	71

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Các nguồn chủ yếu phát sinh nước thải công nghiệp dệt nhuộm [6]	9
Bảng 1.2. Một số phương trình đẳng nhiệt hấp phụ	14
Bảng 1.3. Thành phần hoá học của bã mía [13]	22
Bảng 2.1. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metyl da cam.....	27
Bảng 2.2. Số liệu xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh.....	27
Bảng 2.3. Các thông số hấp phụ metyl da cam của nguyên liệu và VLHP	29
Bảng 2.4. Các thông số hấp phụ metylen xanh của nguyên liệu và VLHP	30
Bảng 2.5. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các VLHP đối với metyl da cam.....	31
Bảng 2.6. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ của các VLHP đối với metylen xanh.....	33
Bảng 2.7. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ của VLHP đối với metyl da cam	35
Bảng 2.8. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ của các VLHP đối với metylen xanh.....	36
Bảng 2.9. Ảnh hưởng của khối lượng VLHP đến hiệu suất hấp phụ đối với metyl da cam.....	38
Bảng 2.10. Ảnh hưởng của khối lượng các VLHP đến hiệu suất hấp phụ đối với metylen xanh.....	39
Bảng 2.11. Ảnh hưởng của kích thước VLHP đến hiệu suất và dung lượng	41
Bảng 2.13. Ảnh hưởng của nồng độ metyl da cam ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ của các VLHP	43
Bảng 2.14: Ảnh hưởng của nồng độ đầu metylen xanh đến hiệu suất hấp phụ của các VLHP 1, VLHP2.....	46
Bảng 2.15: Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b đối với hai loại VLHP.....	49
Bảng 2.16: Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metyl da cam của VLHP1	50
Bảng 2.17. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metyl da cam của VLHP2	51
Bảng 2.18. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP1.	53
Bảng 2.19. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP2.....	54
Bảng 2.20. Kết quả giải hấp metyl da cam được hấp phụ bởi VLHP1 bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ khác nhau	56
Bảng 2.21. Kết quả giải hấp metyl da cam được hấp phụ bởi VLHP2 bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ khác nhau.....	57
Bảng 2.22: Kết quả giải hấp metylen xanh được hấp phụ bởi VLHP1 bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ khác nhau	59
Bảng 2.23. Kết quả giải hấp metylen xanh được hấp phụ bởi VLHP2 bằng dung dịch NaOH ở các nồng độ khác nhau	60
Bảng 2.24. So sánh khả năng hấp phụ metyl da cam của VLHP1 mới và VLHP1 tái sinh.....	62
Bảng 2.25. So sánh khả năng hấp phụ metyl da cam của VLHP2 mới và VLHP2 tái sinh.	63
Bảng 2.26. So sánh khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP1 mới và VLHP1 tái sinh	65
Bảng 2.27. So sánh khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP2 mới và VLHP2 tái sinh.....	66

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir	16
Hình 1.2. Đồ thị sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb}	16
Hình 1.3: Mô hình cột hấp phụ	18
Hình 1.4 : Dạng đường cong thoát phân bố nồng độ chất bị hấp phụ tại điểm cuối của cột theo thời gian.	19
Hình 2.1. Đường chuẩn xác định nồng độ metyl da cam	28
Hình 2.2. Đường chuẩn xác định nồng độ metylen xanh	28
Hình 2.3. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào pH đối với metyl da cam	32
Hình 2.4. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào pH đối với metylen xanh	34
Hình 2.5. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ của các VLHP vào thời gian đối với metyl da cam	35
Hình 2.6. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ của các VLHP vào thời gian đối với metylen xanh	37
Hình 2.7. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào khối lượng các VLHP đối với metyl da cam	38
Hình 2.8. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ của các VLHP vào khối lượng đối với metylen xanh	40
Hình 2.9. Sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ của VLHP 1 và VLHP 2 vào nồng độ metyl da cam ban đầu	44
Hình 2.10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với metyl da cam	45
Hình 2.11. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với metyl da cam	45
Hình 2.12. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với metyl da cam	45
Hình 2.13. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với metyl da cam	45
Hình 2.14. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ vào nồng độ metylen xanh ban đầu	47
Hình 2.15. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với metylen xanh	48
Hình 2.16. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với metylen xanh	48
Hình 2.17. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đối với metylen xanh	48
Hình 2.18. Sự phụ thuộc của C_{cb}/q vào C_{cb} đối với metylen xanh	48
Hình 2.19. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metyl da cam của VLHP1	51
Hình 2.20. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metyl da cam của VLHP2	52
Hình 2.21. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP1	54
Hình 2.22. Ảnh hưởng của tốc độ dòng đến khả năng hấp phụ metylen xanh của VLHP2	55
Hình 2.23. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến sự giải hấp metyl da cam được hấp phụ bởi VLHP1	57
Hình 2.24: Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến sự giải hấp metyl da cam được hấp phụ bởi VLHP2	58
Hình 2.25. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH đến sự giải hấp metylen xanh được hấp phụ bởi VLHP1	61
Hình 2.26. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch NaOH đến sự giải hấp metylen xanh được hấp phụ bởi VLHP2	61
Hình 2.27. Đường cong thoát metyl da cam ra khỏi VLHP1 mới, VLHP1 tái sinh	63
Hình 2.28. Đường cong thoát metyl da cam ra khỏi VLHP2 mới, VLHP2 tái sinh	64
Hình 2.29. Đường cong thoát metylen xanh ra khỏi VLHP1 mới, VLHP1 tái sinh	66
Hình 2.30. Đường cong thoát metylen xanh ra khỏi VLHP2 mới, VLHP2 tái sinh	67

MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp như dệt may, cao su, giấy, nhựa... Do tính tan cao, các thuốc nhuộm là nguồn ô nhiễm nước và có thể thấy điều đó qua dấu vết của nước thải công nghiệp. Việc thải nước thải chứa thuốc nhuộm chưa qua xử lý vào các nguồn nước tự nhiên như sông, suối,... sẽ làm nhiễm độc các sinh vật sống trong nước và phá hủy cảnh quan môi trường tự nhiên. Trong số nhiều phương pháp xử lý nguồn nước bị nhiễm thuốc nhuộm, phương pháp hấp phụ được lựa chọn và đã mang lại hiệu quả cao. Trên thế giới, trong những năm gần đây việc tận dụng các phụ phẩm nông nghiệp, công nghiệp sẵn có, rẻ tiền chế tạo các vật liệu hấp phụ (VLHP) để tách loại các chất gây ô nhiễm nói chung, thuốc nhuộm nói riêng trong các nguồn nước đang được chú ý [16,19,21].

Chất hấp phụ thường được sử dụng là các phụ phẩm công,nông nghiệp rất phổ biến như: lõi ngô, vỏ lạc, mùn cưa, bã mía... Theo thống kê trên thế giới,khoảng 200 quốc gia và vùng lãnh thổ trồng mía và sản lượng đạt 1324,6 triệu tấn.Còn ở Việt Nam niên vụ 2010-2011,diện tích mía nguyên liệu vào khoảng 330000 ha trong đó diện tích mía tập trung của các nhà máy đường là 231856 ha với sản lượng đạt 17 triệu tấn. Mặt khác, bã mía khô chứa khoảng 34,5% xenlulozo, 24% hemixenlulozo và 22÷25% lignin. Các polime sinh học này có chứa nhóm chức hydroxyl hoặc phenolic, sau khi biến đổi hóa học có thể tạo ra các vật liệu có nhiều hoạt tính mới [17,18]. Do vậy tận dụng được nguồn bã mía chế tạo thành VLHP có khả năng xử lí ô nhiễm môi trường nước là một định hướng cần được quan tâm nghiên cứu. Trên cơ sở đó chúng tôi chọn đề tài: ***“Nghiên cứu khả năng hấp phụ metyl da cam, metylen xanh của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía”***

CHƯƠNG I

TỔNG QUAN

1.1. Nước thải dệt nhuộm

Trong nhiều thập kỷ qua, ngành công nghiệp dệt nhuộm luôn có vị trí quan trọng trong nền kinh tế quốc dân. Với các doanh nghiệp nhà nước, doanh nghiệp tư nhân, dự án liên doanh và các nhà máy có vốn đầu tư 100% nước ngoài cùng rất nhiều tổ hợp tư nhân nhỏ vừa lớn đang hoạt động trong lĩnh vực sợi, dệt, nhuộm nhằm phấn đấu đạt chỉ tiêu hơn hai tỷ mét vải vào năm 2011 cho thấy quy mô và định hướng phát triển lớn mạnh của ngành công nghiệp này. Tuy nhiên, trong số các nhà máy chỉ có nhà máy lớn có xây dựng hệ thống xử lý nước thải còn lại hầu như chưa có hệ thống xử lý vẫn còn xả trực tiếp ra môi trường. Loại nước thải dệt nhuộm có độ kiềm hoặc độ axit cao, màu đậm, có nhiều chất hữu cơ, vô cơ gây độc cho quần thể sinh vật và ảnh hưởng sức khỏe cộng đồng. Ở các ngành công nghiệp dệt may, nước thải thường có độ pH trung bình từ 9-11, chỉ số nhu cầu ôxy sinh hoá (BOD), nhu cầu ôxy hoá học (COD) có thể lên đến 700mg/l và 2.500mg/l, hàm lượng chất rắn lơ lửng... cao gấp nhiều lần giới hạn cho phép. Hàm lượng nước thải của các ngành này có chứa xyanua (CN^-) vượt đến 84 lần, H_2S vượt 4,2 lần, hàm lượng NH_3 vượt 84 lần tiêu chuẩn cho phép nên đã gây ô nhiễm nặng nề các nguồn nước bề mặt trong vùng dân cư. Do đó vấn đề ô nhiễm chủ yếu trong ngành dệt nhuộm là ô nhiễm nguồn nước [6], [13].

1.1.1. Thuốc nhuộm

Thuốc nhuộm là những chất hữu cơ có màu, hấp thụ mạnh một phần nhất định của quang phổ ánh sáng nhìn thấy và có khả năng gắn kết vào vật liệu dệt trong những điều kiện quy định (tính gắn màu).

Thuốc nhuộm có thể có nguồn gốc thiên nhiên hoặc tổng hợp. Hiện nay con người hầu như chỉ sử dụng thuốc nhuộm tổng hợp. Đặc điểm nổi bật của

các loại thuốc nhuộm là độ bền màu và tính chất không bị phân hủy. Màu sắc của thuốc nhuộm có được là do cấu trúc hóa học: một cách chung nhất, cấu trúc thuốc nhuộm bao gồm nhóm mang màu và nhóm trợ màu. Nhóm mang màu là những nhóm chứa các nối đôi liên hợp với hệ điện tử π không cố định như: $>C=C<$, $>C=N-$, $-N=N-$, $-NO_2$... Nhóm trợ màu là những nhóm thế cho hoặc nhận điện tử như: $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$... đóng vai trò tăng cường màu của nhóm mang màu bằng cách dịch chuyển năng lượng của hệ điện tử [8].

Thuốc nhuộm tổng hợp rất đa dạng về thành phần hoá học, màu sắc, phạm vi sử dụng. Có hai cách phân loại thuốc nhuộm phổ biến nhất:

1. *Phân loại theo cấu trúc hoá học gồm có:* thuốc nhuộm azo, thuốc nhuộm antraquinon, thuốc nhuộm triarylmethan, thuốc nhuộm phtaloxiamin [13].

2. *Phân loại theo đặc tính áp dụng gồm có:* thuốc nhuộm hoàn nguyên, thuốc nhuộm lưu hoá, thuốc nhuộm trực tiếp, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm bazơ cation, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm hoạt tính [13].

1.1.2. Nguồn phát sinh nước thải trong công nghiệp dệt nhuộm

Quá trình xử lý hóa học vật liệu gồm xử lý ướt và xử lý khô. Xử lý ướt gồm: xử lý trước, tẩy trắng, làm bóng nhuộm, in hoa. Công đoạn xử lý ướt sử dụng nhiều nước, nói chung để xử lý hoàn tất 1 kg hàng dệt cần 50 ÷ 300 lít nước tùy chủng loại vật liệu và máy móc thiết bị. Hầu hết lượng nước này cỡ 88,4% sẽ thải ra ngoài, 11,6% lượng nước bay hơi trong quá trình gia công. Vấn đề ô nhiễm chủ yếu trong ngành dệt - nhuộm là ô nhiễm nước thải [11].

Bảng 1.1 tóm tắt các nguồn chủ yếu phát sinh nước thải công nghiệp dệt nhuộm:

Bảng 1.1. Các nguồn chủ yếu phát sinh nước thải công nghiệp dệt nhuộm [6]

Sản xuất vải sợi bông	Sản xuất vải sợi pha (tổng hợp/bông, visco)	Sản xuất vải, sợi len và pha (tổng hợp/len)
Giũ hồ	Giũ hồ	Giặt
Giặt	Giặt	Cacbon hóa (với len 100%)
Làm bóng	Làm bóng	Định hình ướ
Nấu – tẩy trắng	Nấu – tẩy trắng	Tẩy trắng (nếu yêu cầu)
Nhuộm	Nhuộm	Nhuộm
In hoa	In hoa	In hoa

1.1.3. Giới thiệu về metyl da cam và metylen xanh

1.1.3.1. Metyl da cam

Metyl da cam hay còn gọi là heliantin là một monoazo được sử dụng rộng rãi trong phòng thí nghiệm, trong các ngành dệt may, in ấn, sản xuất giấy, công nghiệp dược phẩm, thực phẩm. Metyl da cam có thể xâm nhập vào cơ thể qua đường ăn uống, chuyển hóa thành các amin thơm bằng vi sinh đường ruột và thậm chí có thể dẫn tới ung thư đường ruột[15].

Metyl da cam là một chất bột tinh thể màu da cam, không tan trong dung môi hữu cơ, khó tan trong nước nguội nhưng dễ tan trong nước nóng. Dung dịch trong nước dùng làm chỉ thị chuẩn độ axit – bazơ, có màu hồng trong môi trường axit, vàng da cam trong môi trường kiềm, khoảng pH chuyển màu: 3,1 - 4,4.

Công thức phân tử: $C_{14}H_{14}N_3O_3 \cdot S \cdot Na$

Công thức cấu tạo:

