

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

BÁO CÁO ĐỀ TÀI

**KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ HỢP TÁC GIỮA TRƯỜNG
ĐẠI HỌC KHOA HỌC – ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN VỚI
CÔNG TY CỔ PHẦN ĐẦU TƯ PHÁT TRIỂN CÔNG NGHỆ
VÀ TƯ VẤN XÂY DỰNG ATPCO VIỆT NAM**

TÊN ĐỀ TÀI:

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CHẤT XÚC TÁC HẤP PHỤ TỪ
THAN HOẠT TÍNH ĐỂ ỨNG DỤNG XỬ LÝ CÁC CHẤT Ô
NHIỄM TRONG NƯỚC THẢI**

Chủ nhiệm đề tài: TS. Văn Hữu Tập

Đơn vị chủ trì đề tài: Trường Đại học Khoa học

**Đơn vị hợp tác: Công ty Cổ phần đầu tư phát triển công
nghệ và tư vấn xây dựng ATPCO Việt Nam**

THÁI NGUYÊN, 2018

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
1. Tính cấp thiết của đề tài.....	1
2. Mục tiêu nghiên cứu	2
3. Nội dung nghiên cứu	2
4. Phạm vi của đề tài.....	2
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU.....	3
1.1. Tình hình ô nhiễm môi trường nước ở Việt Nam.....	3
1.1.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước mặt	3
1.1.2. Tình hình ô nhiễm nước ngầm	3
1.2. Tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nguồn nước	4
1.2.1. Nguồn gây ô nhiễm chất hữu cơ ở nước ta.....	4
1.2.2. Hiện trạng nguồn nước bị ô nhiễm chất hữu cơ ở Việt Nam	4
1.2.3. Ảnh hưởng của ô nhiễm chất hữu cơ trong nguồn nước đối với sức khỏe con người	5
1.3. Các phương pháp xử lý chất hữu cơ.....	5
1.3.1. Phương pháp sinh học hiếu khí	5
1.3.2. Phương pháp sinh học kỵ khí	6
1.3.3. Phương pháp lọc sinh học	6
1.4. Một số kết quả nghiên cứu hấp phụ chất hữu cơ trong nguồn nước ô nhiễm	7
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	10
2.1. Đối tượng:.....	10
2.2. Phương pháp.....	10
2.2.2. Phương pháp phân tích chất hữu cơ	10
2.2.3. Phương pháp thực nghiệm.....	13
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN	19
3.1. Đặc điểm của than hoạt tính Trà Bắc	19
3.2. Thí nghiệm hấp phụ tĩnh.....	21
3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ biến tính than hoạt tính đến hiệu quả hấp phụ đường	21
3.2.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hấp phụ đường bởi MAC	22
3.3. Hấp phụ động	23

3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất hữu cơ đến quá trình hấp phụ chất hữu cơ bằng than hoạt tính biến tính	23
3.4. Ảnh hưởng của tốc độ bơm đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ bằng than hoạt tính biến tính	25
3.5. Ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ bằng than hoạt tính biến tính	26
3.6. Mô phỏng kết quả nghiên cứu theo các mô hình động học hấp phụ	26
3.7. Nghiên cứu điều kiện hoàn nguyên vật liệu hấp phụ (MAC)	31
3.8 Tính toán các thông số cho hệ xử lý nước thải thực tế công suất 100 m ³ /ngày	32
KẾT LUẬN	36
TÀI LIỆU THAM KHẢO	37

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

AC	Than hoạt tính thương mại
BTNMT	Bộ Tài nguyên Môi trường
BYT	Bộ Y tế
C_0	Nồng độ amoni ban đầu
C_t	Nồng độ amoni dư sau thí nghiệm tại thời điểm t
CHC	Chất hữu cơ
MAC	Than hoạt tính biến tính
K_T	Hệ số tốc độ Thomas
K_{YN}	Hệ số tốc độ Yoon-Nelson
K_B	Hệ số tốc độ Bohart-Adam
Q	Tốc độ dòng chảy
QCQG	Quy chuẩn quốc gia
QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
R^2	Hệ số tương quan
VSV	Vi sinh vật
Z	Chiều cao cột hấp phụ
τ	Thời gian để hấp phụ 50% chất bị hấp phụ

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Cùng với sự phát triển mạnh mẽ của xã hội hiện đại, chất lượng cuộc sống của con người ngày càng được nâng cao. Tuy nhiên kèm theo đó là sự ô nhiễm ngày càng gia tăng của môi trường sống phát sinh từ các hoạt động công nghiệp và dân sinh. Ô nhiễm chất hữu cơ, vô cơ... từ nước thải sinh hoạt, nước thải chăn nuôi cho đến các cơ sở công nghiệp dệt nhuộm, chế biến thực phẩm, hóa chất bảo vệ thực vật... đã tạo ra các nguồn ô nhiễm chính chứa các chất hữu cơ khó phân hủy, amoni... Các chất hữu cơ có độc tính cao thường là các chất bền vững, khó bị vi sinh vật phân huỷ. Một số chất hữu cơ tích lũy và tồn lưu lâu dài trong môi trường và cơ thể thủy sinh vật thông qua chuỗi thức ăn, gây nên ô nhiễm tiềm tàng. Các chất hữu cơ có độc tính cao là phenol và các dẫn xuất của nó, các hoá chất bảo vệ thực vật, các loại tanin và lignin, các loại hydrocacbon đa vòng ngưng tụ...

Các chất hữu cơ liên kết với Clo sẽ tạo ra chất gây ung thư, hay với oxy sẽ tạo ra chất độc là Nitrit - gây ra hiện tượng thiếu oxy trong máu (methemoglobin), đặc biệt là trẻ em khi nhiễm các chất độc này thường xanh xao và dễ bị đe dọa đến tính mạng, đặc biệt là trẻ dưới 6 tháng tuổi. Nitrit khi kết hợp với các axit amin trong cơ thể còn tạo thành chất nitrosamine gây ung thư, hàm lượng nitrosamin cao khiến cơ thể không kịp đào thải, tích lũy lâu ngày trong gan gây ra hiện tượng nhiễm độc, ung thư gan.

Để loại bỏ chất hữu cơ có thể sử dụng một số phương pháp: sục khí, oxy hóa (vi sinh, hóa học, quang hóa) và hấp phụ trên than hoạt tính. Xu hướng sử dụng phương pháp hấp phụ để ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường đang là hướng đi nhiều triển vọng. Than hoạt tính được sử dụng để loại bỏ chất hữu cơ trong nước do tính tương đồng về tính chất không phân cực của bề mặt than với chất hữu cơ trong môi trường có tính phân cực cao của nước. Than hoạt tính lâu nay vốn được biết đến là hấp phụ đối với các chất hữu cơ phân tử lượng lớn, có màu và có mùi. Than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng càng lớn thì dung lượng hấp phụ càng cao. Tuy nhiên, nếu sử dụng than hoạt tính đơn thuần trong xử lý các chất ô nhiễm trong nước thải thì hiệu quả chưa thực sự tốt. Nguyên nhân là khả năng hấp phụ của than hoạt tính sẽ bị bão hòa sau một thời gian sử dụng nhất định. Vấn đề đặt ra là cần phải nâng cao khả năng hấp phụ các chất hữu cơ của than hoạt tính và hoàn nguyên nhanh chóng than hoạt tính đã bão hòa để tái sử dụng nhiều lần. Như vậy, việc chế tạo than hoạt tính chứa xúc tác sẽ tăng năng lực làm việc của than hoạt tính, biến đổi nó thành một môi chất có khả năng năng xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước thải một cách hiệu quả và lâu bền. Đó cũng là mục tiêu hướng đến của đề tài này.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Chế tạo chất hấp phụ ngậm xúc tác từ than hoạt tính có khả năng hoàn nguyên thành vật liệu xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong nước thải.

3. Nội dung nghiên cứu

- **Nội dung 1:** Chế tạo chất hấp phụ ngậm xúc tác từ than hoạt tính Trà Bắc bằng các muối kim loại thông dụng, có giá rẻ.
- **Nội dung 2:** Lắp ráp mô hình cột xử lý nước thải có chứa vật liệu hấp phụ ngậm xúc tác (bao gồm bình chứa, cột lọc chứa vật liệu hấp phụ có đường kính trong 5,6cm; cao 0,5m; bơm định lượng và van/ống nước).
- **Nội dung 3:** Tiến hành thí nghiệm hấp phụ chất hữu cơ bằng chất hấp phụ ngậm xúc tác trên mô hình cột hấp phụ: Đánh giá ảnh hưởng các chế độ về vận tốc dòng chảy vào, thời gian hấp phụ và dung lượng hấp phụ.
- **Nội dung 4:** Xác định các điều kiện hoàn nguyên tối ưu: nhiệt độ và thời gian hoàn nguyên.
- **Nội dung 5:** Khảo sát hình thái học, cấu trúc và diện tích bề mặt của vật liệu hấp phụ ngậm xúc tác thông qua các phép đo XRD, SEM.
- **Nội dung 6:** Tính toán các thông số cho hệ xử lý nước thải thực tế có quy mô 100m³/ngày.

4. Phạm vi của đề tài

Các thực nghiệm được tiến hành trong quy mô phòng thí nghiệm.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN VỀ VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. Tình hình ô nhiễm môi trường nước ở Việt Nam

1.1.1. Tình hình ô nhiễm nguồn nước mặt

Hiện nay chất lượng nước ở vùng thượng lưu các con sông chính còn khá tốt. Tuy nhiên ở các vùng hạ lưu đã và đang có nhiều vùng bị ô nhiễm đáng kể. Đặc biệt mức độ ô nhiễm tại các con sông tăng cao vào mùa khô khi lượng nước đổ về giảm. Chất lượng nước suy giảm mạnh, nhiều chỉ tiêu như: BOD, COD, NH_4^+ cao hơn tiêu chuẩn cho phép nhiều lần. Ví dụ, như sông Thị Vải, là con sông ô nhiễm nặng nhất trong hệ thống sông Đồng Nai, có một đoạn sông chết dài trên 10km [11]. Cụ thể, giới hạn cho phép NH_3 trong môi trường nước $\leq 0,6$ mg/l và $H_2S \leq 0,005$ mg/l, nhưng thực tế trên sông Thị Vải thành phần H_2S hiện đang ở mức 1,73 và 0,8. Bên cạnh đó, hàm lượng oxy trong nước cũng rất thấp (1,2 mg/l), dưới ngưỡng cho phép để duy trì sự sống [11].

Theo khảo sát của Trung tâm Quan trắc môi trường Quốc gia - Tổng cục Môi trường (Bộ Tài nguyên và Môi trường) năm 2017, cho thấy hiện trạng môi trường nước mặt nhiều nơi bị ô nhiễm nghiêm trọng. Miền Bắc tập trung đông dân cư (đặc biệt là Đồng bằng sông Hồng), lượng nước thải đô thị lớn hầu hết của các thành phố đều chưa được xử lý, xả trực tiếp vào các kênh mương và chảy thẳng ra sông. Ngoài ra một lượng lớn nước thải công nghiệp, làng nghề cũng là áp lực lớn đối với môi trường nước.

1.1.2. Tình hình ô nhiễm nước ngầm

Nước tầng trữ trong lòng đất cũng là một bộ phận quan trọng của nguồn tài nguyên nước ở Việt Nam. Mặc dù nước ngầm được khai thác để sử dụng cho sinh hoạt đã có từ lâu đời nay, tuy nhiên việc điều tra nghiên cứu nguồn tài nguyên này một cách toàn diện và có hệ thống chỉ mới được tiến hành trong gần mười năm gần đây. Hiện nay phong trào đào giếng để khai thác nước ngầm được thực hiện ở nhiều nơi nhất là ở vùng nông thôn bằng các phương tiện thủ công, còn sự khai thác bằng các phương tiện hiện đại cũng đã được tiến hành nhưng còn rất hạn chế chỉ nhằm phục vụ cho sản xuất và sinh hoạt ở các trung tâm công nghiệp và khu dân cư lớn.

Theo Trung tâm quan trắc và dự báo tài nguyên nước, Bộ Tài Nguyên - Môi trường, trong mười năm gần đây, nước ngầm tại một số nơi ở Hà Nội giảm đến 6m, tại thành phố Hồ Chí Minh có nơi giảm đến 10m [4]. Việc khai thác nước ngầm quá mức được lý giải là do gia tăng dân số, tốc độ đô thị hoá nhanh và sản xuất phát triển. Theo thống kê tại thành phố Hồ Chí Minh năm 2011, có trên 300.000 giếng khoan. Việc sụt giảm nguồn nước ngầm không chỉ gây thiếu nước sinh hoạt, lún đất mà còn khiến cho

nước giếng ở một số nơi nhiễm mặn không thể sử dụng được. Bên cạnh vấn đề giảm trữ lượng nước ngầm, Việt Nam cũng phải đối mặt với tình trạng ô nhiễm nguồn nước ngầm.

1.2. Tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nguồn nước

1.2.1. Nguồn gây ô nhiễm chất hữu cơ ở nước ta

Các chất hữu cơ như là cacbohydrat, protein, chất béo, phenol..... có nguồn gốc từ nước thải sinh hoạt hoặc nước thải công nghiệp, là nguyên nhân tạo nên sự thiếu hụt oxy, làm mất cân bằng sinh thái trong nguồn nước. Sự phân huỷ chất hữu cơ với lượng oxy tiêu thụ lớn làm cho nồng độ oxy hoà tan không ổn định và thiếu hụt nhiều, tạo ra điều kiện kỵ khí. Trong nguồn nước mặt, thời điểm nguy kịch nhất đối với hệ sinh thái là khi hàm lượng oxy hoà tan trong nước thấp nhất.

Có nhiều nguyên nhân dẫn đến tình trạng ô nhiễm chất hữu cơ trong nước như: sự gia tăng dân số, mặt trái của quá trình công nghiệp hoá, hiện đại hoá, cơ sở hạ tầng yếu kém, lạc hậu: nhận thức của người dân về vấn đề môi trường còn chưa cao... Đáng chú ý là sự bất cập trong hoạt động quản lý, bảo vệ môi trường. Nhận thức của người dân về nhiệm vụ bảo vệ môi trường nước chưa sâu sắc và đầy đủ; chưa thấy rõ ô nhiễm môi trường nước là loại ô nhiễm gây nguy hiểm trực tiếp, hàng ngày và khó khắc phục đối với đời sống con người cũng như sự phát triển bền vững của đất nước. Cơ chế phân công và phối hợp giữa các cơ quan, các ngành và địa phương chưa đồng bộ, còn chồng chéo, chưa quy định trách nhiệm rõ ràng. Chưa có các quy định hợp lý trong việc đóng góp tài chính để quản lý và bảo vệ môi trường nước, gây nên tình trạng thiếu hụt tài chính, thu không đủ chi cho bảo vệ môi trường nước.

1.2.2. Hiện trạng nguồn nước bị ô nhiễm chất hữu cơ ở Việt Nam

Tại cụm công nghiệp Tham Lương, thành phố Hồ Chí Minh, nguồn nước bị nhiễm bẩn bởi nước thải công nghiệp với tổng lượng nước thải khoảng 500.000 m³/ngày từ các nhà máy giấy, bột giặt, nhuộm, dệt. Ở thành phố Thái Nguyên, nước thải công nghiệp thải ra từ các cơ sở sản xuất giấy, luyện thép, luyện kim màu, khai thác than, về mùa cạn tổng lượng nước thải khu vực thành phố Thái Nguyên chiếm khoảng 15% lưu lượng sông Cầu; nước thải từ sản xuất giấy có hàm lượng chất hữu cơ cao, nước thải có màu nâu, mùi khó chịu.... Một số làng nghề sắt thép, đúc đồng, giấy, dệt nhuộm ở Bắc Ninh cho thấy nước thải chứa chất hữu cơ không qua xử lý, gây ô nhiễm nguồn nước và môi trường trong khu vực. Ở thành phố Hà Nội, nước thải sinh hoạt không có hệ thống xử lý tập trung mà trực tiếp xả ra nguồn tiếp nhận (sông, hồ, kênh, mương). Mặt khác, còn rất nhiều cơ sở sản xuất không xử lý nước thải; một lượng rác thải lớn trong thành phố không thu gom hết được... là những nguồn quan

trọng gây ra ô nhiễm nước. Hiện nay, mức độ ô nhiễm chất hữu cơ trong các kênh, sông, hồ ở các thành phố lớn là rất nặng [7].

Hiện nay Việt Nam có gần 70% dân số đang sinh sống ở nông thôn, là nơi cơ sở hạ tầng còn lạc hậu, phần lớn các chất thải của con người và gia súc không được xử lý nên thấm xuống đất hoặc bị rửa trôi, làm cho tình trạng ô nhiễm nguồn nước về mặt hữu cơ và vi sinh vật ngày càng cao. Theo báo cáo của Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, số vi khuẩn Feca coliform trung bình biến đổi từ 1.500-3.500MNP/100ml ở các vùng ven sông Tiền và sông Hậu, tăng lên tới 3800-12.500MNP/100ML ở các kênh tưới tiêu. [12]

Trong sản xuất nông nghiệp, do lạm dụng các loại thuốc bảo vệ thực vật, các nguồn nước ở sông, hồ, kênh, mương bị ô nhiễm, ảnh hưởng lớn đến môi trường nước và sức khỏe con người. Do nuôi trồng thủy hải sản ồ ạt, thiếu quy hoạch, không tuân theo quy trình kỹ thuật nên đã gây nhiều tác động tiêu cực tới môi trường nước. Cùng với việc sử dụng nhiều và không đúng cách các loại hoá chất trong nuôi trồng thủy sản, các thức ăn dư thừa lắng xuống đáy ao, hồ, lòng sông làm cho môi trường nước bị ô nhiễm các chất hữu cơ, làm phát triển một số loài sinh vật gây bệnh và xuất hiện một số tảo độc; thậm chí đã có dấu hiệu xuất hiện thủy triều đỏ ở một số vùng ven biển Việt Nam.

1.2.3. Ảnh hưởng của ô nhiễm chất hữu cơ trong nguồn nước đối với sức khỏe con người

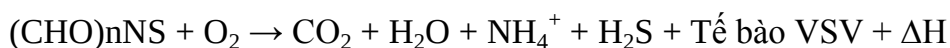
Các chất hữu cơ kết hợp với Clo sẽ tạo ra chất gây ung thư, khi kết hợp với oxy sẽ tạo ra chất độc là Nitrit, chất này khi vào cơ thể người sẽ gây ra hiện tượng thiếu oxy trong máu (methemoglobin), đặc biệt là trẻ em khi nhiễm các chất độc này thường xanh xao và dễ bị đe dọa đến tính mạng, đặc biệt là trẻ dưới 6 tháng tuổi. Nitrit khi kết hợp với các axit amin trong cơ thể còn tạo thành chất nitrosamine gây ung thư, hàm lượng nitrosamin cao khiến cơ thể không kịp đào thải, tích lũy lâu ngày trong gan gây ra hiện tượng nhiễm độc, ung thư gan. Nguồn nước có chỉ số Pecmanganat cao sẽ nhanh chóng tạo rêu, tảo trong bể chứa, là môi trường thuận lợi cho các vi sinh vật độc hại phát triển trong nước.

1.3. Các phương pháp xử lý chất hữu cơ

1.3.1. Phương pháp sinh học hiếu khí

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí là quá trình sử dụng các vi sinh vật hiếu khí để phân hủy các chất hữu cơ thích hợp có trong nước thải trong điều kiện được cung cấp oxy liên tục.

Quá trình phân hủy chất hữu cơ của vi sinh vật (VSV) hiếu khí có thể mô tả bằng phản ứng sau:



Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí gồm 3 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Oxy hóa toàn bộ chất hữu cơ có trong nước thải để đáp ứng nhu cầu năng lượng của tế bào.

Giai đoạn 2: (quá trình đồng hóa): Tổng hợp để xây dựng tế bào

Giai đoạn 3: (quá trình dị hóa): Hô hấp nội bào

Khi không đủ cơ chất, quá trình chuyển hóa các chất của tế bào bắt đầu xảy ra bằng sự tự oxy hóa chất liệu tế bào.

Các quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí có thể xảy ra ở điều kiện tự nhiên hoặc nhân tạo. Tùy theo từng loại VSV khác nhau quá mà quá trình sinh học hiếu khí nhân tạo được chia thành:

- Xử lý sinh học hiếu khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng lơ lửng.
- Xử lý sinh học hiếu khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng dính bám.

1.3.2. Phương pháp sinh học kỵ khí

Phương pháp xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học kỵ khí là quá trình sử dụng vi sinh vật kỵ khí trong môi trường không có oxy.

Quá trình phân hủy kỵ khí trải qua 4 giai đoạn:

Giai đoạn 1: quá trình thủy phân, cắt mạch các hợp chất cao phân tử. Trong giai này các chất thải hữu cơ chứa nhiều chất hữu cơ cao phân tử như protein, chất béo, xenlulozo, lignin,... chúng bị thủy phân, sẽ được cắt mạch tạo thành những phân tử đơn giản hơn, dễ phân huỷ hơn. Các phản ứng thủy phân sẽ chuyển hoá protein thành amino axit, carbohydrat thành đường đơn, và chất béo thành các axit béo.

Giai đoạn 2: axit hoá. Trong giai đoạn này, các chất hữu cơ đơn giản lại phân giải chuyển hoá thành axit acetic, H_2 và CO_2 . Các axit béo dễ bay hơi chủ yếu là axit acetic, axit propionic và axit lactic.

Giai đoạn 3: Acetate hoá.

Giai đoạn 4: Methane hoá.

Tùy theo trạng thái tồn tại của bùn, có thể chia quá trình xử lý kỵ khí thành:

- Quá trình xử lý kỵ khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng lơ lửng như quá trình tiếp xúc kỵ khí, quá trình xử lý bùn kỵ khí với dòng nước đi từ dưới lên (UASB).
- Quá trình xử lý kỵ khí với vi sinh vật sinh trưởng dạng dính bám như quá trình lọc kỵ khí.

1.3.3. Phương pháp lọc sinh học

Lọc sinh học sử dụng vi sinh vật để phân hủy những hợp chất hữu cơ thành CO_2 , H_2O và muối. Khi bắt đầu tiến hành, vi sinh vật đã có sẵn trong nguyên liệu mà ở

đó nó được sử dụng như một lớp lọc. Vi sinh vật có vai trò quan trọng trong việc phân hủy các dạng của hợp chất hữu cơ và dẫn xuất halogen...

Nguyên liệu lọc dùng cho quá trình lọc thường là than bùn, đất, cacbon đã được hoạt hóa và polysterene cũng có thể được sử dụng. Sử dụng nguyên liệu lọc vô cùng quan trọng bởi vì nó phải cung cấp cho vi sinh vật dinh dưỡng, sự phát triển về mặt sinh học, và có dung tích hấp thụ tốt.

Hệ thống lọc khí thải là nơi chứa các nguyên liệu lọc và nơi sinh sản cho các vi sinh vật. Ở đây các vi sinh vật sẽ tạo thành một màng sinh học (biofilm), đây là một màng mỏng và ẩm bao quanh các nguyên liệu lọc quá trình xử lý tạo điều kiện cho vi khuẩn tiếp xúc với các chất ô nhiễm trong khí thải để tiến hành thủy phân.

1.4. Một số kết quả nghiên cứu hấp phụ chất hữu cơ trong nguồn nước ô nhiễm

1.4.1. Thế giới

Gần đây, nhiều quốc gia trên thế giới quan tâm và đầu tư cho các nghiên cứu phát triển công nghệ xử lý chất hữu cơ trong nước thải trên cơ sở tập trung nghiên cứu phát triển các loại vật liệu hấp phụ... Xu hướng chung trong kỹ thuật phát triển các loại vật liệu này đều tập trung vào nghiên cứu các thành phần và cấu trúc của cacbon. Các cấu trúc này có thể được xử lý và tăng cường hoạt tính bằng một số phương pháp như phương pháp nhiệt, hóa chất xúc tác...

Quá trình hấp phụ có những ưu điểm so với các quá trình khác vì thiết kế đơn giản và đầu tư thấp về cả chi phí ban đầu và đất đai. Các chất hấp phụ khác nhau được sử dụng để xử lý nước thải dệt nhuộm. Nghiên cứu của Hamdaoui [20] đã cho thấy quá trình hấp phụ tối đa đối với nước thải dệt nhuộm, methylene xanh bằng mùn cưa là 60 và 40 mg/g. Than hoạt tính từ gỗ cũng được sử dụng để loại bỏ Red Reactive 141 (RR141), và thuốc nhuộm hoạt tính nhóm azo. Nghiên cứu các ảnh hưởng của các thông số khác nhau lên độ hấp phụ (ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc, pH dung dịch). Khả năng hấp phụ thuốc nhuộm tối đa của vật liệu này có thể làm giảm COD và độ màu của nước thải dệt nhuộm đáng kể. Xử lý phenol bằng hấp phụ là một trong các phương pháp có hiệu quả tốt. Dung lượng hấp phụ 2,4-Diclophenol bằng than hoạt tính từ gỗ đạt 502 mg/g và mô hình Freundlich là phù hợp với số liệu thực nghiệm [18].

Nghiên cứu của Abdul Ghaffar và cộng sự (2014) [15] về hấp phụ phenol và methylene xanh than hoạt tính thương mại gắn graphene. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra than hoạt tính gắn graphene có khả năng hấp phụ phenol và methylene xanh tốt hơn than hoạt tính thương mại do độ rỗng và bề mặt riêng lớn. Cơ chế hấp phụ chủ yếu là tương tác π - π giữa graphene trên bề mặt than và các hợp chất vòng thơm cũng như tương tác tĩnh điện chiếm ưu thế. Do đó, than hoạt tính gắn graphene có thể được sử dụng như một vật liệu hấp phụ giá rẻ, ổn định để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ khỏi môi trường nước.

Eunseon Kim và cộng sự (2016) [19] đã nghiên cứu xử lý benzophenone và benzotriazole bằng Than hoạt tính dạng bột thương mại (PAC) và than sinh học hoạt tính (được sản xuất trong phòng thí nghiệm) kết hợp với kaolinit. Kết quả cho thấy, than sinh học tự chế tạo có khả năng hấp phụ các chất hữu cơ cao hơn so với than hoạt tính thương mại.

Năm 2018, Jiangang Yu và cộng sự [23] đã sử dụng than hoạt tính chế tạo từ phân gà để hấp phụ thuốc nhuộm methylene cam. Động học hấp phụ tuân theo mô hình bậc hai. Hơn nữa, mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn với dữ liệu cân bằng ($R^2 > 0,99$), với dung lượng hấp phụ tối đa 39,47 mg/g ở 25°C. Kết quả của nghiên cứu này chỉ ra rằng than hoạt tính chế tạo từ phân gà có thể được sử dụng như một vật liệu hấp phụ đầy hứa hẹn cho nước thải dệt nhuộm.

1.4.2. Việt Nam

Trong xử lý các chất hữu cơ khó phân hủy, năm 2013, tác giả Dương Thị Bích Ngọc và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ methylen xanh từ vỏ ngô và lõi ngô [13]. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ đạt khoảng 90% với nồng độ methylen xanh khoảng 300 mg/l trong thời gian 60-80 phút. Kết quả cho thấy vỏ và lõi ngô đều khả thi tốt cho xử lý nước thải dệt nhuộm. Đặc biệt, nhóm tác giả [21] đã nghiên cứu sử dụng bùn đỏ từ nhà máy Alumin Tân Rai được trung hòa bằng thạch cao thải (gypsum) của Nhà máy phân bón DAP Đình Vũ và khảo sát khả năng hấp phụ một số thuốc nhuộm thông dụng: đỏ Red 3BF, vàng Yellow 3GF và xanh Blue MERF. Kết quả cho thấy cả 3 chất màu nghiên cứu có khả năng hấp phụ tốt ở pH 4, quá trình hấp phụ bão hòa sau 120 phút. Các nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ cho thấy quá trình hấp phụ 3 loại thuốc nhuộm đều tuân theo mô hình Langmuir, dung lượng hấp phụ cực đại đạt rất cao, đối với Red 3BF, Yellow 3GF, Blue MERF, $Q_{\max}$ tương ứng là 57,8; 96,6 và 98,23 mg/g. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR chứng tỏ sự có mặt của các chất màu trên bề mặt bùn đỏ-gypsum. Tác giả Đỗ Mạnh Huy và cộng sự [22] cũng đã nghiên cứu kết hợp than hoạt tính Trà Bắc với nano composit Fe_3O_4 để hấp phụ methylen vàng. Kết quả cho thấy việc kết hợp nano composit Fe_3O_4 với than hoạt tính đã tạo ra một vật liệu có khả năng loại bỏ tốt các hợp chất hữu cơ trong nước thải. Gần đây, than hoạt tính dạng thương mại xơ dừa cũng được biến tính với HNO_3 và H_2O_2 để hấp phụ một số phẩm màu (methylen đỏ, methylen da cam và Alizarin vàng) [10]. Nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ nhóm phẩm màu azo của các vật liệu biến tính tốt theo thời gian và đạt cân bằng nhanh hơn nhiều. Đặc biệt, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu cao hơn nhiều so với than hoạt tính chưa biến tính...

Tác giả Trần Thị Anh (2009) đã nghiên cứu xử lý toluen, etyl axetat, butyl axetat, xylen trong nước thải sơn bằng than hoạt tính kết hợp với siêu âm. Kết quả chỉ ra rằng sử dụng than hoạt tính Hà Lan để hấp phụ đạt kết quả khá cao. Lượng than hấp phụ tối ưu cho 100ml nước là 2g. Thời gian hấp phụ là 60 phút, tốc độ lắng 130 vòng/phút. Hiệu quả hấp phụ xylen (100%) và toluen (98%) cao hơn so với etyl axetat

(94,2%) và butyl axetat (95%). Thời gian siêu âm tối ưu là 80 phút ở tần số 600kHz với cường độ sóng là 1200W/m^2 . Quá trình siêu âm phân hủy etyl axetat có hiệu suất cao nhất (83,25%) và xylene có hiệu suất thấp nhất (70,21%). pH không ảnh hưởng nhiều tới quá trình siêu âm, khoảng pH axit từ 3 đến 6 sẽ cho hiệu quả tốt hơn [1].

Có thể thấy việc ứng dụng các phế phẩm nông nghiệp cho xử lý môi trường đã thu hút được rất nhiều nhóm nghiên cứu trong nước. Tuy nhiên, các nghiên cứu còn chưa hệ thống và chưa đi đến khâu sản xuất thành phẩm và ứng dụng thực tế. Đặc biệt, việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu hấp phụ bằng cách kết hợp vật liệu nano và than hoạt tính từ một số phế phẩm nông nghiệp và công nghiệp để làm tăng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm trong nước và nước thải cho đến nay chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều. Nhiều nguồn phế thải nông nghiệp và công nghiệp vẫn chưa được tái sử dụng tối đa để làm giảm ô nhiễm môi trường. Do đó, đây là một hướng mới và nếu kết hợp biến tính các loại hạt nano này với than hoạt tính thì chắc chắn sẽ cho nhiều kết quả lý thú.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng:

a. Chất hữu cơ

Dung dịch chứa chất hữu cơ tự pha từ đường ($C_{12}H_{22}O_{11}$) có nồng độ là 250 – 1000 mg/l để tiến hành các thí nghiệm hấp phụ.

b. Vật liệu hấp phụ

Than hoạt tính gáo dừa được mua từ công ty TNHH Trà Bắc, sau đó được biến tính bằng hỗn hợp 7 muối kim loại là: $AgNO_3$, $Ni(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_2)_2$, $Mn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$.

2.2. Phương pháp

2.2.1. Phương pháp biến tính than hoạt tính Trà Bắc

Chuẩn bị chất hấp phụ: Than hoạt tính dạng thương mại (AC), có kích thước hạt: 1-2 cm được sàng để lấy các hạt kích thước nhỏ hơn 0.5 mm. Sau đó, than hoạt tính được sấy khô ở $105^{\circ}C$ trong 2 giờ bằng tủ sấy.

Than hoạt tính đã sấy khô được biến tính bằng các ion kim loại từ hỗn hợp các muối sau: $AgNO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $K_2Cr_2O_7$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, $Fe(NO_3)_2.9H_2O$ với tỉ lệ % khối lượng tương ứng từng loại muối là 2%, 5%, 6%, 7%, 20%, 30% and 30%. Hỗn hợp các muối trên được pha thành dung dịch hỗn hợp. Việc ngâm tẩm hỗn hợp muối kim loại để thu được than hoạt tính biến tính thực hiện ở các tỷ lệ % về khối lượng của hỗn hợp các ion kim loại và than hoạt tính (1-5% w/w) bằng cách ngâm than hoạt tính với hỗn hợp dung dịch các muối trên và khuấy trên máy lắc với tốc độ 120 vòng/phút trong 2h để cho các ion kim loại gắn lên than hoạt tính (AC). Sau khi ngâm, hỗn hợp than hoạt tính đã ngâm các ion kim loại trên được lọc và làm khô trong 4 giờ ở $105^{\circ}C$ bằng tủ sấy. Sau đó, mẫu được lọc bằng nước cất 2 lần để loại bỏ các muối kim loại còn dư cho đến pH trung tính. Cuối cùng, các mẫu đã được sấy khô ở $105^{\circ}C$ trong 2 giờ bằng tủ sấy thu được than hoạt tính biến tính (kí hiệu là MAC). MAC với kích thước hạt trung bình nhỏ hơn 0,5 mm được sử dụng cho các thí nghiệm hấp phụ chất hữu cơ trong dung dịch (đường).

Dung dịch đường (SS): Một dung dịch nước đường có nồng độ 1000 mg/l được pha từ 100g đường trong 1000ml nước cất. Từ đó, điều chỉnh nồng độ để thực hiện các chế độ làm việc.

2.2.2. Phương pháp phân tích chất hữu cơ

Xác định COD bằng phương pháp Bicromat ($K_2Cr_2O_7$)

1. Nguyên lý:

Khi đun sôi trong môi trường axit sulfuric đặc, bicromat sẽ chuyển hóa phần

lớn các chất vô cơ và hữu cơ trong nước. Để oxy hóa hoàn toàn ta sử dụng chất xúc tác Ag_2SO_4 .

Phản ứng oxy hóa của bicromat diễn ra theo phương trình sau :



Lượng dư kalibicromat thêm vào mẫu được xác định bằng cách chuẩn độ bằng muối Morth với chỉ thị là feroiin.

2. Phạm vi ứng dụng:

Đây là phương pháp áp dụng đối với các loại nước có nồng độ COD từ 30 đến 700 mg/l, nếu như nồng độ COD cao vượt quá 700 mg/l thì cần phải pha loãng mẫu.

3. Hóa chất và dụng cụ:

Dụng cụ :

- Bình tam giác 100ml.
- Pipet: 1ml; 2ml; 5ml.
- Ống đun COD có nắp vặn kín.
- Bếp đun COD (có khả năng điều chỉnh nhiệt độ và thời gian theo yêu cầu).

Hóa chất :

- Nước cất 2 lần.
- Kalibicromat ($K_2Cr_2O_7$: 0,04 M)

Hòa tan 80g $HgSO_4$ + 800 ml nước cất + 100 ml H_2SO_4 đặc, để nguội sau đó hòa tan vào đáy 11,76 g $K_2Cr_2O_7$ đã sấy khô ở $105^{\circ}C$ trong 2 giờ. Định mức đến 1000ml bằng nước cất (dung dịch bền ít nhất 1 tháng).

- Dung dịch muối Morth : $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$

Cân 47 g muối Morth + 20 ml H_2SO_4 đặc, sau đó định mức đến 1000 ml bằng nước cất.

- Dung dịch H_2SO_4 (4M)

Dùng ống đong lấy 500 ml nước cất + 220 ml H_2SO_4 hòa tan để nguội rồi định mức đến 1000 ml bằng nước cất.

- Dung dịch Ag_2SO_4

Cân 10 g Ag_2SO_4 hòa tan với 35 ml nước cất, định mức 1000 ml bằng H_2SO_4 đặc. Dùng con từ bỏ trong bình định mức và đặt lên máy khuấy từ để hòa tan hoàn toàn Ag.

- Chỉ thị Feroiin

Cân 1g muối Morth hòa tan với 1,5g (1,10 – phenan trolin $C_{12}H_8N_2.H_2O$) lắc cho tan hết hoặc cho con từ đặt lên máy khuấy từ cho đến lúc các hóa chất tan hết rồi định mức lên 100 ml bằng nước cất.

4. Cách tiến hành:

Chuẩn bị ống đun sạch có tráng lại bằng nước cất 2 lần, để khô lần lượt cho các hóa chất vào như sau:

Cho 2 ml mẫu nước phân tích, 1 ml $K_2Cr_2O_7$, 3 ml Ag_2SO_4 .

Lắc đều đầy nắp đem đun ở $150^{\circ}C$ trong 2 giờ .

Sau 2 giờ đun lấy ra để nguội chuyển sang bình tam giác 100 ml (tráng rửa ống đun và nắp ống đun bằng nước cất 2 lần đến hết kết tủa màu vàng).

Nhỏ thêm 1 giọt Feroin, lắc đều và chuẩn độ bằng muối Morth đến khi màu của dung dịch chuyển từ màu vàng đỏ chuyển sang màu đỏ thì dừng chuẩn độ. Ghi lại thể tích tiêu tốn của muối Morth.

Mẫu trắng: Thay mẫu nước cần phân tích bằng nước cất rồi tiến hành tương tự như các bước phân tích trên.

Vì muối Morth có nồng độ thay đổi từng ngày nên mỗi lần xác định độ oxy hóa cần kiểm tra lại nồng độ của muối Morth bằng cách: Hút 1 ml $K_2Cr_2O_7$ và 9 ml H_2SO_4 (4M) vào bình tam giác 100 ml, nhỏ Feroin lắc đều và chuẩn độ bằng dung dịch muối Morth đến khi màu của dung dịch chuyển từ màu vàng đỏ sang màu đỏ thì dừng chuẩn độ.

5. Tính toán và kết quả:

$$COD = \frac{V_T - V_M}{V} * 8 * C_{NMorth} * 1000$$

Trong đó :

V_T : Thể tích muối Morth tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu trắng (ml).

V_M : Thể tích muối Morth tiêu tốn khi chuẩn độ mẫu phân tích (ml).

V : Thể tích lấy mẫu phân tích ($V = 2$ ml) .

C_{Morth} : Nồng độ đương lượng của muối Morth (ml) .

Nồng độ của FAS được tính theo công thức:

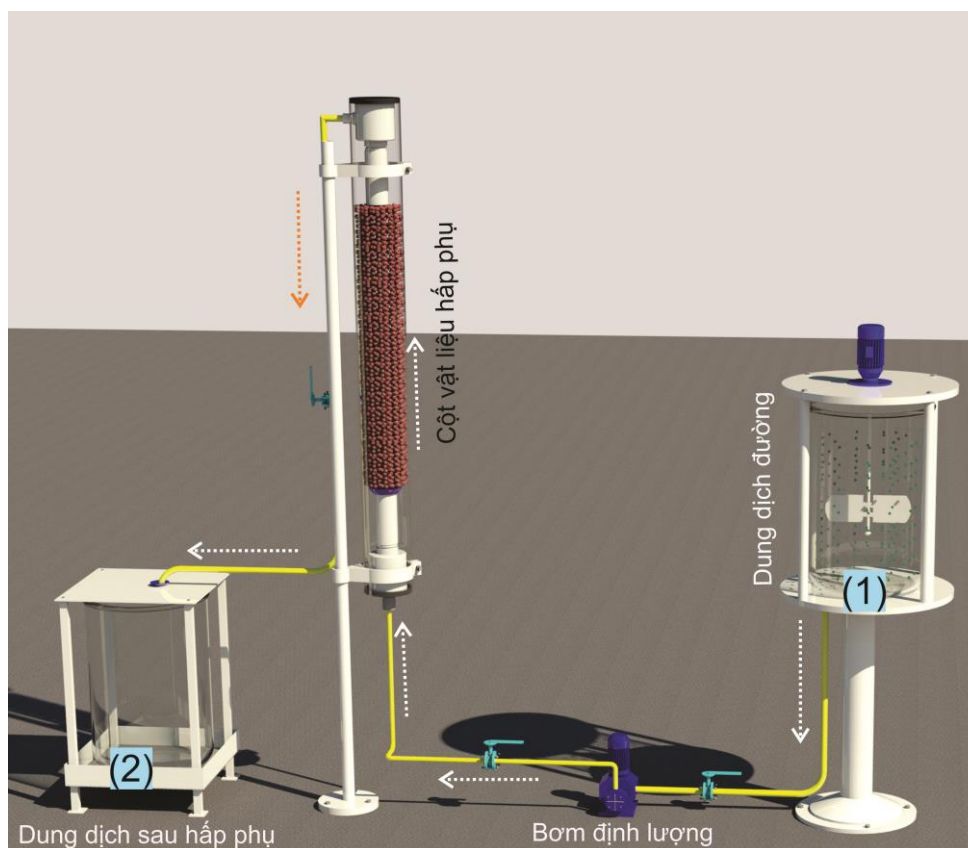
$$N_{FAS} = \frac{1}{V} . 0,25$$

8: Khối lượng mol của $1/2$ phân tử Oxy (mg/l) .

1000 : Đơn vị đổi lít sang mililit.

2.2.3. Phương pháp thực nghiệm

a. Sơ đồ mô hình hấp phụ động:



Hình 2.1 Mô hình mô phỏng hệ thí nghiệm cột hấp phụ chất hữu cơ

Để đánh giá hiệu quả hấp phụ chất hữu cơ trong dung dịch bằng mô hình động, một cột PVC trong suốt có đường kính trong 5,6 cm với chiều cao 50 cm được thiết kế làm cột cố định. Cột được nạp một lớp MAC và một lớp đá dày 5 cm và một lớp cát 1cm ở phía đáy cột để giữ cho than không bị trôi, phía trên lớp MAC cũng được bao phủ 1 lớp cát dày 2 cm của cột hấp phụ để tránh mất chất hấp phụ. Dung dịch chất hữu cơ cần xử lý (dung dịch đường) được chứa ở bình số 1, bơm định lượng được sử dụng để bơm dung dịch đường chạy qua cột hấp phụ theo chiều từ dưới lên trên. Sau hấp phụ, dung dịch được chứa trong bình số 2. Đây là hệ thống hấp phụ liên tục.

b. Các chế độ thí nghiệm cụ thể:

***. Thí nghiệm hấp phụ tĩnh:** Được thực hiện để xác định các điều kiện tối ưu về tỉ lệ biến tính than hoạt tính và giá trị pH tối ưu cho thí nghiệm hấp phụ động. Thí nghiệm được tiến hành với bình tam giác 100 và lắc trên máy lắc với tốc độ 120 vòng/phút, ở nhiệt độ phòng ($25 \pm 20^\circ\text{C}$). Khối lượng MAC trong khoảng từ 400 mg được đặt vào bình tam giác 100 chứa 50 ml dung dịch đường với nồng độ 500 mg/l. Sau khi hấp phụ, các mẫu được lọc (sử dụng giấy lọc Whatman No.1, kích thước lỗ chân lông $0,22\mu\text{m}$ và xác định nồng độ dung dịch đường dư thông qua phân tích COD. Để xác định tỉ lệ biến tính tối ưu, các thí nghiệm được tiến hành với các tỉ lệ về khối

lượng ion kim loại/than hoạt tính thay đổi như sau: 0, 1, 2, 3, 4 và 5% (w/w). Ảnh hưởng của pH dung dịch đối với quá trình hấp phụ dung dịch đường bằng MAC được đánh giá ở các giá trị 4, 5, 6, 7, 8, 9 và 10 với thể tích và nồng độ dung dịch đường, khối lượng than hoạt tính và thời gian hấp phụ như mô tả ở trên.

***. Thí nghiệm hấp phụ động:**

1. Ảnh hưởng của nồng độ đầu vào:

Cố định chiều cao lớp MAC là 10cm, tốc độ bơm dung dịch: 10 ml/phút

Các thí nghiệm đánh giá ảnh hưởng của các dải nồng độ: 250, 500, 1000mg/l.

2. Ảnh hưởng của tốc độ bơm:

Cố định chiều cao cột 10 cm, nồng độ dung dịch đường ban đầu: 500 mg/l

Đánh giá ảnh hưởng của tốc độ bơm: 10, 20, 30 ml/phút

3. Ảnh hưởng của chiều cao cột:

Cố định nồng độ dung dịch đường ban đầu: 500 mg/l, tốc độ bơm: 10 ml/phút

Đánh giá ảnh hưởng của chiều cao cột: 10, 20, 30 cm.

Lấy mẫu: các thí nghiệm 1, 2, 3 được lấy mẫu với tần suất 30 phút/lần cho đến khi phân tích nồng độ sau hấp phụ bão hòa thì dừng thí nghiệm.

c. Mô tả các bước thí nghiệm hấp phụ động:

Thí nghiệm ảnh hưởng của nồng độ ban đầu:

Mục tiêu thí nghiệm: Đánh giá ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ (thông qua dung dịch đường) bằng than hoạt tính biến tính các ion kim loại trên.

Thí nghiệm được thực hiện ở nồng độ đường lần lượt là 250, 500, 1000mg/l, chiều cao lớp MAC: 10cm, tốc độ bơm: 10 ml/phút.

Các bước thực nghiệm:

1. Cân 150g than hoạt tính biến tính để đưa vào cột, ứng với 10cm chiều cao cột.
2. Xác định nồng độ chất hữu cơ trước khi tiến hành. Pha hóa chất đúng nồng độ với thể tích đã xác định bằng nước máy.
3. Lắp hệ thống cột, điều chỉnh vận tốc bơm: 10ml/phút. Sau đó chạy cột và lấy mẫu sau hấp phụ để phân tích và đánh giá hiệu quả.

Điều kiện thí nghiệm:

- Mỗi 1 chế độ thí nghiệm thực hiện ở nồng độ dung dịch đường khác nhau.
- Thể tích nước chứa chất hữu tự pha cho mỗi mẻ thí nghiệm là 40 lít
- Nhiệt độ: Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng ($20 \pm 1^{\circ}\text{C}$).

- Thời gian phân tích mẫu: ngay sau khi lấy được mẫu, phân tích và làm theo quy trình trình bày ở mục 2.2.1

Thí nghiệm ảnh hưởng của tốc độ dòng bơm:

Mục tiêu thí nghiệm: Đánh giá ảnh hưởng của tốc độ bơm đến hiệu quả hấp phụ chất hữu cơ trong nước bằng than hoạt tính biến tính.

Thí nghiệm được thực hiện ở tốc độ bơm lần lượt là 10, 20, 30ml/phút, chiều cao lớp MAC: 10cm, nồng độ dung dịch đường: 500mg/l.

Các bước thực nghiệm:

Bước 1 và 2 được thực hiện như thí nghiệm ảnh hưởng của nồng độ ban đầu.

3. Lắp hệ thống cột, điều chỉnh vận tốc 10ml/phút. Sau đó tiến hành thí nghiệm, cứ 30 phút lấy mẫu một lần để phân tích cho đến khi bão hòa thì dừng thí nghiệm.

Điều kiện thí nghiệm:

- Mỗi 1 chế độ là một vận tốc khác nhau.
- Thể tích nước chứa chất hữu tự pha cho mỗi mẻ thí nghiệm là 40 lít
- Nhiệt độ: Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng ($20 \pm 1^{\circ}\text{C}$).
- Thời gian phân tích mẫu: ngay sau khi lấy được mẫu, phân tích và làm theo quy trình trình bày ở mục 2.2.1.

Thí nghiệm ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ:

Mục tiêu thí nghiệm: Đánh giá ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ (MAC) đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ trong nước.

Thí nghiệm được thực hiện ở chiều cao lớp vật liệu hấp phụ lần lượt là 10, 20, 30cm, nồng độ 500mg/l, vận tốc 10ml/phút.

Các bước thực nghiệm:

1. Cân 150g than hoạt tính biến tính để nhồi vào cột, ứng với 10cm chiều cao cột.
2. Xác định nồng độ đường trước khi tiến hành. Pha hóa chất đúng nồng độ đã xác định.
3. Lắp hệ thống cột, điều chỉnh vận tốc bơm 10ml/phút. Sau đó tiến hành thí nghiệm, cứ 30 phút lấy mẫu một lần cho đến khi bão hòa thì dừng thí nghiệm và chuyển chế độ.

Điều kiện thí nghiệm:

- Mỗi 1 chế độ là một chiều cao khác nhau.
- Thể tích nước chứa chất hữu tự pha cho mỗi mẻ thí nghiệm là 40 lít
- Nhiệt độ: Thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện nhiệt độ phòng ($20 \pm 1^{\circ}\text{C}$).

- Thời gian phân tích mẫu: ngay sau khi lấy được mẫu, phân tích và làm theo quy trình trình bày ở mục 2.2.1.

*** *Thí nghiệm hoàn nguyên vật liệu hấp phụ (MAC):***

Trong nghiên cứu này, MAC bão hòa đã được hoàn nguyên bằng từ tử sấy để làm bay hơi các phân tử đường trên đã bị hấp phụ. Khả năng tái sử dụng của MAC hoàn nguyên được đánh giá bằng cách tiến hành các thí nghiệm với những thay đổi về nhiệt độ trong khoảng từ 120, 150 và 180°C với thời gian sấy khác nhau là 60, 120, 180 và 240 phút. MAC hoàn nguyên được sử dụng để tái hấp phụ đường với các chế độ hấp phụ tĩnh 400 mg/50mL trong 60 phút, pH tối ưu và nồng độ đường ban đầu là 500 mg/l để đánh giá khả năng hấp phụ MAC hoàn nguyên.

2.2.4. *Phương pháp thu thập số liệu*

Đề tài thu thập các số liệu về tình hình ô nhiễm chất hữu cơ trong nước và nước thải.

2.2.5. *Phương pháp phân tích và xử lý số liệu*

Dựa trên các số liệu thu thập được từ thực nghiệm sẽ được xử lý thống kê bằng phần mềm Microsoft Excell tính toán cụ thể để đưa ra kết luận chính xác, hợp lý.

Dung lượng hấp phụ được tính theo công thức:

$$\text{Hấp phụ tĩnh: } q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W}$$

trong đó C_o (mg/l), C_t (mg/l) lần lượt là nồng độ chất hữu cơ ban đầu và nồng độ ở thời điểm t ; V (l) là thể tích làm việc của dung dịch chất hữu cơ; W (g) là khối lượng khô của chất hấp phụ đã sử dụng cho thí nghiệm hấp phụ.

Hấp phụ động:

Dung lượng hấp phụ của cột: q_{total} (mg), C_{ad} ($C_{ad} = C_o - C$) (mg/l) tương ứng thời gian hấp phụ (t , phút) được tính theo công thức dưới đây (Yahaya, et al 2011) [27]:

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt$$

Trong đó, t_{total} : tổng thời gian chất hấp phụ qua lớp vật liệu hấp phụ (phút), Q : tốc độ bơm (ml/phút) và A : vùng hấp phụ. Dung lượng hấp phụ bão hòa ($q_{eq(exp)}$) được tính theo công thức (Yahaya, et al 2011) [27]:

$$q_{eq(exp)} = \frac{q_{total}}{m}$$

Trong đó, m tổng khối lượng khô lớp vật liệu hấp phụ (g).

*** Các mô hình sử dụng trong quá trình đánh giá kết quả:**

Mô hình Thomas:

Mô hình Thomas dựa trên giả thiết cho rằng quá trình hấp phụ tuân theo mô hình động học bậc hai và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir; đồng thời Thomas cũng bỏ qua quá trình chuyển khối bên trong và bên ngoài của chất hấp phụ. Do đó tốc độ quá trình khuếch tán được quyết định bởi phản ứng trên bề mặt giữa chất bị hấp phụ và dung lượng chưa bị sử dụng của chất hấp phụ [14]. Phương trình có dạng như sau:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_T}{Q}(q_0 M - C_0 V)\right]}$$

Phương trình có dạng tuyến tính:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{K_T q_0 M}{Q} - \frac{K_T C_0}{Q} V$$

Hoặc:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_e} - 1\right) = \frac{K_T q_0 M}{Q} - K_T C_0 t$$

(với $t = V/Q$)

Trong đó:

C_0, C_e : nồng độ đầu vào và đầu ra của dung dịch hấp phụ (mg/l)

q_0 : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

M : khối lượng chất hấp phụ (g)

Q : Tốc độ dòng chảy (ml/phút)

V : lượng thể tích chảy qua cột hấp phụ (ml)

K_T : Hằng số tốc độ Thomas (ml/phút/mg).

Mô hình Yoon – Nelson:

Mô hình này dựa trên giả thiết cho rằng độ giảm tốc độ của quá trình hấp phụ tỉ lệ với tỉ số giữa nồng độ sau khi hấp phụ và nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ [14]. Phương trình Yoon-Nelson có dạng:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_{YN}(\tau - t)]}$$

Dạng tuyến tính:

$$\ln\frac{C_e}{C_0 - C_e} = K_{YN}t - \tau K_{YN}$$

Trong đó:

C_0, C_e : nồng độ đầu vào và đầu ra của dung dịch hấp phụ (mg/l)

K_{YN} : Hệ số tốc độ (phút⁻¹)

τ : Thời gian để hấp phụ 50% chất bị hấp phụ (phút)

t : Thời gian (phút)

Mô hình Bohart – Adam:

Mô hình Bohart – Adam được xây dựng dựa trên giả thiết tốc độ hấp phụ tỉ lệ với nồng độ thoát của chất bị hấp phụ và dung lượng hấp phụ còn lại của chất hấp phụ. Phương trình có dạng:

$$\frac{\partial C}{\partial Z} = - \frac{K_B q_r C}{Q}$$
$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = - K_B q_r C$$

Trong đó:

q_r : dung lượng hấp phụ còn lại của chất hấp phụ (mg/g).

K_B : Hệ số động học trong phương trình Bohart – Adam (l/mg.phút).

Q : tốc độ dòng chảy (ml/phút)

C : nồng độ chất bị hấp phụ (mg/l)

z : biên độ dài nồng độ (cm)

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc điểm của than hoạt tính Trà Bắc

Than hoạt tính là loại vật liệu gồm chủ yếu là nguyên tố carbon ở dạng vô định hình, có tính năng, tác dụng rất đa dạng và đặc biệt, có kết cấu nhiều lỗ xốp, diện tích bề mặt lớn

Đặc điểm của than hoạt tính Trà Bắc (AC) và than hoạt tính biến tính (MAC) được thể hiện ở [bảng 3.1](#). Kết quả cho thấy than hoạt tính biến tính bằng hỗn hợp của bảy muối kim loại đã tăng nhẹ thể tích lỗ rỗng trung bình từ 0.159 ml/g (AC) lên 0.172 ml/g (MAC). Ngược lại, diện tích bề mặt (S_{BET}) giảm nhẹ từ 691 m²/g (AC) xuống 683 m²/g (MAC). Sở dĩ như vậy vì sự biến đổi hóa học do tác động của các ion kim loại từ hỗn hợp dung dịch muối làm ăn mòn bề mặt gồ ghề các hạt than dẫn đến giảm diện tích bề mặt nhưng quá trình biến tính bằng các ion kim loại này cũng phá vỡ một số cấu trúc hạt than nên làm tăng nhẹ thể tích lỗ rỗng. Kết quả này cũng phù hợp với SEM ([hình 3.1a và 3.1b](#)) thu được với MAC có diện tích bề mặt nhẵn hơn so với AC. Kết quả cũng cho thấy rằng các nhóm chức axit giảm trong khi các nhóm chức bazơ tăng lên đối với MAC. Tương tự, pH_{PZC} cũng tăng từ 6,5 ở AC lên 7,5 đối với MAC. Hiện tượng này có thể được giải thích là có sự gắn kết các ion kim loại trên bề mặt MAC khi AC được ngâm vào hỗn hợp các muối kim loại trên.

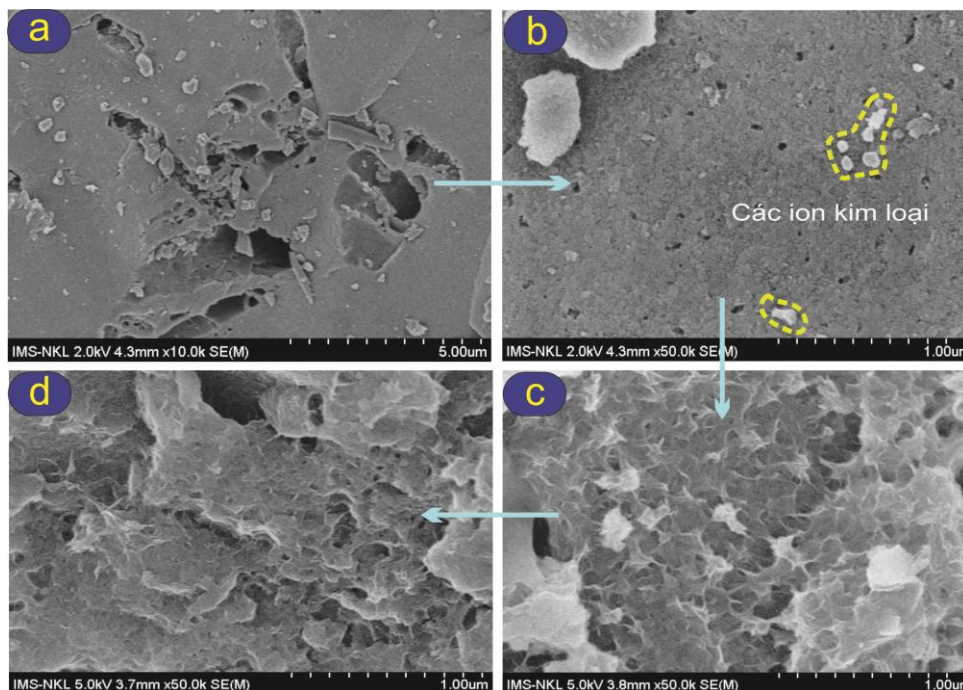
Bảng 3.1 Các đặc trưng hóa học và vật lý của AC và MAC

Thông số	AC	MAC (với tỉ lệ biến tính 3%)
Diện tích bề mặt (m ² /g)	691	683
Thể tích lỗ rỗng (mL/g)	0,159	0,172
Kích thước phân tử (nm)	5,46	5,46
Điểm đẳng điện (pH_{PZC})	6,5	7,5
Nhóm axit (mmol/g)	0,16	0,08
Nhóm bazơ (mmol/g)	0,12	0,49

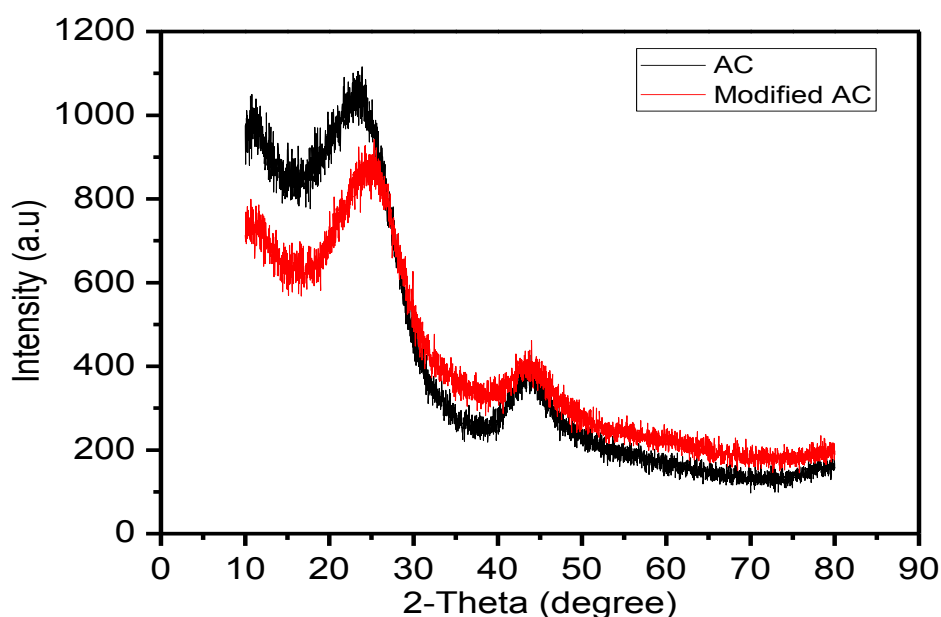
Ảnh SEM về hình thái bề mặt của than hoạt tính (AC) và than hoạt tính biến tính (MAC) được thể hiện ở hình 3.1. Từ [hình 3.1a](#) cho thấy có nhiều cấu trúc xốp, đường kính trên bề mặt AC khá nhỏ khoảng 100 nm. Bên cạnh đó, có rất nhiều hạt kích thước nano nhưng không đồng nhất. Trong khi đó, hình thái bề mặt của than hoạt tính biến tính MAC đã thay đổi rõ rệt ([hình 3.1b](#)). MAC sau khi hấp phụ đường được quan sát trong [hình 1c](#) đã cho thấy có các phân tử đường bám trên bề mặt (màu trắng). Các đặc điểm bề mặt của AC và MAC thể hiện ở ảnh SEM cho thấy MAC là mịn hơn so với AC và đã thấy các ion kim loại trên bề mặt. Cấu trúc bề mặt của MAC hoàn

nguyên được quan sát bằng ảnh SEM (hình 1d). Cấu trúc hình thái bề mặt của MAC hoàn nguyên ko thấy các phân tử đường dính bám. Như vậy, các phân tử đường trên MAC đã được loại bỏ bởi nhiệt trong quá trình hoàn nguyên.

Các mẫu nhiễu xạ tia X của AC và MAC được thể hiện ở hình 3.2. Có thể thấy các mẫu của AC thể hiện các đỉnh khá rõ (với góc 2θ) ở $11,14^\circ$, $23,49^\circ$ và $43,57^\circ$. Trong khi đó, đỉnh MAC thứ hai đã có sự dịch chuyển sang góc $25,37^\circ$ và cường độ thấp hơn. Điều này có thể là do ảnh hưởng của hỗn hợp các muối kim loại lên quá trình biến đổi của AC dẫn đến những thay đổi nhỏ về cấu trúc.



Hình 3.1 Ảnh SEM của: a) AC; b) MAC; c) MAC bão hòa; d) MAC hoàn nguyên



Hình 3.2 Phân tích XRD của AC (đường màu đen) và MAC (đường màu đỏ)

3.2. Thí nghiệm hấp phụ tĩnh

Các thí nghiệm nhằm tìm tỉ lệ biến tính thích hợp về pH của dung dịch đường, tỉ lệ biến tính (ngâm tẩm) để sử dụng cho các quá trình tiếp theo,

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ biến tính than hoạt tính đến hiệu quả hấp phụ đường

Các thí nghiệm được thực hiện để so sánh khả năng hấp phụ của AC với MAC và lựa chọn tỉ lệ biến tính tối ưu. MAC đã được tạo ra bằng cách trộn AC và dung dịch hỗn hợp bảy muối kim loại khác nhau được đề cập trên mục 2.2.1 ở tỉ lệ về % khối lượng các kim loại/ khối lượng than hoạt tính (AC) lần lượt là 0, 1, 2, 3, 4 và 5%. Thể tích dung dịch đường và khối lượng than như mô tả ở mục 2.2.3 b (thí nghiệm hấp phụ tĩnh).

Bảng 3.2 Ảnh hưởng của tỉ lệ biến tính đến dung lượng hấp phụ đường

Ký hiệu công thức	Tỉ lệ khối lượng các kim loại/than hoạt tính (% w/w)	Dung lượng hấp phụ (mg/g)	Hiệu suất xử lý (%)
AC	100% AC	16,16	26
MAC 1%	1% kim loại + 99% AC	16,52	26
MAC 2%	2% kim loại + 98% AC	22,38	36
MAC 3%	3% kim loại + 97% AC	28,28	45
MAC 4%	4% kim loại + 96% AC	22,38	36

MAC 5%	5% kim loại + 95% AC	21,88	35
--------	----------------------	-------	----

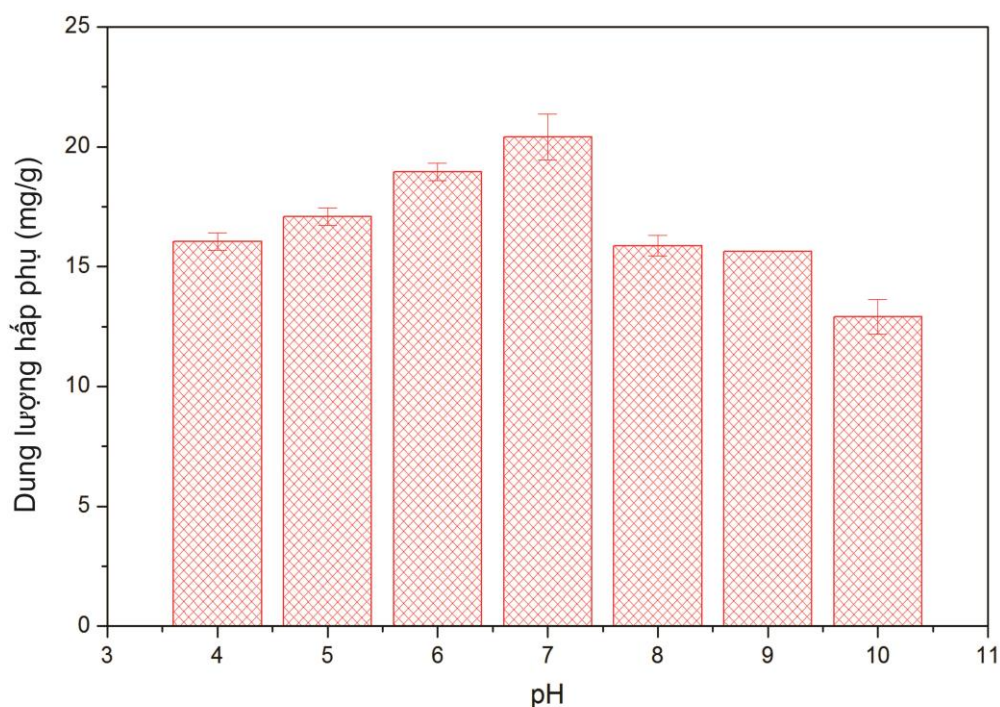
Ghi chú: AC: Than hoạt tính gáo dừa Trà Bắc, MAC: than hoạt tính gáo dừa Trà Bắc biến tính với 7 kim loại

Từ [bảng 3.2](#) có thể thấy cả AC và MAC đều có khả năng hấp phụ tốt các hợp chất hữu cơ (thông qua dung dịch đường trong nghiên cứu này). Kết quả cho thấy không có khác biệt về dung lượng hấp phụ và hiệu suất xử lý bởi AC và MAC với tỷ lệ biến tính 1% (16,16 mg/g cho AC và 16,52 mg/g với MAC 1%). Nguyên nhân là do quá ít lượng ion kim loại được gắn vào AC. Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ của MAC đã nâng cao đáng kể khi tỉ lệ biến tính tăng từ 2 đến 3% và đạt đến ngưỡng cao nhất là 28,28 mg/g với tỉ lệ biến tính là 3%. Sự cải thiện này có thể được giải thích là khi tỉ lệ biến tính tăng lên thì các nhóm chức năng hoạt động có khả năng hấp thụ các hợp chất hữu cơ, chủ yếu là các nhóm chức bazơ thông qua các ion kim loại và sự thay đổi bề mặt các hạt than hoạt tính theo hướng tăng thể tích lỗ rỗng (bảng và giảm diện tích bề mặt. Cơ chế này cũng là do hiện tượng trao đổi ion giữa các nhóm chức trên bề mặt của AC và dung dịch muối kim loại trong quá trình ngâm tẩm: hai ion hydro (H^+) từ bề mặt than hoạt tính được thay thế bằng các ion kim loại, dẫn đến giảm độ axit nhóm của AC. Vì thế, khả năng hấp phụ các chất hữu cơ của MAC tăng lên.

Tuy nhiên, dung lượng hấp phụ có xu hướng giảm nhẹ khi tỉ lệ tăng lên (4 và 5%). Sự giảm khả năng hấp phụ có thể là do độ rỗng trong bề mặt MAC bị bão hòa bởi các ion kim loại, dẫn đến giảm diện tích bề mặt của MAC, do đó không có nhiều vị trí hoạt động trên bề mặt MAC để hấp thụ các phân tử đường. Từ kết quả trên, có thể thấy khả năng hấp phụ của MAC tối ưu ở tỉ lệ biến tính 3%. Vì vậy, tỉ lệ biến tính 3% được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo để khảo sát ảnh hưởng của các chế độ nghiên cứu.

3.2.2. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả hấp phụ đường bởi MAC

Các thí nghiệm được thực hiện để đánh giá ảnh hưởng của pH dung dịch đường ban đầu đến hiệu quả hấp phụ bằng MAC 3% đã lựa chọn được ở thí nghiệm trên (mục 3.2.1) và lựa chọn giá trị pH tối ưu cho quá trình nghiên cứu tiếp theo. Các điều kiện thí nghiệm được mô tả ở mục 2.2.3 b (thí nghiệm hấp phụ tĩnh).



Hình 3.3 Ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ đường của MAC với nồng độ đường ban đầu 500 mg/l, hàm lượng MAC 500 mg/50 ml dung dịch

Các kết quả thí nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ của MAC phụ thuộc nhiều vào pH ban đầu của dung dịch đường (hình 3.3). Dung đường bị hấp phụ vào MAC (q) trong môi trường axit và trung tính (pH 4-7) cao hơn so với môi trường kiềm (pH 8-10). Dung lượng hấp phụ cao nhất (20,42 mg/g) và hiệu suất hấp phụ (33%) đạt được ở môi trường trung tính (pH 7). Khi pH > 7 thì dung lượng hấp phụ giảm. Nguyên nhân là các anion OH^- trong môi trường kiềm đã cạnh tranh với các phân tử đường (mang điện tích âm) khi gắn vào các vị trí hấp phụ trên MAC dẫn đến các anion đường bị đẩy ra khỏi mặt tích điện dương của MAC dẫn đến giảm khả năng hấp phụ của các anion đường lên MAC. Tuy nhiên, bề mặt của MAC mang điện tích âm khi pH ban đầu < pH_{PCN} (7,5), sự biểu hiện của các nhóm chức ($-\text{OH}_2^+$ và $-\text{H}_3^-$) trên MAC khi pH dung dịch < pH_{PCN} đã hấp phụ phân tử đường từ dung dịch qua lực hút tĩnh điện [19, 23]. Khi pH dung dịch càng gần giá trị pH_{PCN} thì lực hút tĩnh điện càng cao. Vì thế, khả năng hấp phụ đạt tối ưu ở pH 7. Như vậy, pH 7 của dung dịch đường được chọn cho các chế độ thí nghiệm tiếp theo.

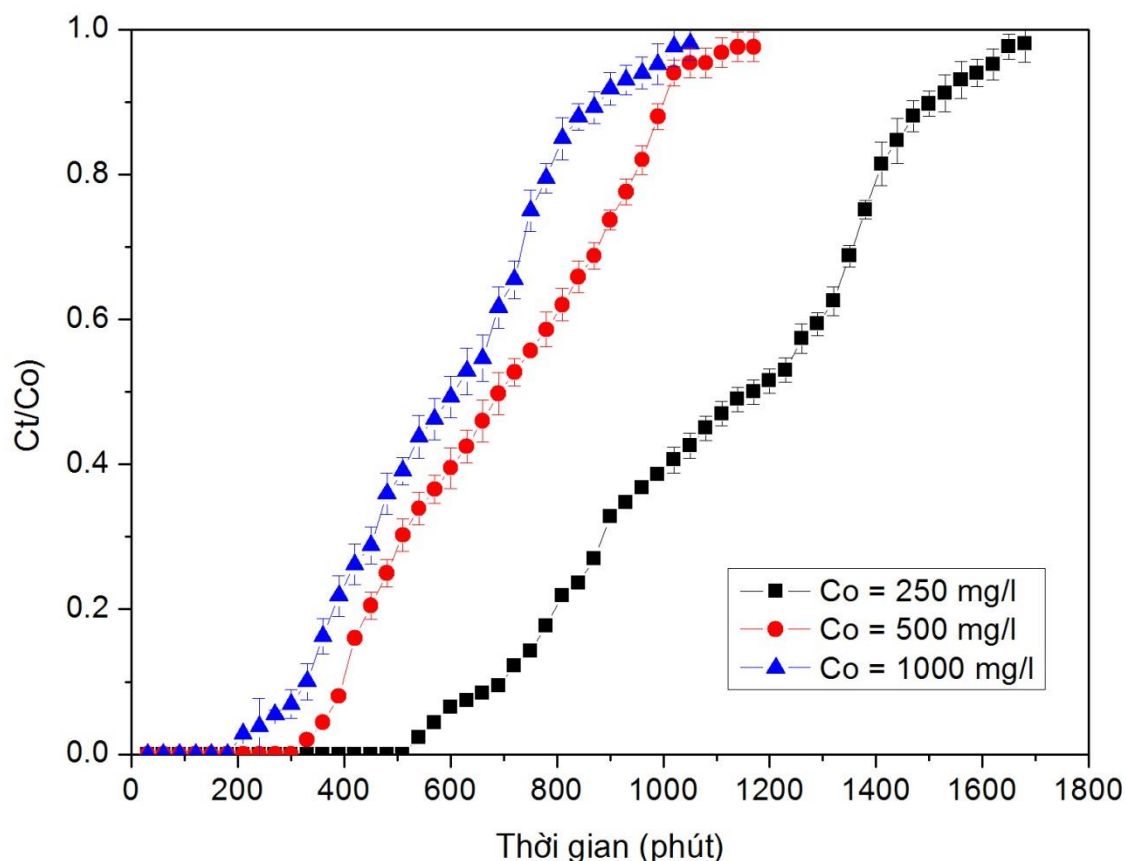
3.3. Hấp phụ động

3.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ chất hữu cơ đến quá trình hấp phụ chất hữu cơ bằng than hoạt tính biến tính

Các thí nghiệm hấp phụ động được thực hiện với vật liệu hấp phụ là MAC 3% và pH của dung dịch 7.0, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ 10cm (150 g) như đã mô tả ở 2.2.3 b, c. Tiến hành thí nghiệm cột hấp phụ liên tục với dung dịch chất hữu cơ nồng

độ 250 mg/l, điều chỉnh bơm định lượng để tốc độ đạt 10 ml/phút. Sau khi kết thúc thí nghiệm tiếp các thí nghiệm với chế độ nồng độ đường tương ứng 500 mg/l và 1000 mg/l. Mẫu được lấy mẫu để đánh giá.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đường đến khả năng hấp phụ chất hữu cơ được trình bày ở hình 3.4.



Hình 3.4. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của nồng độ đường đến đường cong thoát trong mô hình hấp phụ động

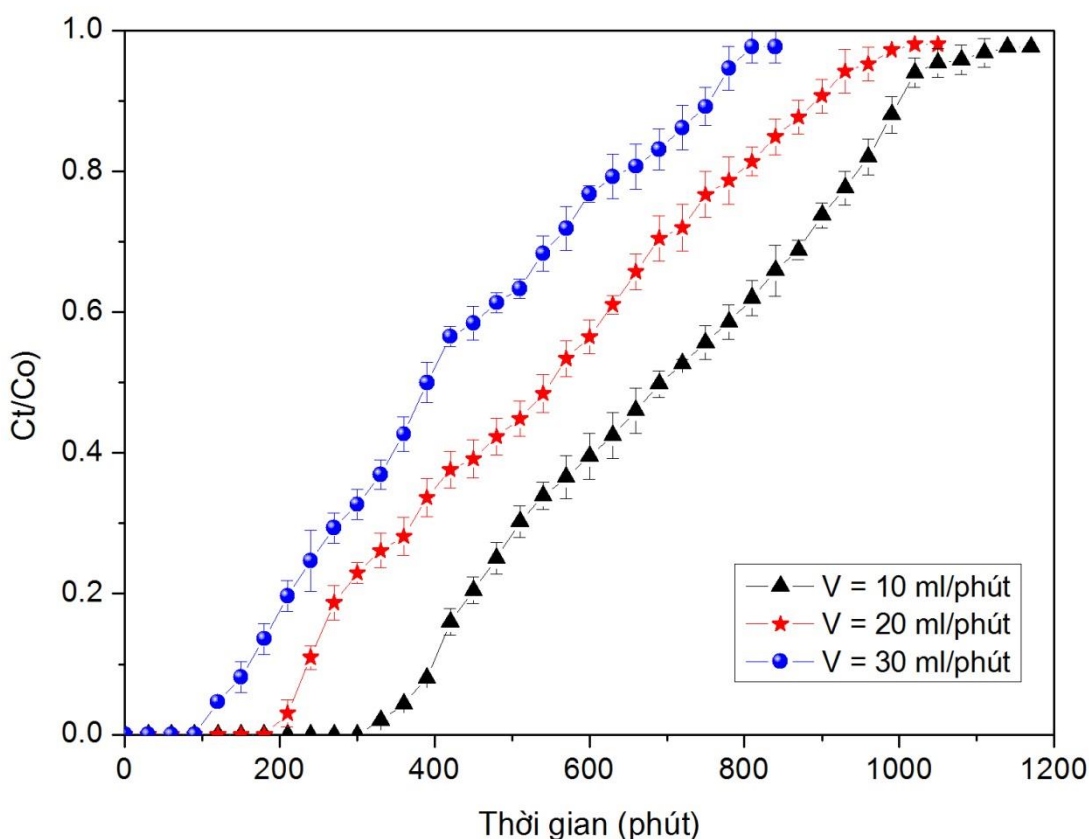
(Ct: nồng độ chất hữu cơ dư sau thí nghiệm, Co: nồng độ chất hữu cơ ban đầu)

Ảnh hưởng của nồng độ đường (250, 500 và 1000 mg/l) đến đường cong thoát được thể hiện ở hình 3.4. Kết quả cho thấy, khi nồng độ chất bị hấp phụ tăng thì thời gian thoát và thời gian đạt bão hòa nhanh hơn, cụ thể là thời gian thoát bắt đầu xảy ra sau 690, 390 và 330 tương ứng nồng độ đường 250, 500 và 1000 mg/l và thời gian bão hòa tương ứng là 1620, 1050 và 990 phút. Nguyên nhân là do trong cùng điều kiện về chiều cao lớp vật liệu hấp phụ và vận tốc bơm không đổi, khi nồng độ chất bị hấp phụ đầu vào tăng thì quá trình khuếch tán vào trong các mao quản của MAC tăng do tăng gradien nồng độ và làm giảm quá trình chuyển khối dẫn đến thời gian hoạt động của cột hấp phụ giảm. Sự hấp phụ của chất hữu cơ vào MAC nhanh hơn do sự di chuyển của chất hữu cơ từ pha lỏng sang pha rắn nhanh khi chênh lệch nồng độ lớn hơn. Kết quả

này tương tự như nghiên cứu của Pablo Dobbs và cộng sự (2015) [18] khi nghiên cứu hấp phụ phenol bằng than hoạt tính từ lõi ngô.

3.4. Ảnh hưởng của tốc độ bơm đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ bằng than hoạt tính biến tính

Các thí nghiệm này cũng được thực hiện ở điều kiện pH 7, vật liệu hấp phụ là MAC 3%, nồng độ đường ban đầu là 500 mg/l và chiều cao lớp vật liệu hấp phụ: 10 cm. Tốc độ bơm thay đổi là 10, 20 và 30 ml/phút. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp phụ đường được thể hiện ở hình 3.5.

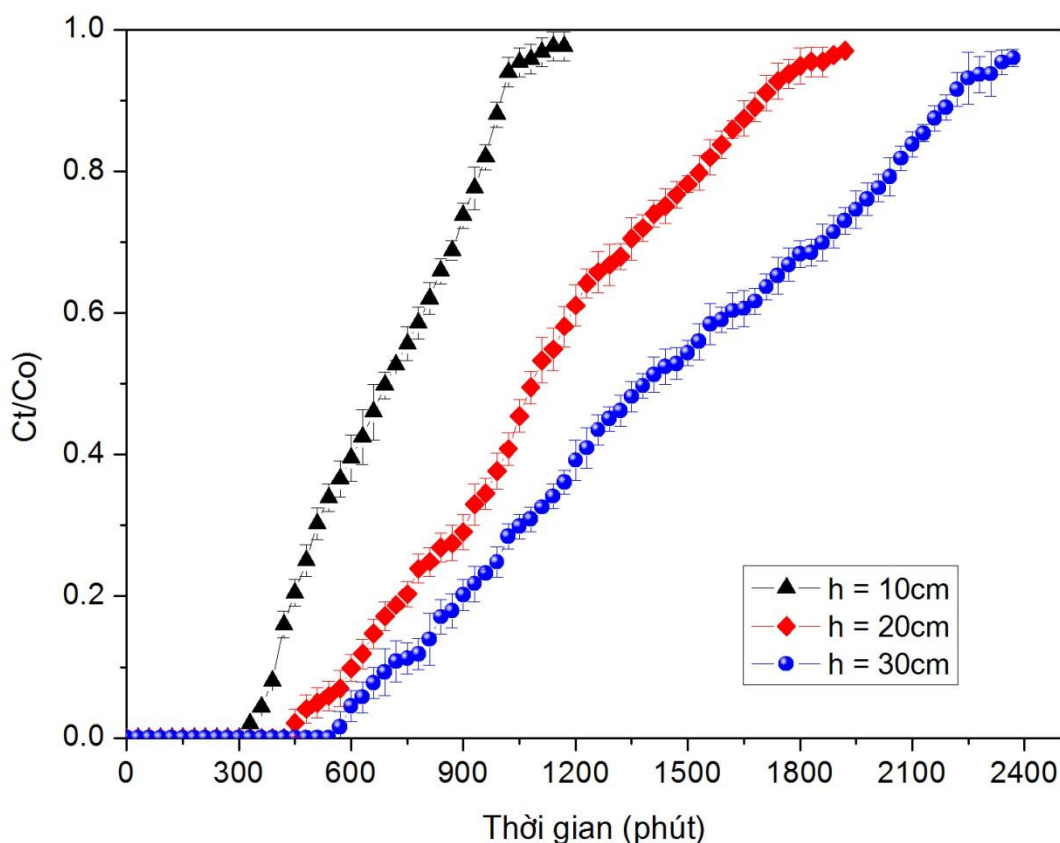


Hình 3.5. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của tốc độ bơm đến đường cong thoát trong mô hình hấp phụ động

Kết quả thể hiện trên hình 3.5 cho thấy khi tốc độ bơm càng nhỏ thì thời gian thoát và thời gian bão hòa càng tăng. Với tốc độ bơm 10, 20 và 30 ml/phút thì thời gian thoát xảy ra tương ứng sau 390, 210 và 150 phút. Đồng thời, thời gian bão hòa đạt được tương ứng là 1080, 930 và 780 phút. Dung lượng hấp phụ đường bởi MAC tăng từ 22,27 lên 32,56 và 39,65 mg/g tương ứng tốc độ bơm tăng từ 10 lên 20 và 30 ml/phút. Ở tốc độ dòng chảy cao hơn, dung lượng hấp phụ cao hơn. Kết quả nghiên cứu này cho thấy thời gian hấp phụ xảy ra nhanh (tối đa: 780 – 1080 phút) nên khi tốc độ bơm tăng đã làm tăng động lực hấp phụ (hay tốc độ truyền khối) dẫn đến tăng lượng chất bị hấp phụ vào vật liệu [24]. Vì thế, thời gian thoát và thời gian bão hòa xảy ra nhanh nhưng dung lượng hấp phụ cũng tăng lên khi tăng tốc độ bơm. Xu hướng của kết quả nghiên cứu này cũng tương tự như kết quả nghiên cứu hấp phụ Methylene xanh bởi Runping Han et al., (2007) [26].

3.5. Ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ bằng than hoạt tính biến tính

Các thí nghiệm ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ (MAC) được thực hiện ở điều kiện nồng độ đường cố định 500 mg/l, tốc độ bơm 10 ml/phút, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ (MAC) thay đổi: 10, 20 và 30 cm (tương ứng 150, 300 và 450 g). Kết quả khảo sát ảnh hưởng của chiều cao cột đến khả năng hấp phụ CHC thu được trình bày ở [hình 3.6](#).



Hình 3.6. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của chiều cao lớp vật liệu hấp phụ đến đường cong thoát trong mô hình hấp phụ động

Kết quả thể hiện ở [hình 3.6](#) cho thấy thời gian thoát và thời gian bão hòa tăng khi tăng chiều cao lớp vật liệu hấp phụ. Khi chiều cao lớp vật liệu hấp phụ tăng từ 10 đến 20 và 30 cm thì thời gian thoát xảy ra tương ứng là 360, 570 và 660 phút và thời gian bão hòa tăng từ 1020 lên 1770 và 2310 phút. Khi chiều cao lớp vật liệu hấp phụ tăng nghĩa là vùng chuyển khối tăng thì thời gian tiếp xúc của các phân tử đường trong dung dịch với MAC tăng lên dẫn đến lượng chất hấp phụ được giữ lại nhiều hơn dẫn đến thời gian thoát và thời gian bão hòa xảy ra chậm hơn.

3.6. Mô phỏng kết quả nghiên cứu theo các mô hình động học hấp phụ

Từ các kết quả nghiên cứu ở trên, các mô hình Thomas, Yoon – Nelson và Bohart – Adam được thực hiện để đánh giá quá trình hấp phụ khi thay đổi tốc độ dòng chảy, nồng độ ban đầu và chiều cao cột hấp phụ.

Kết quả thể hiện ở [bảng 3.3 và 3.4](#) cho thấy, các phương trình của mô hình có hệ số tương quan khá cao ($R^2 > 0,55$), trong đó mô hình Yoon – Nelson là phù hợp hơn với R^2 cao hơn (≥ 9) phù hợp. Các tham số trong cả ba mô hình (K_T , q_0 , K_{YN} , τ , K_B , N_0) đều phụ thuộc vào tốc độ bơm, nồng độ ban đầu của đường và chiều cao lớp vật liệu hấp phụ (MAC). Theo mô hình Thomas, hệ số K_T tăng khi tốc độ dòng chảy tăng; giảm khi nồng độ đường ban đầu tăng và chiều cao lớp vật liệu hấp phụ giảm; dung lượng hấp phụ cực đại q_0 tăng khi tốc độ bơm và nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ tăng. Kết quả tính toán từ mô hình phù hợp với kết quả thực nghiệm.

Theo mô hình Yoon – Nelson, hệ số K_{YN} tăng khi tốc độ dòng chảy và nồng độ ban đầu tăng và giảm khi chiều cao lớp vật liệu hấp phụ giảm. Theo mô hình Bohart – Adam, hệ số K_B tăng khi tốc độ bơm và chiều cao lớp vật liệu hấp phụ tăng và giảm khi nồng độ ban đầu tăng. Giá trị nồng độ chất bị hấp phụ bão hòa (N_0) tăng khi nồng độ ban đầu, chiều cao cột hấp phụ tăng và tốc độ bơm giảm.

Bảng 3.3 Các phương trình động học Thomas, Yoon - Nelson và Bohart-Adam trong quá trình hấp phụ chất hữu cơ (đường) bằng MAC

Biến số			Thomas	Yoon-Nelson	Bohart-Adam
C_0 (mg/l)	Q (ml/phút)	Z (cm)			
250	10	150	$y = -0,0032x + 2,5491$	$y = 0,0043x - 4,4815$	$y = 0,0025x - 3,7028$
500	10	150	$y = -0,0073x + 5,0994$	$y = 0,008x - 5,2097$	$y = 0,0037x - 3,5512$
1000	10	150	$y = -0,0079x + 4,7687$	$y = 0,0062x - 4,3075$	$y = 0,0035x - 2,5177$
500	20	150	$y = -0,0065x + 3,1536$	$y = 0,006x - 3,0102$	$y = 0,0024x - 2,05$
500	30	150	$y = -0,0077x + 3,038$	$y = 0,0088x - 4,5942$	$y = 0,0033x - 2,3479$
500	10	300	$y = -0,0042x + 4,6013$	$y = 0,0035x - 3,7483$	$y = 0,0021x - 3,3766$
500	10	450	$y = -0,0029x + 4,0911$	$y = 0,003x - 4,2564$	$y = 0,0015x - 3,0492$

Bảng 3.4 Các tham số các mô hình động học hấp phụ trong quá trình hấp phụ chất hữu cơ (đường) bằng MAC

Biến số			Thomas			Yoon - Neslon			Bohart-Adam		
C_0 (mg/l)	Q (ml/phút)	Z (cm)	K_B (l/mg.l)	N_0 (mg/l)	R^2	K_{YN}	τ	R^2	K_B (l/mg.l)	N_0 (mg/l)	R^2
250	10	150	0,000010	5241,05	0,6772	0,0043	1042	0,9118	0,000010	5241,05	0,6772

500	10	150	0,000007	12630,7	0,76	0,0080	651	0,9061	0,000007	12630,7	0,76
1000	10	150	0,000004	10181,78	0,6258	0,0062	695	0,9592	0,000004	10181,78	0,6258
500	20	150	0,000005	12090,12	0,8985	0,0060	502	0,9701	0,000005	12090,12	0,8985
500	30	150	0,00002	39,45	0,96	0,0088	522	0,9171	0,000007	15105,84	0,8001
500	10	300	0,00001	18,26	0,9809	0,0035	1071	0,982	0,000004	22758,74	0,8291
500	10	450	0,00001	15,67	0,9544	0,0030	1419	0,931	0,000003	43159,24	0,805

Từ kết quả nghiên cứu theo mô hình động học, thời gian hoạt động của cột hấp phụ theo mô hình Bohart – Adam được xác định, từ đó xác định độ dài tầng chuyển khối theo công thức (3.2) và hiệu suất sử dụng cột (η) theo công thức:

$$L = H \cdot \frac{(t_s - t_b)}{t_s}$$

$$\eta = \frac{H-L}{H} \cdot 100$$

Trong đó:

t_b : thời gian tại $C_e = 2\% \cdot C_0$ (phút)

t_s : thời gian tại $C_e = 90\% \cdot C_0$ (phút)

L : độ dài tầng chuyển khối (cm)

η : Hiệu suất sử dụng cột hấp phụ (%)

Kết quả trong [bảng 3.5](#) cho thấy, thời gian hoạt động của cột hấp phụ khá lớn, đạt từ **3 ÷ 48 giờ**, mặc dù lượng chất hấp phụ sử dụng khá nhỏ. Điều này chứng tỏ vật liệu hấp phụ (MAC) thích hợp để xử lý các chất hữu cơ trong các nguồn nước ô nhiễm. Kết quả xác định độ dài tầng chuyển khối (L) và hiệu suất sử dụng cột hấp phụ (η) trình bày ở [bảng 3.5](#) cho thấy, giá trị η tỉ lệ nghịch với nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ và tốc độ bơm, ngược lại tỉ lệ thuận với chiều cao lớp vật liệu hấp phụ. Có nghĩa là thời gian sử dụng cột hấp phụ càng lớn khi tốc độ bơm và nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ nhỏ, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ lớn. Với nồng độ thấp, tốc độ bơm thấp, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ lớn thì giá trị L , η cao. Ở nồng độ đường 500mg/l, tốc độ bơm 10ml/phút, chiều cao 30cm thì L , η đạt giá trị cao nhất tương ứng 6.09 cm và 79,71%. Ngược lại, với nồng độ cao, tốc độ bơm lớn và chiều cao thấp thì dung lượng hấp phụ đạt giá trị cao. Dung lượng hấp phụ đạt giá trị cao nhất là 39,65 mg/g ở điều kiện nồng độ ban đầu ($C_0 = 1000$ mg/l), chiều cao cột ($Z = 10$ cm) và tốc độ bơm ($Q = 10$ ml/phút).

Kết quả này phù hợp với các kết quả thực nghiệm trong phần 3.3 đến 3.5 khi nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ bơm (10 – 30 ml/phút), nồng độ đường ban đầu (250 – 1000 mg/l) và chiều cao lớp vật liệu hấp phụ - MAC (10 – 30 cm).

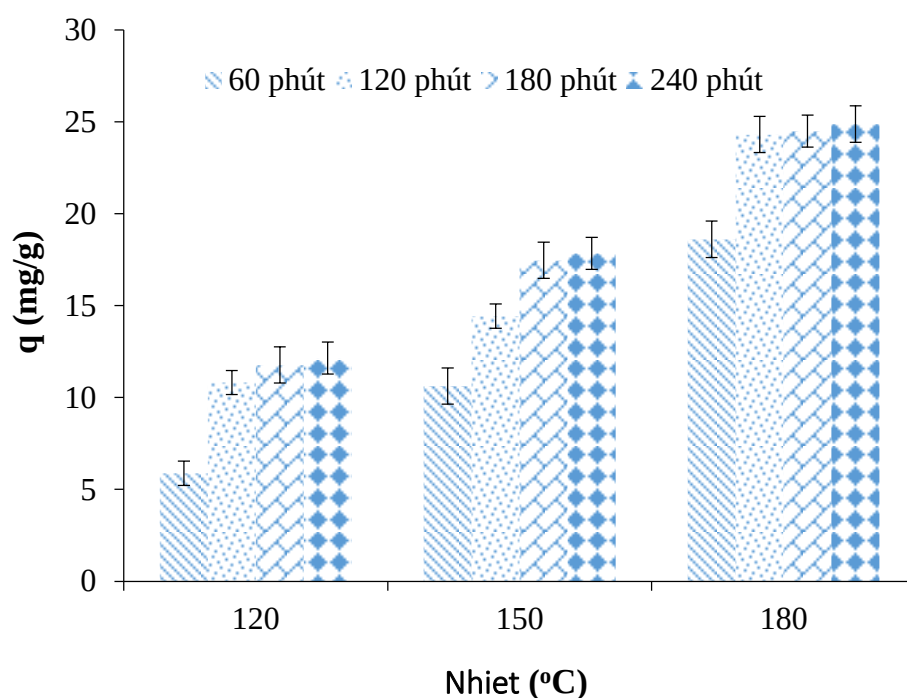
Từ kết quả nghiên cứu mô hình động học của quá trình hấp phụ chất hữu cơ (đường) trên MAC đã xác định được các thông số kỹ thuật để áp dụng vào một hệ xử lý nguồn nước bị ô nhiễm các chất hữu cơ. Tại điều kiện tốc độ bơm 10 ml/phút, nồng độ ban đầu 500 mg/l, chiều cao lớp vật liệu hấp phụ 30 cm (ứng với khối lượng là 450g) hiệu suất sử dụng cột hấp phụ lớn nhất (79,71%). Đây cũng là mục tiêu chính của phần nghiên cứu hấp phụ động.

Bảng 3.5 Thời gian hoạt động và độ dài tầng chuyển khối

Q (ml/ph)	Z (cm)	m (g)	Co (mg/l)	Tb (ph)	Vb (ml)	q (mg/g)	ts (ph)	Vs (ml)	L (cm)	η (%)
10	10	150	250	720	7200	22,27	1020	10200	6,47	35,29
10	10	150	500	360	3600	32,56	1020	10200	2,94	70,59
10	10	150	1000	270	2700	39,65	900	9000	7,00	30,00
10	10	150	500	720	7200	22,27	1020	10200	2,94	70,59
20	10	150	500	510	10200	23,24	840	16800	3,93	60,71
30	10	150	500	360	10800	39,61	700	21000	4,86	51,43
10	10	150	500	720	7200	22,27	1020	10200	2,94	70,59
10	20	300	500	480	4800	18,24	650	6500	5,23	73,85
10	30	450	500	550	5500	15,73	690	6900	6,09	79,71

3.7. Nghiên cứu điều kiện hoàn nguyên vật liệu hấp phụ (MAC)

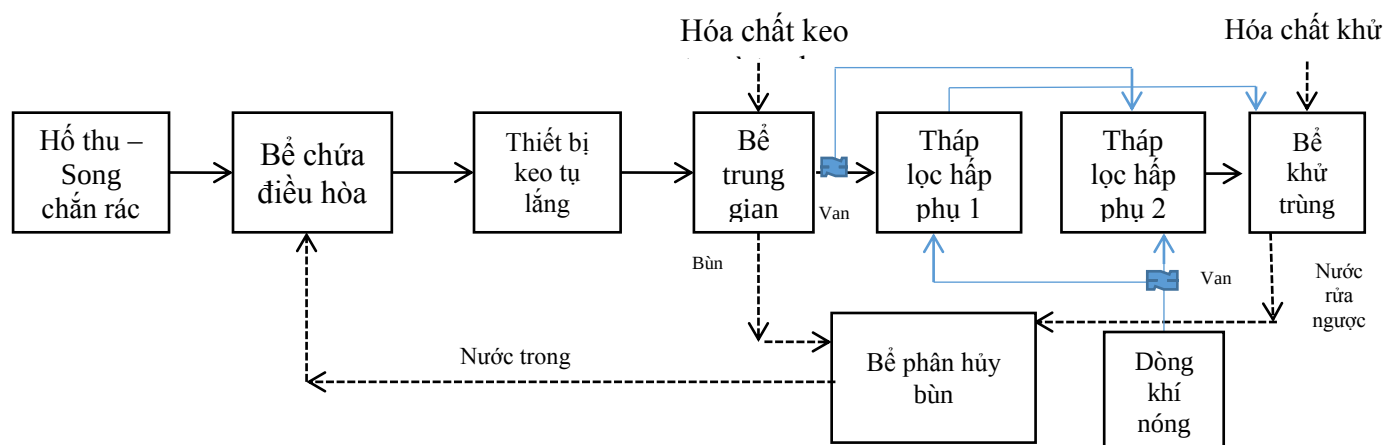
Sau khi hấp phụ chất hữu cơ (đường) thì MAC đã bão hòa, vì vậy cần phải hoàn nguyên để có thể tái sử dụng. Nguồn nhiệt từ tủ sấy được sử dụng để hoàn nguyên MAC ở các nhiệt độ khác nhau, dao động từ 120°C đến 180°C và thời gian hoàn nguyên từ 60, 120, 180 và 240 phút. Hiệu quả hoàn nguyên của MAC được đánh giá thông qua các thí nghiệm được tiến hành để đánh giá khả năng hấp phụ chất hữu cơ bởi MAC sau khi đã hoàn nguyên. Các kết quả được thể hiện ở [hình 3.7](#). Kết quả cho thấy việc sử dụng nhiệt có thể loại bỏ các hợp chất hữu cơ khỏi MAC bằng các quá trình bay hơi và phân hủy khi nhiệt độ trên 120°C. Hiệu quả hoàn nguyên MAC tăng khi tăng nhiệt độ từ 120 đến 180°C. Dung lượng hấp phụ chất hữu cơ của MAC hoàn nguyên trong điều kiện 120°C, 60 phút và 180°C, 240 phút tăng tương ứng từ 5,88 mg/g lên 24,31 mg/g. Ở các nhiệt độ khác nhau, khả năng hấp phụ chất hữu cơ lên MAC hoàn nguyên không khác nhiều. Dung lượng hấp phụ chất hữu cơ bằng MAC hoàn nguyên đạt gần như không đổi 24,31 mg/g ở 180°C trong 120 phút. Rõ ràng là MAC hoàn nguyên có thể được tái sử dụng với khả năng hấp phụ gần tương đương MAC ban đầu. Khả năng hấp phụ của MAC phục hồi vẫn gần như không đổi nếu thời gian tiếp xúc tiếp tục tăng trên 240 phút. Kết quả có thể là do chất hữu cơ trên bề mặt MAC hầu như bị bốc hơi và bị phân hủy thành CO₂ và H₂O.



Hình 3.7 Khả năng hấp phụ chất hữu cơ của MAC hoàn nguyên

3.8 Tính toán các thông số cho hệ xử lý nước thải thực tế công suất 100 m³/ngày

Từ kết quả nghiên cứu ở trên cho thấy vật liệu hấp phụ có thể được ứng dụng để xử lý nguồn nước ô nhiễm các chất hữu cơ. Do đó, đối với nguồn nước ô nhiễm chất hữu cơ thì có thể áp dụng phương pháp này để xử lý.



Hình 3.8. Sơ đồ công nghệ xử lý nguồn nước ô nhiễm chất hữu cơ

*. Công suất thiết kế:

- Q = 100m³/ngày đêm.
- COD: 500 mg/l

*. Thuyết minh diễn giải công nghệ:

Nước thải từ các nguồn phát thải qua hệ ống dẫn được đưa về hố thu - song chắn rác đặt trước bể chứa - điều hoà. Rác và các tạp vật có kích thước lớn bị song chắn rác giữ lại và rơi xuống giỏ đặt dưới và định kỳ lấy ra đưa đến nơi xử lý.

Sau khi qua song chắn rác nước thải chảy vào bể chứa - điều hoà. Tại đây nước thải được hòa trộn và làm thoáng sơ bộ.

Từ bể điều hoà nước thải đã đồng đều hoá về lưu lượng và thành phần ô nhiễm được đưa vào thiết bị phản ứng keo tụ - lắng để tách các tạp chất lơ lửng ra khỏi nước thải. Chất keo tụ và trợ keo tụ từ hệ thiết bị pha - chứa hoá chất sẽ được các bơm định lượng tự động đưa vào ngăn trộn và buồng phản ứng của thiết bị. Nhờ có các hoá chất keo tụ và trợ keo tụ mà cặn lơ lửng và cả một số kim loại nặng có trong nước thải cũng lắng xuống đáy thiết bị và tách ra khỏi dòng nước thải.

Nước sau lắng được đưa vào bể trung gian, sau khi qua bể trung gian nước thải được chuyển đến tháp lọc hấp phụ 1 hoặc 2. Hai tháp hấp phụ hoạt động luân phiên nhau, khi 1 tháp hấp phụ bão hòa thì dòng nước thải chuyển sang tháp hấp phụ còn lại. Các chất ô nhiễm còn lại sẽ được hấp phụ loại bỏ thông qua lớp vật liệu lọc. Định kỳ sẽ tiến hành bơm rửa ngược để làm sạch lớp vật liệu lọc hấp phụ này dòng khí nóng 180°C.

Nước ra khỏi tháp lọc hấp phụ được đưa về bể khử trùng. Tại đây nước thải được trộn lẫn với hoá chất khử trùng để loại bỏ các vi khuẩn, vi sinh vật gây bệnh. Chất khử trùng được thêm vào bể nhờ hệ thống bơm định lượng.

Phần bùn tạo ra trong quá trình xử lý ở đáy thiết bị keo tụ - lắng sơ cấp và nước chứa cặn rửa ngược tháp lọc hấp phụ được đưa về bể xử lý bùn. Bể xử lý bùn được thiết kế dưới dạng bể tự hoại nhằm làm giảm đến mức tối thiểu lượng cặn tạo ra. Định kỳ sẽ được hút mang đi xử lý. Nước tách ra trong quá trình xử lý bùn được đưa tuần hoàn trở lại bể chứa - điều hoà.

***. Thông số các hạng mục công trình chủ yếu:**

Các tiêu chuẩn sử dụng trong thiết kế:

- Tiêu chuẩn ngành 20 TCN-51-84: Thoát nước mạng lưới bên ngoài và công trình-TCKT.

Cơ sở thiết kế:

Thiết kế Hệ xử lý trên cơ sở:

- Công suất 100 m³/ngày.đêm.

- Thông số đầu vào:

Lưu lượng: 100 m³/ng.đêm

COD: 500 mg/l

- Tiêu chuẩn nước thải sau xử lý:)

Lưu lượng: 100 m³/ng.đêm

COD: 50 mg/l

- Thời gian vận hành hệ xử lý: liên tục 24 giờ/ngày. ($V_{xử lý} = 10m^3 : 24 = 0,4m^3/h$)

Thông số dây chuyền công nghệ:

1- Bể chứa điều hòa

- Kích thước: 3,0x6,0x3,2 m.

- Vật liệu: Bê tông cốt thép đá 2x4.

2- Bể lắng - khử trùng

- Kích thước: 2,0x3,2x3,7 m.

- Vật liệu: Bê tông cốt thép đá 2x4.

3- Bể chứa và phân hủy bùn

- Kích thước: 2,9x1,5x1,25 m

- Vật liệu: Bê tông cốt thép đá 2x4.

4- Hồ thu – SCR

- Kích thước: 1,0x0,7x1,4 m

- Vật liệu: Xây gạch

5- Bể đỡ thiết bị

- Kích thước: 5,8x2,8 m

- Vật liệu: Bê tông cốt thép đá 2x4.

6- Tháp hấp phụ

- Kích thước: DxH= 2500x4600 mm

- Vật liệu: Inox.

7- Thiết bị keo tụ - lắng

- Kích thước: DxH= 2400x4600x2 mm.

- Vật liệu: Inox.

Bảng 3.6. Chi phí xây dựng và vận hành hệ thống xử lý nước thải chứa chất hữu cơ công suất 100 m³/ngày

Stt	Nội dung chi phí	Chi phí trước thuế	Thuế GTGT	Chi phí sau thuế
1	Chi phí xây dựng (G _{XD})	498.459.000	49.845.900	548.304.900
2	Chi phí thiết bị	598.000.000	59,800,000	657.800.000
3	Chi phí vận chuyển + lắp đặt	35.000.000	3.500.000	38.500.000
4	Chi phí vận hành, chuyển giao công nghệ	30.000.000	3.000.000	33.000.000
	Tổng cộng:	1.161.459.000	116.145.900	1.277.604.900

Như vậy, để xây dựng một hệ xử lý nước thải nhiễm các chất hữu cơ, có thể áp dụng cho nước thải sinh hoạt... với chi phí xây dựng, vận hành và chuyển giao công nghệ là 1.277.604.900 đồng.

KẾT LUẬN

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, khảo sát các ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý chất hữu cơ (đường) bằng than hoạt tính biến tính 7 loại muối kim loại (MAC) có thể rút ra kết luận như sau:

1. Hiệu suất xử lý chất hữu cơ phụ thuộc vào tỉ lệ biến tính than, pH dung dịch, nồng độ của dung dịch, nồng độ đầu vào = 500mg/l, hiệu suất đạt 95% trong thời gian hấp phụ là 18h. Tốc độ bơm 10ml/phút đạt hiệu suất hấp phụ 97,5% trong thời gian hấp phụ là 18,5h. Tại các chiều cao cột khác nhau thì hiệu suất hấp phụ chất hữu cơ là khác nhau, trong đó với chiều độ cao cột là 30cm ứng với lượng than là 450g thì hiệu suất hấp phụ chất hữu cơ là cao nhất = 95% trong thời gian hấp phụ là 38h.

2. Thời gian hoạt động của cột hấp phụ tăng khi tốc độ bơm và nồng độ ban đầu chất hữu cơ nhỏ; chiều dài cột hấp phụ lớn. Hiệu suất sử dụng cột hấp phụ lớn nhất tại điều kiện tối ưu: tốc độ dòng chảy 10 ml/phút, nồng độ ban đầu 500 mg/l và chiều cao cột hấp phụ 30 cm là 79,71%.

3. Vật liệu hấp phụ có thể hoàn nguyên để tái sử dụng với nguồn nhiệt 180°C trong 120 phút.

4. Các thông số tính toán thiết kế áp dụng cho nguồn nước ô nhiễm có công suất 100 m³/ngày với kinh phí ước tính khoảng 1.277.604.900 đồng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng Việt

1. Trần Thị Anh, *Nghiên cứu xử lý toluen, etyl axetat, butyl axetat, xylen trong nước thải sơn bằng than hoạt tính kết hợp với siêu âm*, Khóa luận tốt nghiệp, Ngành Kỹ thuật Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội, 2009.
2. Bùi Thị Lan Anh, *Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thụ từ xơ dừa để xử lý amoni trong nước thải bệnh viện*, Khóa luận tốt nghiệp, Ngành Khoa học môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội, 2016.
3. Lương Văn Anh, *Nghiên cứu xử lý amoni trong nước ngầm bằng bể lọc sinh học*, Tạp chí Khoa học kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường, số 43, trang 43-46, 2012.
4. Phan Thị Bình, Nguyễn Minh Nhật, Mai Thị Thanh Thùy, *Nghiên cứu biến tính vật liệu polyanilin bằng phương pháp hóa học*, Tạp chí Hóa học, 48(4A), 349-353, 2010.
5. Ngô Ngọc Cát, *Báo động nhiễm amoni trong nước ngầm Bắc Bộ*. Viện Địa lý-Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia, 2002.
6. Đào Ngọc Dung, *Nước thải ô nhiễm chất hữu cơ và mối nguy hại*, Tạp chí Khoa học kỹ thuật Thủy lợi và Môi trường, số 63, trang 33-36, 2014.
7. Nguyễn Việt Hoàng, *Nghiên cứu xử lý nước thải giàu chất hữu cơ và nito bằng phương pháp sục khí luân phiên*, Khóa luận tốt nghiệp, Ngành Công nghệ Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội, 2014.
8. Đoàn Thị Hiếu, *Khảo sát khả năng hấp thụ Niken trong nước bằng vật liệu xương san hô*, Khóa luận tốt nghiệp, Đại học dân lập Hải Phòng, 2012.
9. Nguyễn Thị Huệ, Lê Thị Thảo, Phùng Đức Hòa, Vũ Văn Tú, Nguyễn Thị Thanh Hải, Nguyễn Thị Hương Giang, *Nghiên cứu xử lý amoni trong nước thải bằng quặng pyrolusit tự nhiên Việt Nam*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 20, số 3, trang 91-95, 2015.
10. Nguyễn Việt Hương, *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*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ Lâm Nghiệp, Tập 1, trang 56-60, 2017.
11. Lý Thị Thanh Loan, *Môi trường nước ở khu vực sông Thị Vải đã bị ô nhiễm quá nặng, không thích hợp cho cá, tôm sống và phát triển bình thường*, Trung tâm

Quan trắc - Cảnh báo môi trường và Phòng ngừa dịch bệnh thủy sản khu vực Nam Bộ (MCE), thuộc Viện Nghiên cứu nuôi trồng thủy sản II, 2009.

12. Đỗ Thùy Linh, *Bước đầu khảo sát khả năng hấp phụ amoni trong nước ngầm bằng vỏ trài*, Khóa luận tốt nghiệp, Ngành Khoa học Môi trường, Đại học Khoa học, 2017.

13. Dương Thị Bích Ngọc, N.T.M. Lương, N.T. Thành, *Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc methylen xanh của vật liệu hấp phụ chế tạo từ lõi ngô và vỏ ngô*, Tạp chí Quản lý Tài nguyên rừng và Môi trường, Tập 2, trang 77-81, 2013.

14. Bùi Minh Quý, *Nghiên cứu tổng hợp composít PANi và các phụ phẩm nông nghiệp để xử lý các kim loại nặng Pb (II), Cr (VI) và Cd (II)*, Luận án Tiến sĩ, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2015.

Tài liệu tiếng Anh

15. Abdul Ghaffar and Muhammad Naeem Younis, *Adsorption of organic chemicals on grapheme coated biochars and its environmental implications*, Green Process Synth, Vol: 3, pp. 479–487, 2014.

16. Chowdhury Z.Z., S.M.Zain, A.K.Rashid, *Breakthrough Curve Analysis for Column Dynamics Sorption of Mn(II) Ions from Waste water by Using Mangostana garcinia Peel-Based Granular-Activated Carbon*, Publishing Corporation Journal of Chemistry, Vol: 20, pp. 162-170, 2012.

17. Daifullah A.A.M., S.M. Yakout, S.A. Elreefy, *Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO₄-modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw*, Journal of Hazardous Materials, Vol: 147, pp. 633–643, 2007.

18. Dobbs R. A. and Cohen, J. M., *Carbon adsorption isotherms for toxic organics*. In: EPA-600/8-80-023, Municipal Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio 1980.

19. Eunseon Kim, Chanil Jung, Jonghun Han, Namguk Her, Chang Min Park, Ahjeong Son, Yeomin Yoon, *Adsorption of selected micropollutants on powdered activated carbon and biochar in the presence of kaolinite*. Desalination and Water Treatment, pp. 1–13, 2016.

20. Hamdaoui O., *Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick*, Journal of Hazardous Materials, Vol: B135, pp. 264–273, 2006.

21. Phạm Nam Hong, T.T. Tuoi, N.T.K. Ngan, B.T. Trang, P.N. Minh, T.D. Lam, N.T. Hanh, D.V. Thanh, *Preparation of crumpled graphite oxide from recycled graphite using plasma electrolysis and its application for adsorption of Cadmium in aqueous environment*, Journal of Electronic Materials., Vol: 45, pp. 2472-2476, 2016.
22. Do Minh Hằng, N.H. Phan, T.D. Nguyen, T.T.S. Pham, V.K. Nguyen, T.T.T. Vu, T.K.P. Nguyen, *Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide*, Chemosphere, Vol: 85, pp. 1269–1276, 2011.
23. Jiangang Yu, Xingwen Zhang, Dong Wang and Ping Li, Adsorption of methyl orange dye onto biochar adsorbent prepared from chicken manure, Water Science and Technology, Vol: 77(5), pp. 1303-1312, 2018.
24. Li W., Qinyan Yue, Peng Tu, Zuohao Ma, Baoyu Gao, Jinze Li, Xing Xu, *Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge*, Chemical Engineering Journal, Vol:178, pp. 197–203, 2011.
25. Pablo D. Rocha, Adriana S. Franca, and Leandro S. Oliveira, *Batch and Column Studies of Phenol Adsorption by an Activated Carbon Based on Acid Treatment of Corn Cobs*, IACSIT International Journal of Engineering and Technology, Vol: 7(6), pp. 459-465, 2015.
26. Runping Han, Yuanfeng Wang, Weihong Yu, Weihua Zou, Jie Shi, Hongmin Liu, *Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column*, Journal of Hazardous Materials, Vol:141, pp. 713–718, 2007.
27. Yahayaa N.K.E.M., Ismail Abustana, Muhamad Faizal Pakir Mohamed Latiffa, *Fixed-bed Column Study for Cu (II) Removal from Aqueous Solutions using Rice Husk based Activated Carbon*, International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS, Vol: 11, pp. 186-190, 2013.