

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA KÍCH THƯỚC HẠT ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ THAN HOẠT TÍNH DẠNG BỘT

Trần Quang Sáng, Đỗ Ngọc Khuê, Lê Huy Du

Viện Công nghệ mới

Đền Tòa soạn 30-11-2010

Abstract

Activated carbon powder has been known recently for its applications, such as toxic contaminated water treatment, toxic digestive organs filter, blood dialysis for drug addicts, electromagnetic waves adsorption materials, etc. This paper presents research results of the changes of activated carbon particle size that affect adsorption capacity and capillary structure of Tra Bac activated carbon.

1. MỞ ĐẦU

Than hoạt tính được biết đến như là một dạng vật liệu mao quản có đặc tính hấp phụ cao bởi cấu trúc lỗ xốp đặc trưng của nó [2 - 4]. Than hoạt tính được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp hóa chất, công nghiệp thực phẩm, xử lý môi trường.... Than hoạt tính được sản xuất ở quy mô công nghiệp với các dạng khác nhau (dạng hạt, dạng mảnh, dạng viên ép hạt hình trụ, dạng ống, dạng vải và dạng bột).

Trong thời gian qua, than hoạt tính dạng bột đã được sử dụng rộng rãi trong công nghệ xử lý nước thải nhiễm các hóa chất có tính nổ [1, 2, 6]. Thực nghiệm cho thấy hiệu suất hấp phụ than hoạt tính phụ thuộc vào kích thước hạt. Tuy nhiên, cho đến nay, các công trình nghiên cứu về ảnh hưởng kích thước hạt đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính dạng bột còn rất hạn chế. Than hoạt tính dạng bột đã được biết đến gần đây với những ứng dụng mới như: than lọc độc cho cơ quan tiêu hóa (hòa bột than vào nước uống), lọc máu cho người nghiện ma túy, làm vật liệu hấp phụ sóng điện từ (bột mịn ép với polyme) ... [3, 5]. Để chế tạo than hoạt tính dạng bột có thể sử dụng phương pháp nghiền cơ học. Bài báo này giới thiệu kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của sự thay đổi kích thước hạt than hoạt tính dạng bột đến khả năng hấp phụ và cấu trúc mao quản của than hoạt tính Trà Bắc – loại than được sử dụng phổ biến ở nước ta hiện nay trong lĩnh vực xử lý, làm sạch các nguồn nước bị ô nhiễm.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật tư, hóa chất, thiết bị

Vật tư: Than hoạt tính Trà Bắc dạng bột, dải

phân bố cỡ hạt 10 – 300 μm , được cung cấp bởi Công ty Than hoạt tính Trà Bắc.

Hóa chất: Benzen PA (Trung Quốc); nitơ lỏng (Việt Nam); heli khí (Việt Nam); bột nhựa trơ DryFlo (Mỹ).

Thiết bị: Máy nghiền bi (Trung Quốc), có thể tích 8 dm^3 , vận tốc quay 80 vòng/phút, bi sắt hình cầu trụ có đường kính 2 - 5 cm; máy quét Laser LA-950 (Nhật Bản); máy ASAP 2020 (Mỹ); cân Mackbell (Nga); máy AP1330 (Mỹ); máy GP1360 (Mỹ).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Mẫu than hoạt tính được nghiền mịn trong cối bi sắt, định kỳ sau khoảng thời gian khác nhau lấy mẫu để nghiên cứu (M_0 - 0 giờ; M_1 - 3 giờ; M_2 - 6 giờ; M_3 - 9 giờ; M_4 - 18 giờ; M_5 - 24 giờ; M_6 - 36 giờ; M_7 - 48 giờ; M_8 - 60 giờ; M_9 - 72 giờ; M_{10} - 84 giờ và M_{11} - 96 giờ).

Phân bố cỡ hạt than hoạt tính được xác định theo phương pháp quét Laser trên máy LA-950.

Khả năng hấp phụ nitơ với các mẫu than hoạt tính được xác định trên máy ASAP 2020. Trước mỗi phép đo, các mẫu than được làm sạch bề mặt ở 250°C với dòng khí nitơ trong 4 giờ.

Khả năng hấp phụ vật lý của than hoạt tính với hơi benzen được xác định theo phương pháp Rubinstein trên cân Mackbell.

Tỷ trọng than xác định theo phương pháp nạp khí nén He trên máy AP1330.

Tỷ trọng biểu kiến của than hoạt tính được xác định bằng phương pháp nén rung vật liệu trơ DryFlo trên máy GP1360.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phân bố kích thước hạt trung bình theo thời gian nghiền

Phân bố kích cỡ hạt được máy LA-950 đưa ra dưới dạng pic (hình 1).

Mẫu than hoạt tính Trà Bắc ban đầu có kết quả đo phân bố hạt nằm trong dải từ 10 – 300 μm (hình 1a). Ở dải kích cỡ hạt nhỏ hơn 10 μm , lượng than chiếm 13,69%. Kích cỡ hạt trung bình của mẫu than này đo được là 123,03 μm . Lượng than chiếm tới 93,47% ở dải kích cỡ hạt nhỏ hơn 300 μm . Hình 1a cũng chỉ ra mẫu than này phân bố hai điểm cực đại là ở dải kích cỡ hạt 11,97 μm chiếm 4,12% thể tích và ở dải kích cỡ hạt 229,08 μm chiếm 7,89% thể tích.

Mẫu than đã nghiền 3 giờ cho kết quả phân bố kích thước hạt nằm trong dải 3 - 250 μm . Nhưng ở mẫu than nghiền này, % trọng lượng than đã chiếm tới 94,83% ở dải kích thước nhỏ hơn 100 μm . Pic phân bố kích cỡ hạt cũng có hai điểm cực đại tại 13,25 và 58,85 μm chiếm 6,58 và 4,35 % thể tích.

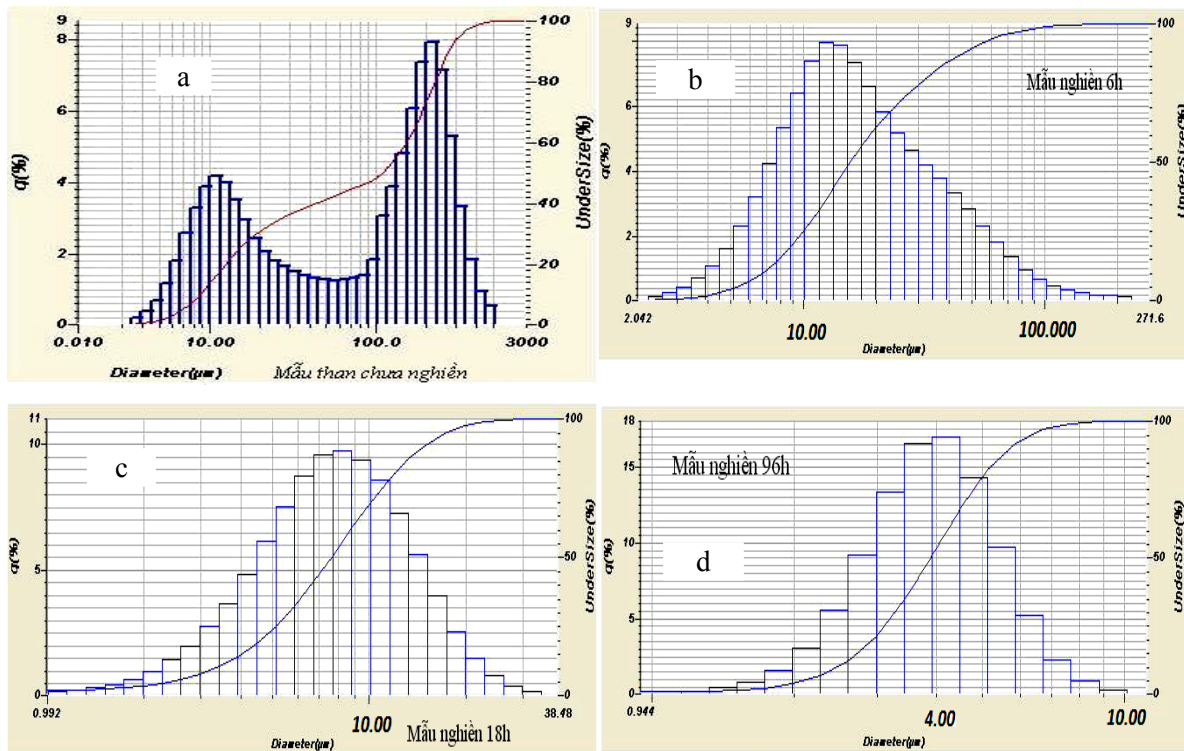
Các mẫu than nghiền 6 giờ (hình 1b) và 9 giờ đã hoàn toàn nghiền nhỏ được loại hạt có kích thước

lớn hơn 100 μm , phân bố tập trung ở dải kích cỡ 13,25 μm (điểm phân bố cực đại duy nhất trong pic đồ phân bố kích thước hạt). Tại điểm cực đại này, mẫu than nghiền 6 giờ đạt 7,89% thể tích và mẫu than nghiền 9 giờ đạt 9,27% theo thể tích tương ứng lớn hơn mẫu than chưa nghiền 1,92 và 2,25 lần.

Các mẫu than khi nghiền lâu hơn, từ 18 - 60 giờ, hoàn toàn phá bỏ lượng than ở dải kích thước lớn hơn 30 μm đưa điểm phân bố cực đại về dải kích thước 7,70 - 8,82 μm . Dải kích thước hạt than đến đỉnh cực đại ($< 8,82 \mu\text{m}$) này đã chiếm tới 55 - 65% thể tích than ở tất cả các mẫu.

Ba mẫu than nghiền ở thời gian 72, 84 và 96 giờ có dải phân bố kích thước hạt giảm xuống đáng kể. Đặc biệt, ở mẫu than nghiền 96 giờ (hình 1d), phân bố hạt nằm tập trung ở dải kích thước từ 1,5 đến 10 μm . Theo phần trăm thể tích, điểm cực đại của mẫu 96 giờ có kích thước hạt 4,47 μm chiếm xấp xỉ 17%. Dải phân bố kích thước hạt từ 3,5 - 5 μm của mẫu than nghiền này chiếm tới 60 % theo thể tích.

Tổng hợp từ kết quả đo phân bố kích cỡ hạt trung bình đối với 12 mẫu than được nghiền theo thời gian, dựng được đồ thị phân bố kích cỡ hạt trung bình phụ thuộc vào thời gian nghiền.



Hình 1: Đường phân bố kích thước hạt theo phần trăm thể tích

(a - mẫu than chưa nghiền; b - mẫu nghiền 6 giờ; c - mẫu nghiền 18 giờ; d - mẫu nghiền 96 giờ)

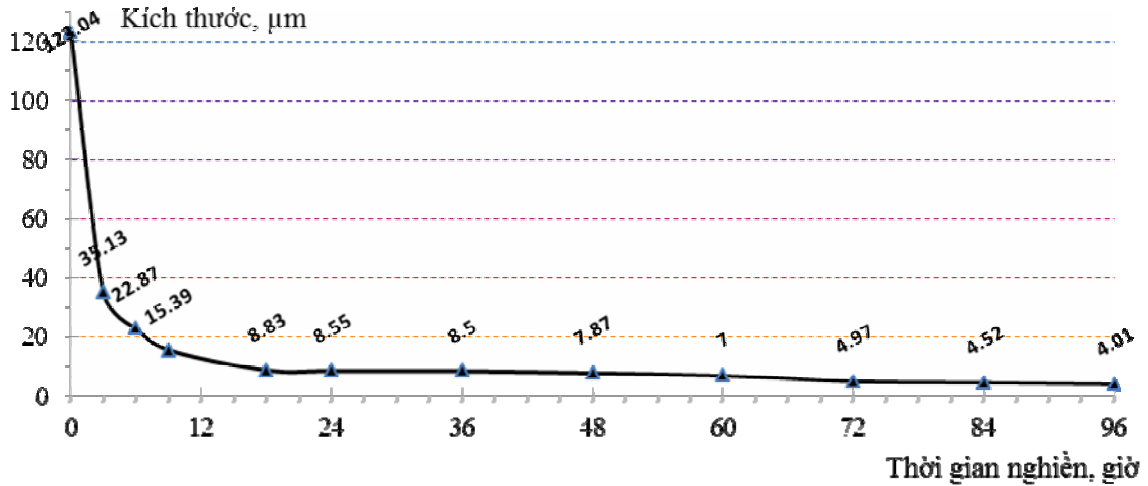
Từ đồ thị biểu diễn sự thay đổi phân bố kích thước hạt theo thời gian (hình 2) cho thấy theo thời gian nghiền kích thước hạt than hoạt tính có giảm đi nhiều lần. Tại thời điểm 3; 6 và 9 giờ nghiền, mẫu than thu được có kích cỡ hạt trung bình tương ứng là 35,13 μm ; 22,87 μm và 15,39 μm , tương ứng giảm

tuyến tính 3,5 lần; 5,4 lần và 8 lần so với mẫu than ban đầu. Với thời gian từ 18 đến 60 giờ nghiền, các mẫu than thu được có kích cỡ hạt trung bình giảm đi từ 14 đến 17,5 lần. Nếu tiếp tục nghiền nữa, tới thời điểm 72; 84 hay 96 giờ thì kích cỡ hạt than thay đổi theo chiều hướng giảm không đáng kể. Cụ thể, tại

thời điểm 72 giờ nghiền, mẫu than thu được có kích cỡ hạt trung bình 4,97 μm ; 84 giờ nghiền, mẫu than thu được có kích cỡ hạt 4,52 μm và tại thời điểm 96 giờ nghiền, mẫu than có kích cỡ 4,01 μm . So với mẫu than ban đầu, kích cỡ hạt trung bình giảm từ 25 đến 30 lần.

Các mẫu than hoạt tính có kích thước hạt trung

bình giảm dần theo thời gian nghiền và có kích thước đạt 4,01 μm sau 96 giờ nghiền. Sau 18h nghiền trở đi, kích thước hạt than giảm không đáng kể (khoảng từ 4 - 10 μm). Như vậy, với mẫu than bột Trà Bắc, thì thời gian nghiền thích hợp nhất (để đạt kích thước nhỏ hơn 14 - 17 lần so với mẫu chưa nghiền) là từ 18 đến 24 giờ.

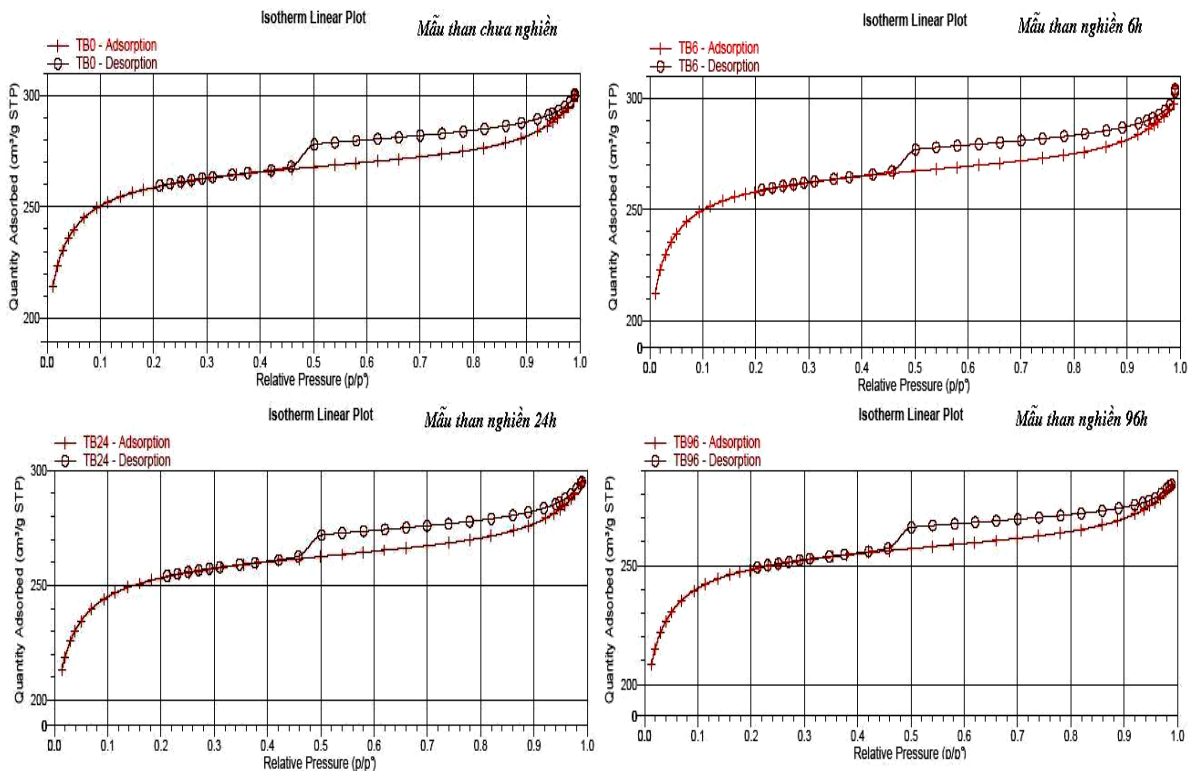


Hình 2: Sự thay đổi phân bố kích thước hạt trung bình theo thời gian nghiền

3.2. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến độ hấp phụ

3.2.1 Hấp phụ nitơ trên máy ASAP 2020

Quá trình hấp phụ thể tích nitơ diễn ra ở nhiệt độ âm 195,8°C. Đường hấp phụ - giải hấp phụ do máy Micromeritics ASAP 2020 đưa ra (hình 3).



Hình 3: Đường đẳng nhiệt hấp phụ, giải hấp phụ Isotherm nitơ của các mẫu than chưa nghiền, than nghiền 6 giờ, than nghiền 24 giờ và than nghiền 96 giờ

Sự hấp phụ thể tích nitơ thể hiện qua đường hấp phụ, giải hấp phụ. Ở một nhiệt độ không đổi, âm 195,8°C, tại điểm P/P₀ là 0,99, mẫu than hoạt tính ban đầu (có kích thước hạt trung bình 123 μm), độ hấp phụ đạt 300,55 cm³/g. Đối với mẫu than nghiền 3 và 6 giờ (kích thước hạt trung bình 35,1 và 22,9 μm), có độ hấp phụ cực đại là 303,46 cm³/g và 303,96 cm³/g. Đối với mẫu than 9 giờ (kích thước hạt 15,4 μm), độ hấp phụ cực đại là 297,24 cm³/g. Mẫu than nghiền 24 giờ (kích thước 8,6 μm), có độ

hấp phụ cực đại là 294,86 cm³/g. Với mẫu than có kích thước 7,9 μm (nghiền 48 giờ), độ hấp phụ cực đại là 290,08 cm³/g. Còn với mẫu than nghiền lâu nhất ở 96h (kích thước 4 μm), có độ hấp phụ cực đại là 283,81 cm³/g. Như vậy, các mẫu than với kích thước hạt khác nhau có độ hấp phụ cực đại thể tích nitơ xấp xỉ như nhau. Kết quả tính toán diện tích bề mặt và các đặc trưng cấu trúc lỗ xốp của 8 loại than đo trên máy Micromeritics ASAP 2020 được tổng hợp ở bảng 1.

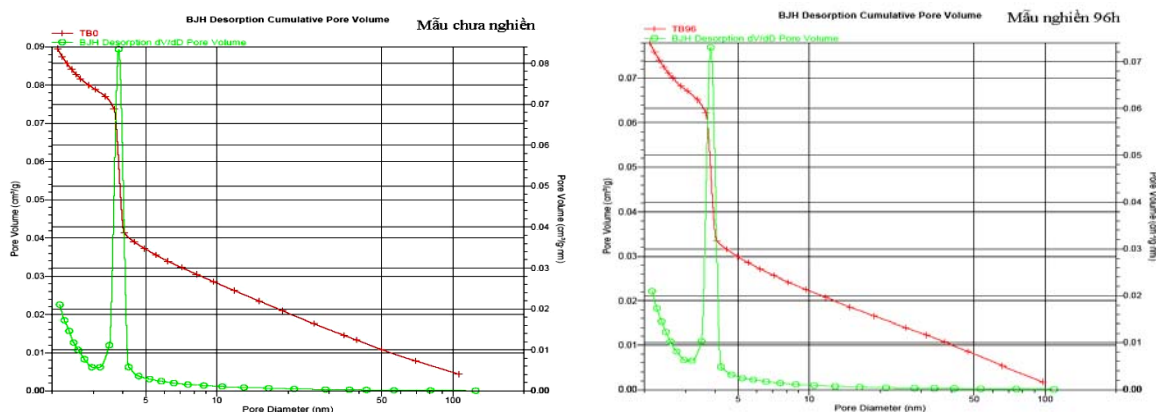
Bảng 1: Cấu trúc đặc trưng của các mẫu than nghiền với thời gian khác nhau

Mẫu	D _{TB} , μm	S _{BET} , m ² /g	S _{Micro} , m ² /g	S _{Ext} , m ² /g	V _{Micro} , cm ³ /g	V _{BJH} , cm ³ /g	d _{Micro} , nm	d _{BJH Ads} , nm
M ₀	123,0	869,18	787,84	81,34	0,365	0,099	1,85	4,73
M ₁	35,1	869,20	782,50	86,71	0,362	0,104	1,85	4,93
M ₂	22,9	867,21	780,69	86,52	0,361	0,106	1,85	5,01
M ₃	15,4	855,81	769,08	86,73	0,356	0,101	1,85	4,77
M ₅	8,6	850,72	764,14	86,58	0,354	0,099	1,85	4,71
M ₇	7,9	845,46	759,58	85,88	0,351	0,095	1,85	4,58
M ₉	5,0	838,82	755,56	83,26	0,349	0,090	1,85	4,44
M ₁₁	4,0	835,43	753,09	82,34	0,348	0,088	1,85	4,38

Ghi chú: D_{TB}: Kích thước hạt than trung bình; S_{BET}: Diện tích bề mặt riêng tính theo BET; S_{Micro}: Diện tích vi mao quản nhỏ; S_{Ext}: Diện tích mao quản trung bình và mao quản lớn; V_{Micro}: Thể tích vi mao quản; V_{BJH}: Thể tích mao quản trung bình tính theo phương pháp BJH dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ; d_{Micro}: Đường kính trung bình vi mao quản (4V/S); d_{BJH Ads}: Đường kính trung bình của mao quản trung bình dựa trên đường đẳng nhiệt hấp phụ (4V/S).

Kết quả bảng 1 chỉ ra rằng diện tích bề mặt riêng tính theo BET, diện tích vi mao quản nhỏ, diện tích mao quản lớn của các mẫu than nghiền ít biến đổi so với mẫu than hoạt tính chưa nghiền. Kết quả tính toán về các đặc trưng lỗ xốp như thể tích mao quản và đường kính mao quản được trình bày ở bảng 1

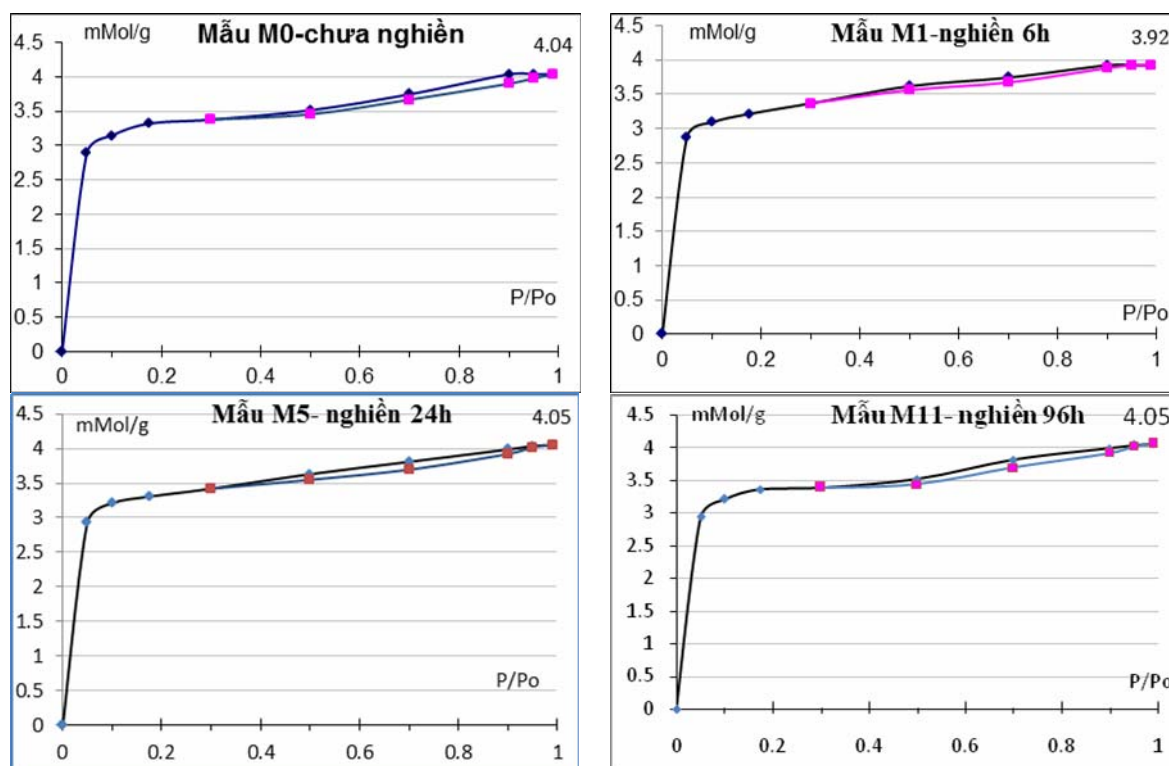
cũng cho thấy không có sự chênh lệch nhiều về thể tích, đường kính mao quản của các mẫu than có kích thước hạt siêu mịn so với mẫu than hoạt tính Trà Bắc dạng bột ban đầu. Điều này còn được thể hiện rõ qua đồ thị vi phân phân bố lỗ theo thể tích (dV/dD) của các mẫu than M₀ và M₁₁ (hình 4).



Hình 4: Đường vi phân phân bố lỗ theo thể tích (dV/dD) của mẫu than chưa nghiền và mẫu than nghiền 96 giờ

3.2.2. Hấp phụ benzen trên cân Macbell

Khả năng hấp phụ của than với hơi benzen được thí nghiệm trên 9 loại than hoạt tính có các kích thước hạt khác nhau. Kết quả được trình bày ở hình 5.



Hình 5: Đường đẳng nhiệt hấp phụ, giải hấp phụ Isotherm benzen

Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ hơi benzen cho kết quả là tương đối giống nhau giữa các loại than. Độ hấp phụ cực đại đối với hơi benzen là xấp xỉ như nhau. Độ rộng vòng trễ của các loại than trên cũng không mấy khác biệt. Căn cứ vào đường hấp phụ đẳng nhiệt ở giải P/P_s từ 0 đến 1,75 có thể dựng được đường thẳng BET là đường hồi quy bậc một và từ đó tính được diện tích bề mặt riêng. Kết quả tính toán diện tích bề mặt riêng, độ hấp phụ cực đại hơi benzen, thể tích lỗ nhỏ, lỗ trung, lỗ to được tổng hợp dưới bảng 2.

Kết quả đo được trên cân Mackbell xác định được các thông số bề mặt và thể tích lỗ của các mẫu than kích là xấp xỉ như nhau. Tỷ trọng thực, tỷ trọng biểu kiến và tổng thể tích lỗ xấp xỉ của các mẫu than đo được trên máy AP1330 và GP1360 là không có sự khác biệt lớn. Sự chênh lệch này nằm trong giới hạn sai số của thiết bị đo. Điều này chứng tỏ quá trình nghiền than đã làm thay đổi kích thước hạt than nhưng ít ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ hơi benzen của than cũng như không phá vỡ cấu trúc mao quản của than hoạt tính.

Bảng 2: Các thông số đặc trưng của các mẫu than hoạt tính

Mẫu	D_{TB} , μm	Kết quả đo được trên cân Mackbell					Kết quả đo được trên máy AP1330 và GP1360		
		a, mMol/g	S_{BET} , m^2/g	V_n , cm^3/g	V_{tr} , cm^3/g	V_l , cm^3/g	d, g/cm^3	ρ , g/cm^3	$V_{tổng}$, cm^3/g
M ₀	123,0	4,04	569,55	0,296	0,064	0,809	2,25	0,62	1,168
M ₁	35,1	4,01	569,55	0,289	0,068	0,861	2,36	0,61	1,215
M ₂	22,9	3,92	569,50	0,286	0,070	0,883	2,32	0,60	1,235
M ₃	15,4	3,96	569,48	0,288	0,065	0,860	2,35	0,61	1,213
M ₅	8,6	4,05	568,95	0,290	0,063	0,851	2,30	0,61	1,204
M ₇	7,9	4,00	568,72	0,290	0,063	0,835	2,22	0,61	1,188
M ₈	7,0	3,96	568,54	0,292	0,062	0,830	2,20	0,61	1,184
M ₉	5,0	4,00	568,28	0,298	0,062	0,812	2,14	0,61	1,172
M ₁₁	4,0	4,05	568,20	0,299	0,062	0,811	2,14	0,61	1,172

Ghi chú: D_{TB} : Kích thước hạt than trung bình; a: Độ hấp phụ cực đại benzen ở điểm $P/P_s = 0,99$; S_{BET} : Diện tích bề mặt riêng tính theo BET; V_n : Thể tích lỗ nhỏ; V_{tr} : Thể tích lỗ trung; V_l : Thể tích lỗ lớn; d: Tỷ trọng thực; ρ : Tỷ trọng biểu kiến; $V_{tổng}$: Tổng thể tích lỗ.

Có thể thấy rằng kết quả đo diện tích bề mặt theo BET bằng phương pháp hấp phụ nitơ trên máy ASAP 2020 cao hơn hẳn so với diện tích bề mặt được đo trên cân Mackbell bằng phương pháp hấp phụ benzen. Sở dĩ có sự khác biệt này là do thiết bị ASAP 2020 hấp phụ nitơ theo nguyên tắc lấp đầy thể tích nitơ ở nhiệt độ $-195,8^{\circ}\text{C}$. Còn với cân Mackbell, hấp phụ trọng lượng benzen ở nhiệt độ phòng là 25°C . Mặt khác, kích thước phân tử benzen lớn và công kênh hơn so với nitơ, nên khả năng bị hấp phụ của chúng trên than hoạt tính là khác hẳn nhau.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy than hoạt tính Trà Bắc có kích thước hạt trung bình giảm dần theo thời gian nghiền (từ 123 μm giảm xuống hơn 10 lần sau 18 giờ nghiền). Sau đó kích thước hạt than giảm không đáng kể.

Đã khảo sát sự hấp phụ nitơ trên máy Micromeritics ASAP 2020 với các loại than hoạt tính theo kích cỡ hạt khác nhau. Kết quả cho thấy quá trình nghiền tạo than có kích thước hạt siêu mịn ít ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ thể tích nitơ của than và không phá vỡ cấu trúc mao quản của than hoạt tính.

Kết quả khảo sát hấp phụ benzen trên cân Mackbell và tỷ trọng trên máy AP1330, GP1360 cũng cho thấy rằng: quá trình nghiền than không gây ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ benzen của than cũng như không phá vỡ cấu trúc mao quản của than hoạt tính.

Có thể dùng phương pháp cơ học (nghiền bi) để đưa kích thước hạt than đến một vài micrômét mà không phá vỡ cấu trúc mao quản than hoạt tính.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự. Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, Tập 14, số 2/2009, tr 3-7.
2. Lê Huy Du, Lâm Vĩnh Ánh, Đỗ Đăng Hải. Nghiên cứu hấp phụ dioxin trong nước bằng than hoạt tính oxy hoá và ứng dụng trong công lọc vùng Z2. Đề tài cấp BQP. Hà Nội 2002.
3. Nguyễn Hùng Phong và cộng sự. Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính y tế dùng làm thuốc tiêu độc – cấp cứu nhiễm độc đường tiêu hóa. Hội nghị Xúc tác và Hấp phụ toàn quốc lần thứ III, 9/2005, tr 69-73.
4. J. W. Hassler. Activated carbon. Chem. Publ. Comp. inc. New York (1963).
5. J. A. Rehrmann, L. A. Jonas. Carbon, Vol. 16(1), 47 - 51 (1978).
6. Abdel-Nasser. Colloids and Surfaces, Vol. 180(3), 31 May 2001, 209 - 221.

Liên hệ: **Trần Quang Sáng**

Viện Công nghệ mới

Số 8 Láng Hạ, quận Đống Đa, Hà Nội

Email: quachvanhoc@gmail.com