



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)



2-0002750

(51)⁷ **B01J 20/20; C01B 32/312; B01J 20/0266**

(13) **Y**

(21) 2-2019-00428

(22) 02/10/2019

(45) 25/12/2021 405

(43) 30/01/2020 382A

(76) Tô Xuân Thắng (VN)

Số 3 ngõ 75 Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, thành phố Hà Nội

(54) **PHƯƠNG PHÁP GẮN CÁC NHÓM CHỨC CỦA NITƠ VÀ LƯU HUỖNH LÊN THAN SINH HỌC NHẪM TĂNG HIỆU QUẢ XỬ LÝ ĐỒNG THỜI CÁC CHẤT VÔ CƠ VÀ HỮU CƠ TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến phương pháp gắn các nhóm chức của nitơ và lưu huỳnh riêng biệt lên than sinh học ở dạng dị vòng nhằm tăng cường khả năng xử lý đồng thời các chất vô cơ và hữu cơ của than sinh học. Phương pháp theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau: tách hơi nước bằng axit phosphoric; và bổ sung nhóm chức bằng phản ứng giữa hỗn hợp khí H_2S và NH_3 với than trong buồng phản ứng kín ở nhiệt độ 650 - 750°C và điều kiện áp suất trung bình là 2 atm. Phương pháp này làm tăng khả năng xâm nhập của dị chất và mạng cacbon và tăng khả năng hấp thụ các chất vô cơ của than sinh học mà vẫn giữ được khả năng hấp phụ các chất hữu cơ của than sinh học ban đầu.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích này liên quan đến phương pháp sản xuất vật liệu than sinh học được gắn thêm các nhóm nitơ và lưu huỳnh nhằm xử lý đồng thời các chất vô cơ và hữu cơ trong môi trường nước.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Ô nhiễm môi trường nước là một vấn đề đáng báo động trên thế giới, trong đó gồm có hai loại là ô nhiễm vô cơ (ion kim loại nặng, NH_4^+ , SO_4^{2-} , v.v.) và ô nhiễm hữu cơ (thuốc trừ sâu, dầu). Rất nhiều kỹ thuật xử lý nước ô nhiễm đã ra đời nhưng chúng vẫn rất đắt đỏ so với đa số người dân vì yêu cầu nhiều quá trình phức tạp hoặc các nguyên liệu dùng để xử lý nước là các nguyên liệu tổng hợp đắt tiền.

Than sinh học (Biochars: BCs) là vật liệu được chế tạo từ phụ phẩm nông nghiệp có nhiều chức năng và thường được sử dụng để hấp phụ các chất hữu cơ trong nước. Hiện nay có hai phương pháp chủ yếu để sản xuất than sinh học là ủ nóng và đốt lò. Trong phương pháp ủ nóng, một phần sinh khối sẽ được đốt trước để tạo nhiệt độ, sau đó sẽ đắp toàn bộ phần sinh khối còn lại để đốt hiếm khí - đây là phương pháp truyền thống với chất lượng than rất kém, độ hao hụt nhiều và sinh ra nhiều khói thải. Còn phương pháp đốt lò hiếm khí - dùng các nguồn nhiệt bên ngoài nhằm gia tốc nhiệt độ thấp khoảng từ 400 - 500°C để nhiệt phân các chất hữu cơ - là phương pháp có tiến bộ công nghệ cao, ít hao hụt và cắt giảm đáng kể lượng khói bụi. Than sinh học có khả năng hấp phụ các chất hữu cơ tương đối tốt, nhưng tác dụng đối với các ion vô cơ là tương đối thấp. Để cải thiện đặc tính đó, một số nguyên tố khác như nitơ, lưu huỳnh, phospho, v.v.,

đã được đưa vào than sinh học nhằm cải thiện đặc tính hấp phụ các chất vô cơ của nó. Từ các tài liệu: [1]C.L. Mangun, J.A. DeBarr, J. Economy, Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers, Carbon Volume 39 (2001) 1689–1696. [2] Y. F. Jia, B. Xiao, K. M. Thomas, Adsorption of Metal Ions on Nitrogen Surface Functional Groups in Activated Carbons, Langmuir, 2002, volume 182, pages 470-478. [3]Wojciech Kicinski, Mateusz Szala, Michał Bystrzejewski, Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications, Carbon Volume 68, March 2014, Pages 1-32, đã biết rằng: nhóm amoni đã được nghiên cứu trong việc tăng cường khả năng hấp phụ các khí có tính axit trong cả nước và không khí như H_2S , SO_2 , NO_x , CO_2 , v.v, thậm chí asenic (AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}) cũng cho những kết quả khá khả quan. Các khí vô cơ, các ion kim loại và một số các chất hữu cơ cũng bị hấp phụ bởi các nhóm chức amin mạnh như pyridin. Biến tính lưu huỳnh, đặc biệt là nhóm chức thiol, cho thấy khả năng tạo các liên kết hóa học bền với các ion kim loại nặng. Ngoài ra, đã biết rằng để tăng cường khả năng hấp phụ để xử lý đồng thời nhiều chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ, thì việc biến tính BCs đồng thời bằng hai hoặc nhiều nhóm chức đã được áp dụng. Chẳng hạn, đã biết có thể biến tính BCs đồng thời bằng các nhóm chức của N và S bằng hỗn hợp dung dịch giữa H_2S và NH_3 . Cụ thể, có thể sử dụng làm đệm pH với tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_3$ xấp xỉ 1:1 thì dung dịch có pH ở khoảng 7. Tuy nhiên, việc biến tính BCs đồng thời bằng nhiều nhóm chức của các nguyên tố khác nhau hiện nay còn gặp nhiều khó khăn, cụ thể BCs thường chứa nhiều gốc oxi ở dạng cacbon kết hợp với hơi nước gây cản trở cho việc xâm nhập và tạo đúng dạng nhóm chức N và S. Ngoài ra, các nhóm chức N và S sẽ có thể dễ dàng tương tác với các gốc oxi làm giảm đáng kể diện tích bề mặt của biochar. Hiệu ứng tương tác sẽ bị thay đổi đặc biệt là gốc N sẽ bị biến đổi thành nhóm chức $\text{C}-\text{ONH}_2$ hoặc tương tự làm mất đi tính bazơ mạnh, làm hiệu quả hấp phụ các chất ô nhiễm bị giảm.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất phương pháp nhằm tăng khả năng đưa các nhóm chức của nito và lưu huỳnh để đồng thời gắn kết vào mạng lưới than sinh học nhằm tăng khả năng xử lý đồng thời các chất hữu cơ và các chất vô cơ của than sinh học.

Để đạt được mục đích nêu trên, các tác giả của giải pháp hữu ích đã nghiên cứu kỹ lưỡng các phương pháp đã biết và đã phát hiện ra rằng, để tăng cường khả năng đưa đồng thời các nhóm chức của nito và lưu huỳnh vào mạng lưới than sinh học thì trước tiên than sinh học (BCs) phải được loại bỏ nguyên tử oxi trên mạng nền than sinh học bằng việc tách nước bằng axit phosphoric, đồng thời việc bổ sung các nguyên tố N và S có thể thực hiện bằng phản ứng giữa than và hỗn hợp khí H_2S và NH_3 ở áp suất trung bình. Để làm nguyên liệu tạo ra hỗn hợp khí H_2S và NH_3 , $(NH_4)_2S$ có thể được sử dụng vì nó là dạng đơn giản nhất chứa cả hỗn hợp khí H_2S và NH_3 , ngoài ra khí này có nhiệt độ phân hủy thấp, có thể dễ dàng bay hơi thông qua phản ứng giữa $(NH_4)_2SO_4$ và Na_2S ở nhiệt độ phòng. Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất phương pháp gắn các nhóm chức của nito và lưu huỳnh lên than sinh học nhằm tăng hiệu quả xử lý đồng thời các chất vô cơ và hữu cơ trong môi trường nước bao gồm các bước sau:

(i) Loại bỏ hơi nước trong than sinh học bằng cách cho bột BCs vào trong bể phản ứng cùng với axit H_3PO_4 85% sao cho bột than được ngâm hoàn toàn trong axit H_3PO_4 và được đun hồi lưu trong 1 giờ bằng sinh hàn không khí ở nhiệt độ 250-300°C trong 1 giờ để tách hơi nước; tháo toàn bộ H_3PO_4 đã được phản ứng ra ngoài vào bể axit để tái sử dụng làm chất làm khô và sau đó, bơm hút chân không cho bể phản ứng ở môi trường áp suất $P < 10kPa$ để thu được bột BCs khô; và

(ii) bơm hỗn hợp khí H_2S và NH_3 trực tiếp vào bình phản ứng chứa BCs khô thu được ở bước (i) nêu trên sao cho áp suất bình đạt 2 atm và tỷ phần mol giữa C:N:S là 10:2:1, rồi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 650°C đến 750°C trong 1 giờ; sau khi phản ứng, bình phản ứng sẽ được làm

nguội đến khoảng 50°C rồi bơm nước cất vào trong bình rồi đợi đến nhiệt độ phòng rồi rút nước ra và làm lại quá trình bơm nước này 3 lần, sấy khô sản phẩm rắn thu được để thu được thành phẩm.

Theo một phương án, hỗn hợp khí H_2S và NH_3 sử dụng ở bước (i) được tạo ra bằng cách bơm dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và Na_2S vào trong ống đun nóng ở 70°C rồi chảy vào bể chưng cất, phần khí thu được sẽ được cho vào bình nén khí còn phần lỏng sẽ được đem đi để hoàn nguyên Na_2S .

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

BCs được sản xuất từ các loại phụ phẩm khác nhau như bã mía, vỏ trấu, vỏ dừa,... Sau quá trình đốt thu được than sinh học có diện tích bề mặt khoảng từ $100\text{-}250\text{ m}^2/\text{g}$, chứa khoảng 50-60% là nguyên tử cacbon, 20-24% là nguyên tử oxi cùng nhiều nguyên tố khác như H, Si, N, S...

Về mặt nguyên liệu, sau khi thu hoạch phụ phẩm nông nghiệp sẽ được phơi khô sau đó cho vào 1 lò đốt ga hiếm khí ở nhiệt độ 450°C trong 1 giờ với tốc độ gia nhiệt là $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Sau đó, than sẽ được nghiền thành bột bằng máy nghiền bi. Than sinh học dạng bột mịn hoặc hạt có đường kính dưới 3mm, về mặt chất lượng than diện tích bề mặt của than phải đạt được từ $200\text{ m}^2/\text{g}$ trở lên và hàm lượng cacbon trên 50% mol.

Phương pháp chế tạo của giải pháp hữu ích gồm các bước sau:

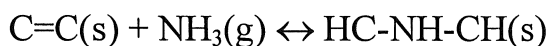
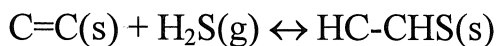
Bột BCs sẽ được đổ trong bể phản ứng và cùng với H_3PO_4 85% sao cho bột than được ngâm hoàn toàn trong axit và được đun hồi lưu trong 1 giờ bằng sinh hàn không khí ở nhiệt độ $250\text{-}300^{\circ}\text{C}$ trong 1 giờ để tách hơi nước. Do trong than sinh học, lượng oxi có liên quan đến các nước là vô cùng lớn, gây cản trở các quá trình tạo liên giữa cacbon cùng với lưu huỳnh và nitơ. Trong các phương pháp loại bỏ gốc nước khỏi các hợp chất, axit sulfuric 98% và axit phosphoric 85% là những tác nhân thường được lựa chọn. Nhưng khi tiến hành các phản ứng ở nhiệt độ lớn hơn 80°C , H_2SO_4 thể hiện tính oxi hóa mạnh phản ứng cùng với than tạo ra tạo ra CO_2 và SO_2 làm hao tổn lượng sản phẩm. Còn với H_3PO_4 ,

dù axit khả năng tách oxi kém hơn này có tính oxi hóa cũng yếu hơn rất nhiều không làm hao hụt sản phẩm nên là tác nhân được lựa chọn. H_3PO_4 có khả năng tách nước ở trên 200°C và tốt nhất ở khoảng 450°C nhưng ở nhiệt độ trên 300°C độ ăn mòn của H_3PO_4 là rất lớn kể cả khi bề phản ứng đã được mạ bạc cho nên sử dụng nhiệt độ từ $250 - 300^\circ\text{C}$ nhằm đáp ứng điều kiện thực tế sản xuất.

Sau khi phản ứng toàn bộ H_3PO_4 sẽ được tháo ra ngoài vào bể axit để tái sử dụng làm chất làm khô và sau đó, bơm hút chân không cho bề phản ứng ở môi trường áp suất $P < 10\text{kPa}$. Việc hút chân không cao nhằm việc giảm hàm lượng khí oxi trong bề phản ứng do oxi trong không khí gây ra những phản ứng bất lợi làm cản trở hiệu quả của sản phẩm. Oxi tương tác trực tiếp với bề mặt than tạo ra tương tác hoặc tương tác với NH_3 tạo ra N_2 và N_2O hoặc tác dụng với H_2S tạo ra SO_2 . Đây là các dạng không được mong muốn tồn tại vì sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến các khả năng của phản ứng của than sinh học.

Khí hỗn hợp khí H_2S và NH_3 sẽ được bơm trực tiếp vào bình phản ứng sao cho áp suất bình đạt 2 atm và tỷ phần mol giữa C:N:S là 10:2:1. Tiến hành phản ứng ở $650^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$ trong vòng 1 giờ. Việc sử dụng hỗn hợp khí do các nhóm chức năng cần được đưa vào là nito ở dạng amin (C-NH-C) và lưu huỳnh ở dạng thio (C-SH hoặc C-S-C) có dạng đơn giản nhất trong các hợp chất vô cơ chính là hỗn hợp khí trên cùng với sự phổ biến và giá cả trên thị trường hai sản phẩm này. Tỷ phần mol của S:N bằng 1:2 do pH của dung dịch có tỷ phần mol của $\text{H}_2\text{S}:\text{NH}_3$ có pH trong khoảng 6,9 - 7,1 là khoảng pH cần bằng nhất giữa nồng độ axit và bazơ nên để chức năng cân bằng pH hoạt động tốt thì tỷ lệ khí hỗn hợp đưa vào cần đạt tỷ lệ như trên. Phản ứng ở thấp hơn nhiệt độ 600°C , các sản phẩm nito tồn tại ở dạng C-NH₂ là bazơ yếu hơn và làm giảm diện tích bề mặt đi đáng kể. Ngược lại với nhiệt độ cao hơn sẽ làm gia tăng chi phí sản xuất lên rất nhiều nhưng hiệu quả hơn không đáng kể. Ngoài ra, điều kiện áp suất cũng góp phần vào phản ứng, do là các thành phần pha tạp trên bề mặt và là các nguyên tố dễ bay hơi, ở điều kiện áp suất bình thường, phản ứng sẽ diễn ra theo cả hai

chiều hướng, khiến hiệu suất phản ứng giảm. Còn với áp suất cao, thì các phản ứng:



diễn ra chủ yếu theo chiều thuận làm tăng hiệu suất cũng như chất lượng sản phẩm. Tỷ lệ C:N:S 10:2:1 sẽ tiết kiệm được chi phí cùng với để mạng lưới vẫn còn nối C=C nhằm hấp phụ chất hữu cơ.

Sau khi phản ứng, bình phản ứng sẽ được làm nguội đến khoảng 50°C rồi bơm nước cất vào trong bình rồi đợi đến nhiệt độ phòng rồi rút nước ra và làm lại quá trình bơm nước này 3 lần. Sản phẩm rắn thu được sẽ được đem đi sấy khô. Dung dịch nước thu hồi sẽ được đổ lại vào bể chung cất để thu khí dư và hoàn nguyên nước lại.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Bột than sinh học bã mía được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 700°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD1).

Ví dụ 2

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Bột than sinh học từ vỏ trấu được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 700°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD2).

Ví dụ 3

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Bột than sinh học từ vỏ lạc được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 700°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD3).

Ví dụ 4

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Bột than sinh học bã mía được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 450°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD4).

Ví dụ 5

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Bột than sinh học từ vỏ trấu được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 450°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD5).

Ví dụ 6

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Than hoạt tính gáo dừa hạt 2mm (TD) được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 700°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD6).

Ví dụ 7

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) Bột than sinh học bã mía được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín cùng với thiourea với tỷ lệ khối lượng 5:1 rồi hút cho áp suất còn 10kPa.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 700°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD7).

Ví dụ 8

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) TD được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào bình kín với rồi hút cho áp suất còn 10kPa, rồi tiếp theo bơm khí $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ vào bình phản ứng sao cho đạt 2 atm lượng thêm lúc này sao cho có tỉ lệ mol C : $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ là 10:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 800°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD8).

Ví dụ 9

Trong phương án của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm chế tạo bằng phương pháp sau:

(1) TD được ngâm ngập trong dung dịch axit phosphoric nguội rồi sau đó được đun nóng hồi lưu trong bình cầu ở nhiệt độ 250°C trong vòng 1 giờ.

(2) Sau đó, than được rửa sạch axit rồi cho vào ống thủy tinh trong lò nung ống có thổi dòng khí NH_3 và H_2S theo tỷ lệ 2:1.

(3) Tiến hành phản ứng trong 1h ở nhiệt độ 700°C rồi sau đó đổ nước vào lọc rửa 3 lần, rồi đem phần chất rắn thu được phơi khô sấy khô thu được sản phẩm (VD9).

Ví dụ 10

Trong khảo sát của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm khả năng hấp phụ tối đa bằng phương pháp:

(1) Pha các dung dịch riêng rẽ của các muối tan Cu, Co, Ni, Pb, Cd, Zn, Ca, Mg với nồng độ kim loại 10,0ppm, từ các muối $\text{CuSO}_4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$, CdCl_2 , ZnCl_2 , $\text{CaCl}_2.\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$ pha vào nước cất rồi điều chỉnh độ pH lên khoảng 5 bằng dung dịch NaOH loãng.

(2) Cho 50,0 ml dung dịch đã được pha ở trên vào với 1,0 g than được chế tạo, lắc đều trong vòng 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó thu lọc hút lấy dung dịch.

(3) Pha dung dịch xanh metylen (XM) với 500ppm bằng cách cho 0,15g xanh metylen vào 150 ml nước cất.

(4) Cho 1,0 g than vào dung dịch và lắc đều trong vòng 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó thu lọc hút lấy dung dịch đem đi phân tích. Kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1. Độ hấp phụ kim loại và diện tích bề mặt của các loại vật liệu:

Mẫu	Diện tích bề mặt (m^2/g)	Khả năng hấp phụ (mg/g)								
		Cu	Co	Ni	Pb	Cd	Zn	Mg	Ca	XM
VD1	554	175,6	134,5	135,1	x	301,2	154,1	31,1	50,0	75,3
VD2	541	165,2	135,6	131,2	x	314,3	151,3	32,0	51,4	74,1
VD3	298	80,1	81,2	85,7	295,6	192,1	99,3	18,6	20,1	55,6
VD4	388	115,0	96,2	92,4	361,2	251,2	111,1	17,7	29,6	43,2
VD5	365	108,8	89,8	90,1	366,4	212,2	102,4	17,3	28,7	39,6
VD6	672	184,9	161,7	161,5	x	350,1	186,5	34,9	55,6	94,2
VD7	416	125,1	67,2	66,8	472,1	242,1	83,2	20,5	35,4	85,1
VD8	680	190,2	170,4	171,0	x	384,2	189,6	16,6	28,4	80,1
VD9	682	54,3	47,2	46,9	166,8	102,3	60,1	19,4	33,2	x
TD	713	3,2	4,7	4,8	10,3	8,1	4,0	2,1	2,7	x
Zeolit	98	18,4	13,5	13,5	65,1	39,2	17,5	8,9	10,0	0,4

Với x là hết hoàn toàn

Qua kết quả phân tích, khả năng hấp phụ các chất vô cơ của than sinh học được tăng lên đáng kể so với các chất hấp phụ thông thường. Nhưng ngược lại, diện tích bề mặt của than đã giảm đi đáng kể cùng với khả năng xử lý hấp phụ xanh metylen cũng giảm nhưng vẫn ở mức độ cao. Với nhiệt độ thấp hơn 600°C , diện tích bề mặt giảm đáng kể. Với nhiệt độ cao hơn lưu huỳnh tạo ra các nhóm C-S-C làm giảm khả năng hấp phụ Ca (tương tác yếu với nhóm -NH-). Với điều kiện áp suất thấp dù diện tích bề mặt cao nhưng tỷ lệ N,S trong than thấp thể hiện qua khả năng hấp phụ kim loại kém.

Ví dụ 11

Trong khảo sát của giải pháp hữu ích, vật liệu được thử nghiệm khả năng tối đa của ion chì và cadimi bằng phương pháp:

(1) Dung dịch 10 ppm kim loại được pha bằng sử dụng 1 khối lượng muối kim loại nêu trên trong 5000 ml nước cất.

(2) Lấy khoảng 50,0g vật liệu lọc nhồi vào cột rồi để cho nước chảy qua cột. Sau mỗi 1000 ml chảy qua cột lấy khoảng 5,0 ml nước đem đi phân tích xác định. Kết quả được chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng chì (Pb) và cadimi (Cd):

Mẫu	Hàm lượng kim loại còn trong nước (ppb)									
	Lần 1		Lần 2		Lần 3		Lần 4		Lần 5	
	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd
VD1	7,0	5,1	7,0	5,1	7,1	5,1	7,1	5,2	7,2	5,2
VD2	7,0	5,1	7,0	5,1	7,1	5,1	7,1	5,2	7,2	5,2

Qua kết quả phân tích, hàm lượng chì và cadimi đều nằm dưới ngưỡng tối đa cho phép của WTO

Ví dụ 12

Trong khảo sát của giải pháp, vật liệu được thử nghiệm khả năng cân bằng pH của vật liệu:

(1) Dung dịch 0,01M HCl được pha bằng cách lấy 0,4 ml HCl 36% hòa tan vào 500 ml nước cất. Dung dịch NaOH 0,01M được pha bằng cách lấy 0,2g NaOH khan hòa tan vào 500 ml nước cất.

(2) Lấy 10,0 ml dung dịch cho vào 1,0 g vật liệu trong cốc khuấy đều trong 2 giờ. Dung dịch sẽ được đo pH trước và sau khi khuấy.

Sau khi phân tích các chỉ số, các kết quả được thể hiện ở bảng sau:

Mẫu	pH			
	HCl Trước	HCl Sau	NaOH Trước	NaOH Sau
VD1	1,3	5,9	12,4	8,0
VD2	1,3	5,7	12,4	8,4

Qua kết quả phân tích, pH sau khi xử lý đã nằm trong mức cho phép của nước sinh hoạt.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Phương pháp gắn các nhóm chức của nitơ và lưu huỳnh lên than sinh học nhằm tăng hiệu quả xử lý đồng thời các chất vô cơ và hữu cơ trong môi trường nước bao gồm các bước sau:

(i) loại bỏ hơi nước trong than sinh học (BCs) bằng cách cho bột BCs vào trong bể phản ứng và cùng với H_3PO_4 85% sao cho bột than được ngâm hoàn toàn trong axit H_3PO_4 và được đun hồi lưu trong 1 giờ bằng sinh hàn không khí ở nhiệt độ $250\text{-}300^\circ\text{C}$ trong 1 giờ để tách hơi nước; sau đó tháo toàn bộ H_3PO_4 đã được phản ứng ra ngoài vào bể axit để tái sử dụng làm chất làm khô và sau đó, bơm hút cho bể phản ứng ở môi trường áp suất $P < 10\text{kPa}$, thu được bột BCs khô; và

(ii) bơm hỗn hợp khí H_2S và NH_3 trực tiếp vào bình phản ứng chứa BCs khô thu được ở bước (i) nêu trên sao cho áp suất bình đạt 2 atm và tỷ phần mol giữa C:N:S là 10:2:1, rồi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 650°C đến 750°C trong 1 giờ; sau khi phản ứng, bình phản ứng sẽ được làm nguội đến khoảng 50°C rồi bơm nước cất vào trong bình rồi đợi đến nhiệt độ phòng rồi rút nước ra và làm lại quá trình bơm nước này 3 lần, sấy khô sản phẩm rắn thu được để thu được thành phẩm.

2. Vật liệu than sinh học được gắn các nhóm chức của nitơ và lưu huỳnh được sản xuất bằng phương pháp theo điểm 1, trong đó vật liệu này chứa hai nhóm chức của nitơ và lưu huỳnh riêng biệt ở các dạng dị vòng và có tỷ lệ thành phần của C:N:S là 10:2:1.