

TỔNG HỢP MỘT SỐ TÁC NHÂN KEO TỤ XỬ LÝ NƯỚC TỪ AXIT ACRYLIC, ACRYLAMIT VÀ TINH BỘT SẴN

Đến Tòa soạn 2-12-2002

NGUYỄN VĂN KHÔI, TRỊNH ĐỨC CÔNG, NGUYỄN HỒNG ÁNH, TRẦN VŨ THẮNG

Viện Hóa học, Trung tâm KHTN&CNQG

SUMMARY

Some flocculant agents were prepared by the copolymerization of acrylic acid (AC), acrylamide (AA) and grafting of AC, AA onto the unmodified and oxidized tapioca starch under different conditions. The flocculability of these products has also been studied. The favor condition for the flocculation of Red River water was at pH 6, with 0.5 mg/l polymer as flocculant agent in the presence of 80 mg/l electrolyte. The flocculation efficiency of copolymer of AA, AC as well as oxidized grafted starch was higher than that of the unmodified grafted one.

I - MỞ ĐẦU

Ngày nay với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, các khu công nghiệp, các khu đô thị hình thành, do đó lượng nước dùng trong sản xuất và sinh hoạt tăng rất nhiều, kèm theo đó lượng nước thải chứa các tạp chất quay trở lại nguồn nước tăng theo, gây ảnh hưởng trực tiếp đến môi trường sống và sức khỏe của con người. Đã có nhiều công trình nghiên cứu xử lý nước thải, nhiều phương pháp đã được áp dụng như: phương pháp hóa học, phương pháp vật lý, phương pháp sinh học, phương pháp hóa lý... Một trong những phương pháp hóa lý được sử dụng là keo tụ bằng các tác nhân hóa học [1, 2]. Gần đây việc sử dụng các vật liệu polyme làm tác nhân keo tụ xử lý nước tăng lên rất nhiều, trong đó copolyme của axit acrylic và acrylamit được sử dụng nhiều nhất [3]. Tinh bột là tác nhân keo tụ cho hiệu quả thấp nhưng nó là nguyên liệu có giá thành rẻ, khi được biến tính có thể tăng khả năng keo tụ [4].

Trong công trình này, một số tác nhân keo tụ trên cơ sở copolyme của axit acrylic, acrylamit và tinh bột biến tính đã được nghiên cứu tổng hợp. Khả năng keo tụ của chúng cũng

được nghiên cứu.

II - THỰC NGHIỆM

1. Hóa chất

Tinh bột sắn (Công ty lương thực Hà Tây), axit acrylic 99%, acrylamit 99%, pesunfat amoni, kali nitrat, natri hiđrôxit (Trung Quốc), xeri amoni nitrat (Merck), nước Sông Hồng.

2. Thực nghiệm

a) *Đồng trùng hợp axit acrylic và acrylamit (PA)*

Chuẩn bị 100 ml dung dịch phản ứng 1 N gồm axit acrylic và acrylamit (tỷ lệ 1 : 1), cho vào bình 2 cổ (loại 250 ml). Sục khí N₂ vào hỗn hợp phản ứng để đuổi khí oxi hòa tan. Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ khảo sát, thêm chất khơi mào amoni pesunfat vào hỗn hợp phản ứng. Ở từng thời điểm phản ứng lấy một lượng mẫu nhất định để xác định mức độ chuyển hóa bằng phương pháp chuẩn độ nổi đôi bằng ICl, chuẩn độ lượng dư bằng cách cho dung dịch KI dư vào và chuẩn độ iốt sinh ra bằng Na₂S₂O₃. Sau 120 phút thì dừng phản ứng,

làm lạnh hỗn hợp sản phẩm đến nhiệt độ phòng. Tách sản phẩm copolyme thu được bằng cách kết tủa trong metanol. Sau đó loại homopolyme acrylic bằng cách chiết Soxhlex trong dung môi đioxan trong 12 giờ. Còn homopolyme acrylamit được loại bằng cách kết tủa lại trong metanol-nước (50/50 thể tích). Sản phẩm được sấy ở 70°C dưới áp suất thấp đến khối lượng không đổi.

b) Cắt mạch tinh bột

Tiến hành cắt mạch tinh bột nhờ phản ứng oxy hóa tinh bột bằng natri hipoclorit dạng huyền phù ở 35°C, thời gian phản ứng 2 giờ, tỷ lệ mol natri hypoclorit : tinh bột là 0,05 : 1.

c) Ghép acrylamit, axit acrylic lên tinh bột và tinh bột cắt mạch

Quá trình đồng trùng hợp ghép axit acrylic hoặc acrylamit lên tinh bột sản cắt mạch hay chưa cắt mạch được tiến hành trong bình 2 cổ (loại 250 ml). Nâng nhiệt độ lên 80°C để hồ hóa 6 gam tinh bột trong 100 ml nước. Sau khi đã hồ hóa hoàn toàn tinh bột thì hạ nhiệt độ xuống nhiệt độ phản ứng. Đưa 3 gam monome, sục khí N₂ vào hỗn hợp phản ứng, sau đó đưa xúc tác vào (đây là thời điểm bắt đầu phản ứng).

Sản phẩm được tách ra bằng cách kết tủa trong etanol. Lọc lấy kết tủa và loại bỏ homopolyme bằng cách ngâm kết tủa trong dung dịch etanol 70%. Sau đó lọc lấy kết tủa và đem sấy ở 60°C bằng tủ sấy chân không đến khối lượng không đổi.

Hiệu suất ghép được tính theo công thức (1).

$$Hsg \% = \frac{m_{sp} - m_{tb}}{m_{monome}} \times 100 \quad (1)$$

Bảng 1: Ảnh hưởng nhiệt độ và thời gian phản ứng đến % chuyển hóa của quá trình đồng trùng hợp acrylamit và axit acrylic

Thời gian, phút \ Nhiệt độ, °C	0	10	20	30	40	60	80	100	120
65	0	34	59	69	72	78	84	90	90
70	0	42	68	78	84	92	93	93	93
80	0	49	72	80	88	92	93	95	95

Hsg là hiệu suất ghép, m_{tb} là khối lượng tinh bột, m_{monome} là khối lượng monome ban đầu, m_{sp} là khối lượng sản phẩm ghép.

3. Các phương pháp phân tích

a) Phổ hồng ngoại

Tiến hành đo phổ hồng ngoại của sản phẩm trong vùng 4000 - 500 cm⁻¹ trên máy IMPACT 400-Nicolet tại phòng phổ hồng ngoại, Viện Hóa học, Trung tâm KHTN&CNQG.

b) Đo độ đục

Tiến hành đo độ đục, sử dụng nước sông Hồng là tác nhân cần được xử lý, chất điện li mạnh là KNO₃, dung dịch HCl (0,01%), NaOH (0,01%) để điều chỉnh pH. Độ đục của nước được đo trên máy GBC-2855 tại bước sóng 450 nm tại Phòng phân tích-Viện Hóa học. Dựa vào đường chuẩn để xác định độ đục của mẫu tại các thời điểm khác nhau.

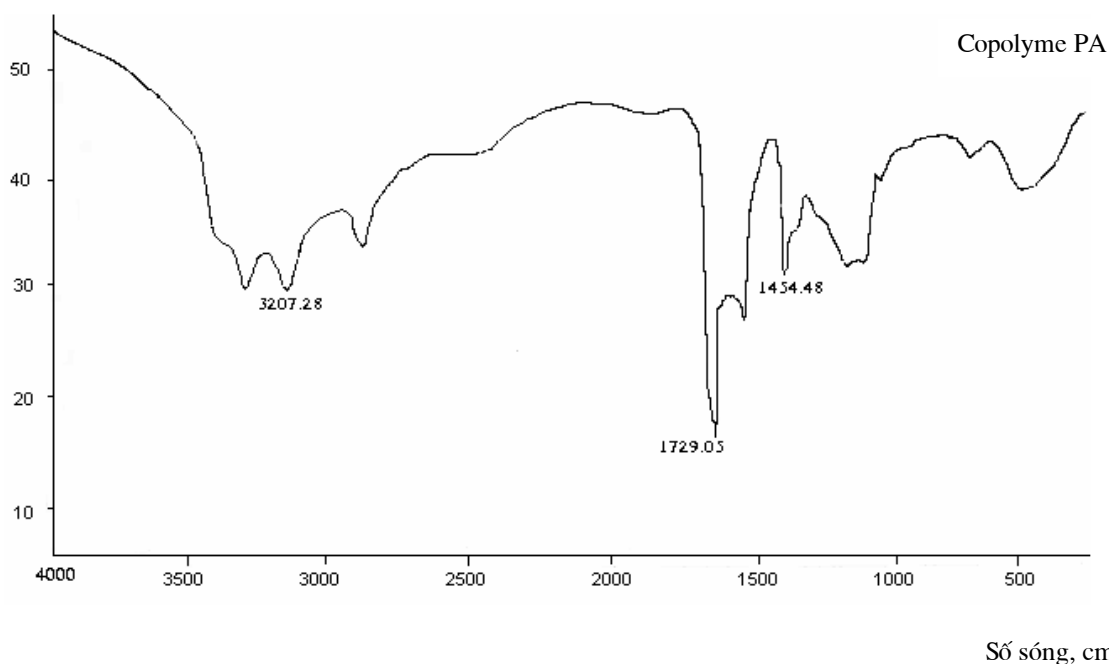
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Kết quả tổng hợp

a) Phản ứng đồng trùng hợp acrylamit với axit acrylic (PA)

Phản ứng được tiến hành với 1% amoni pesunfat ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Kết quả thu được ở bảng 1 cho thấy nhiệt độ thích hợp cho phản ứng là 70°C, mặc dù độ chuyển hóa không cao bằng ở 80°C nhưng ở nhiệt độ này tiết kiệm được năng lượng và dễ khống chế nhiệt độ phản ứng. Phổ hồng ngoại của sản phẩm thu được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Phổ hồng ngoại của copolymer AA-AC

Trên phổ IR của copolymer (PA) nhận thấy, $\nu = 3350 - 3207 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của -OH và -NH; $\nu = 1729,05 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của -C=O và $\delta 1454,48 \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động biến dạng của -CH₂, -CH-.

b) Ghép axit acrylic, acrylamit lên tinh bột và tinh bột đã cắt mạch

Xét ảnh hưởng của bản chất chất khơi mào amoni pesunfat và xeri amoni nitrat (chất khơi mào oxi hóa khử) đến quá trình ghép khi sử dụng monome acrylamit và tinh bột chưa cắt mạch. Kết quả trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Sự phụ thuộc % ghép vào bản chất và nồng độ chất khơi mào (tại nhiệt độ 70°C đối với amoni pesunfat và 30°C đối với xeri amoni nitrat)

Chất khơi mào \ % chất khơi mào	% chất khơi mào			
	0,1	0,5	1	1,5
Amoni pesunfat	5,6	7	8,5	8
Xeri amoni nitrat	7	10	15	12

Bảng 2 cho thấy khi nồng độ chất khơi mào tăng từ 0,1% đến 1% thì hiệu suất ghép tăng, khi tiếp tục tăng thì hiệu suất ghép lại giảm vì khi tăng nồng độ chất khơi mào tới 1% ưu thế xảy ra phản ứng ghép tăng, nếu tiếp tục tăng phản ứng ngắt mạch lại chiếm ưu thế. Khi sử dụng xúc tác xeri amoni nitrat thì hiệu suất ghép cao hơn do xeri amoni nitrat có ưu thế hơn đối với phản ứng ghép. Kết quả trên phù hợp với một số nghiên cứu của các tác giả khác [5, 6].

Mặt khác bản chất monome và trọng lượng phân tử của tinh bột ảnh hưởng đến quá trình ghép cũng được khảo sát và kết quả thể hiện ở bảng 3.

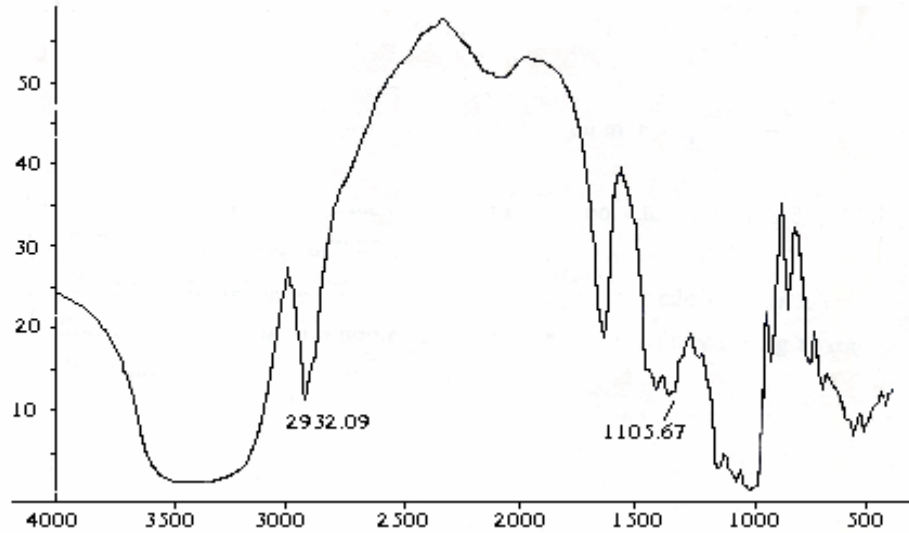
Bảng 3: Ảnh hưởng của bản chất monome và trọng lượng phân tử của tinh bột đến % ghép (1% chất khơi mào xeri amoni nitrat, nhiệt độ 30°C)

Tinh bột \ Monome	Monome	
	Acrylic	Acrylamit
Chưa cắt mạch	11	15
Cắt mạch	13	17

Bảng 3 cho thấy acrylamit có hiệu suất cao

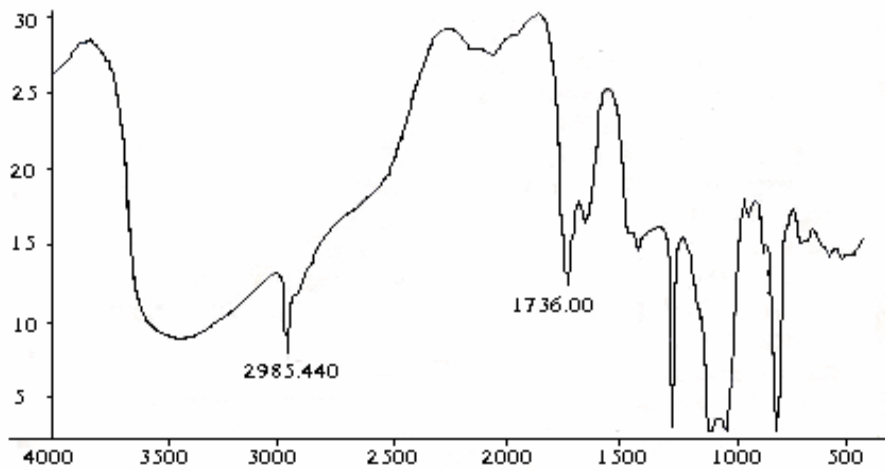
hơn axit acrylic là do sự khác nhau về độ phân cực, độ hòa tan, khả năng tương hợp của monome với tinh bột và khả năng trùng hợp tạo các homopolyme của các monome này. Khi sử dụng tinh bột cắt mạch cho hiệu suất ghép cao

hơn so với tinh bột chưa cắt mạch do tinh bột được cắt mạch có khối lượng phân tử nhỏ hơn và xuất hiện các nhóm cacboxyl (-COOH) làm tăng khả năng phân cực dẫn tới tăng khả năng linh động của phân tử.



Số sóng, cm^{-1}

Hình 2: Phổ hồng ngoại của tinh bột



Số sóng, cm^{-1}

Hình 3: Phổ hồng ngoại của tinh bột-g-acrylic

Trên phổ hồng ngoại của tinh bột ta thấy có các đỉnh hấp thụ 3362, 1290, 1105, 1030, 965, 880, 715, 660, 525 cm^{-1} .

Trên phổ IR của tinh bột ghép acrylic ngoài các đỉnh trên còn có đỉnh 1736 cm^{-1} đặc

trung cho nhóm -C=O của acrylic. Điều này chứng tỏ tồn tại sản phẩm ghép.

2. Khảo sát quá trình keo tụ của các copolyme và copolyme ghép

a) Ảnh hưởng của hàm lượng copolymer đến quá trình keo tụ

Nghiên cứu sự ảnh hưởng của hàm lượng

copolymer đến quá trình keo tụ được tiến hành ở điều kiện: pH = 7, [KNO₃] = 20 mg/l, thời gian khảo sát là 20 phút. Kết quả thu được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Ảnh hưởng của hàm lượng copolymer đến quá trình keo tụ

Hàm lượng PA, mg/l	A ₀	A ₂₀	T ₀ , NTU	T ₂₀ , NTU	%KT
0	0,332	0,294	76	67	11,8
0.25	0,332	0,057	76	13	82,9
0.5	0,332	0,050	76	11	85,5
1	0,332	0,095	76	22	71
4	0,332	0,130	76	30	60

Trong đó: A₀, A₂₀ là cường độ hấp thụ quang tại thời điểm t = 0 phút, t = 20 phút; T₀, T₂₀ là độ đục tính tại thời điểm t = 0 phút, t = 20 phút.

%KT phần trăm keo tụ tại thời điểm cân bằng được tính theo công thức (2):

$$\%KT = \frac{T_0 - T_{20}}{T_0} \times 100 \quad (2)$$

Từ bảng 4 cho thấy, hiệu quả keo tụ tốt nhất với hàm lượng PA = 0,5 mg/l. Khi tăng hàm lượng PA tăng từ 0,25 đến 0,5 mg/l thì khả

năng keo tụ tăng là do khi tăng hàm lượng PA thì số phân tử PA tăng, nên khả năng keo tụ tăng. Còn khi hàm lượng PA từ 0,5 đến 4 mg/l làm cho độ nhớt của dung dịch tăng dẫn đến khả năng keo tụ giảm.

b) Ảnh hưởng của pH đến quá trình keo tụ

Giữ cố định lượng [KNO₃] = 20 mg/l, [PA] = 0,5 mg/l đưa vào, rồi thay đổi các giá trị pH thu được kết quả thể hiện ở bảng 5, từ đó cho thấy ở điều kiện pH = 6 cho hiệu quả tốt nhất.

Bảng 5: Ảnh hưởng của pH đến quá trình keo tụ

pH	A ₀	A ₂₀	T ₀ , NTU	T ₂₀ , NTU	%KT
8	0,332	0,065	76	15	80,0
7	0,332	0,048	76	11	85,9
6	0,332	0,032	76	7	90,8
4	0,332	0,130	76	30	60,0

c) Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến quá trình keo tụ

Điều chỉnh độ pH của môi trường nước ban đầu pH= 6, [PA] = 0,5 mg/l, thời gian khảo sát t=20 phút rồi thay đổi hàm lượng KNO₃ thêm vào, kết quả thực nghiệm trình bày ở bảng 6.

Kết quả thu được thấy rằng nồng độ chất điện li tăng dần đến làm giảm thế điện động zeta, do các ion này nén lớp điện kép. Nhưng nếu vượt qua điểm đẳng điện thì hạt keo lại tích

điện trái dấu trở lại và thế điện động zeta lại tăng làm cho khả năng keo tụ giảm. Kết quả thu được cho thấy nồng độ chất điện li là 80 mg/l là phù hợp.

3. So sánh hiệu quả keo tụ của copolymer với copolymer ghép

Để so sánh quá trình keo tụ thí nghiệm sử dụng: copolymer ký hiệu (PA); copolymer ghép axit acrylic, acrylamit lên tinh bột sắn chưa cắt mạch: (G1), (G2); copolymer ghép axit acrylic,

acrylamit lên tinh bột sắn đã cắt mạch: (G3), 0,5 mg/l và $[KNO_3] = 80$ mg/l. Kết quả thu (G4). Chọn pH = 6, hàm lượng chất keo tụ là được trình bày ở bảng 7.

Bảng 6: Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến quá trình keo tụ

$[KNO_3]$, mg/l	A_0	A_{20}	T_0 , NTU	T_{20} , NTU	%KT
20	0,332	0,032	76	7	90,9
40	0,332	0,028	76	6	92,1
60	0,332	0,018	76	4	94,7
80	0,332	0,016	76	3,7	95,0
100	0,332	0,010	76	23	69,7

Bảng 7: Hiệu quả keo tụ của copolyme và copolyme ghép

Polyme	A_0	A_{20}	T_0 , NTU	T_{20} , NTU	%KT
PA	0,332	0,016	76	3,7	95,0
G_1	0,332	0,096	76	22	71,0
G_2	0,332	0,050	76	11	85,5
G_3	0,332	0,035	76	7,7	90,0
G_4	0,332	0,025	76	5,7	92,5

Kết quả ở bảng 7 cho thấy, copolyme và copolyme ghép với tinh bột cắt mạch cho hiệu quả keo tụ tốt hơn so với tinh bột chưa cắt mạch được ghép với axit acrylic và acrylamit.

bột thường được ghép.

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được một số tác nhân keo tụ nhân tạo trên cơ sở đồng trùng hợp ghép lên tinh bột của acrylamit và axit acrylic. Kết quả làm cơ sở cho việc xây dựng công nghệ chế tạo vật liệu keo tụ xử lý nước. Đã chọn được điều kiện thích hợp cho việc sử dụng polyme dùng trong xử lý nước: pH = 6, hàm lượng chất điện ly đưa vào 80 mg/l, hàm lượng polyme 0,5 mg/l. Kết quả cho thấy copolyme và tinh bột oxi hóa ghép có hiệu quả keo tụ cao hơn tinh

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Cát. Cơ sở hóa học và xử lý nước. NXB Thanh niên (1999).
2. B. A. Bolto. Prog. Polym. Sci., Vol. 20, P. 987 - 1041 (1995).
3. A. K. Baijpai, and S. K. Baijpai. Ind. J. Chem. Tech., Vol. 2, P. 74 - 78 (1995).
4. M. S. Johnson. J. Sci. Food. Agric., 35, P. 1196 - 1200 (1984).
5. S. K. Rath, R. P. Singh. J. Appl. Polym. Sci., 70, P. 1795 (1998).
6. V. D. Athawale, S. C. Rathi. J. Appl. Polym Sci., 66 (1997).