BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Nguyễn Thị Phương Thảo

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Thị Huệ

Th.s : Nguyễn Thị Mai Vân

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH THAN HOẠT TÍNH BẰNG IODINE VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ HG (II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Nguyễn Thị Phương Thảo

Giảng viên hướng dẫn : TS. Nguyễn Thị Huệ

Th.s : Nguyễn Thị Mai Vân

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NGHIÊN CỨU BIẾN TÍNH THAN HOẠT TÍNH BẰNG IODINE VÀ ỨNG DỤNG XỬ LÝ HG (II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Nguyễn Thị Phương Thảo

Giảng viên hướng dẫn: TS. Nguyễn Thị Huệ

Th.s : Nguyễn Thị Mai Vân

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Nguyễn Thị Phương Thảo Mã SV:120785

Lớp: MT1201 Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu biến tính than hoạt tính bằng Iodine và ứng dụng xử lý Hg (II) trong môi trường nước

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên : Nguyễn Thị Hà.

Học hàm, học vị : PGS.TS

Cơ quan công tác:..Khoa Môi trường, Trường Đại học KHTN

Nội dung hướng dẫn:.. Xây dựng đề cương khóa luận, thu thập thông tin liên quan đến đề tài, viết phân tích kết quả điều tra, khảo sát thực tế để hoàn thành khóa luận

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 02 tháng 04 năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 07 tháng 07 năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN
Sinh viên
Nguyễn Thị Hà

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN
Người hướng dẫn

Hải Phòng, ngày ..... tháng.....năm 2012

Hiệu trưởng

GS.TS.NGƯT *Trần Hữu Nghị*

PHẦN NHẬN XÉT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

Có nhiều cố gắng trong quá trình thực hiện khóa luận tốt nghiệp. Thực hiện nghiêm chỉnh thời gian và kế hoạch giáo viên đề ra. Có tinh thần cầu thị và khả năng vận dụng các kiến thức đã học vào thực tế.

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu…):

Về cơ bản phù hợp với đề cương đặt ra, cần hoàn chỉnh các thông tin số liệu, chỉ rõ nguồn trích dẫn. Một số đề xuất cần phân tích đầy đủ hơn tính khả thi.

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi bằng cả số và chữ):

9,0(chín điểm)

Hải Phòng, ngày 27 tháng 11 năm 2012

Cán bộ hướng dẫn

(Ký và ghi rõ họ tên)

PGS.TS Nguyễn Thị Hà

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình thực hiện đề tài, tôi xin chân thành gửi lời cảm ơn tới TS. Nguyễn Thị Huệ và ThS. Nguyễn Thị Thanh Hải – phòng Phân tích chất lượng Môi trường, Viện Công nghệ Môi trường cùng các anh chị trong phòng đã tạo nhiều điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình làm đề tài này, đồng thời cũng đóng góp những nhận xét bổ ích để đề tài đạt kết quả tốt hơn.

Tôi xin chân thành cảm ơn ThS. Phạm Thị Mai Vân cùng các thầy cô giáo trong trường đã hướng dẫn, chỉ bảo tận tình tôi trong suốt thời gian học tập và nghiên cứu tại trường.

Xin chân thành cảm ơn!

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1: Đường hấp phụ đẳng nhiệt 11
Hình 1.2: Sự phụ thuộc của Cf //q vào Cf 11
Hình 1.3 Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich 12
Hình 1.4 : Sự phụ thuộc của lgA vào lgCf 12
Hình 2.1. Sơ đồ khối thiết bị phân tích Hg 19
Hình 3.1: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI..... 22
Hình 3.2: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH. 23
Hình 3.3: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian..... 24
Hình 3.4. Đường cong hấp phụ ion Hg^{2+} của vật liệu 25
Hình 3.5: Mối quan hệ giữa C_f/Q và C_f 25
Hình 3.6: Ảnh SEM của AC 26
Hình 3.7: Ảnh SEM của AC- KI 10% 26

DANH MỤC BẢNG

Bảng 3.1: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI 22
Bảng 3.2: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH. 23
Bảng 3.3: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian 24
Bảng 3.4: Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Thuỷ ngân tới quá trình hấp phụ..... 25
Bảng 3.5: Kết quả giải hấp Hg (II) trên vật liệu bằng dung dịch HNO_3 26
Bảng 3.6: Thành phần % các nguyên tố có mặt trong vật liệu 29

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG I: TỔNG QUAN 2
1.1. Giới thiệu chung về thủy ngân (Hg) 2
1.1.1. Các tính chất hóa lý chủ yếu của Hg 2
1.1.2. Độc tính và nguồn phát thải của Hg 3
1.1.3. Tình hình ô nhiễm Hg trong môi trường nước 5
1.2. Các phương pháp xử lý Hg 6
1.3. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ 7
1.3.1. Khái niệm 7
1.3.2. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học 7
1.3.3. Cân bằng hấp phụ và tải trọng hấp phụ 8
1.3.4. Các phương trình cơ bản của quá trình hấp phụ 9
1.4. Vật liệu hấp phụ xử lý Hg trong nước 12
1.4.1. Ứng dụng than hoạt tính trong hấp phụ xử lý thủy ngân trong nước 12
1.4.2. Một số vật liệu khác 15
CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM 17
2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu 17
2.2. Nguyên vật liệu và hóa chất sử dụng 17
2.2.1. Nguyên vật liệu 17
2.2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng 17
2.3. Phương pháp phân tích sử dụng trong thực nghiệm 18
2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng Hg 18
2.3.2. Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu 19
2.4. Quy trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch KI 19
2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu 20
2.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI 20
2.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH 20
2.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian 20
2.6. Khảo sát, đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu 20
2.7. Khảo sát khả năng giải hấp Hg(II) của vật liệu 21

CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 22
3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu 22
3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI 22
3.1.2. Ảnh hưởng của pH 23
3.2.Nghiên cứu đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu 25
3.3.Nghiên cứu, đánh giá khả năng giải hấp của vật liệu 26
3.4. Đánh giá đặc trưng của vật liệu 26
3.4.1. Đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua dữ liệu SEM 26
3.4.2. Đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua dữ liệu EDS 27
KẾT LUẬN 30
TÀI LIỆU THAM KHẢO 31

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm thủy ngân trong môi trường đang là mối quan tâm lớn trong nhiều năm qua. Nguồn gây ô nhiễm thủy ngân trong môi trường nước chủ yếu từ các ngành sản xuất xút - clo, thuốc trừ sâu, pin và từ ngành công nghiệp khai thác, điều chế vàng. Các hợp chất thủy ngân vô cơ có thể chuyển hóa sang hợp chất thủy ngân hữu cơ rất độc hại và mức độ tích tụ sinh học cao do vậy việc kiểm soát sự phát tán thủy ngân vào môi trường là rất cấp thiết.

Có rất nhiều nghiên cứu khoa học liên quan đến xử lý ion thủy ngân trong môi trường nước. Ngoài các phương pháp lý hóa, sinh học và hóa học như: sử dụng chủng vi khuẩn, phương pháp oxy hóa, phương pháp khử…, trong đó phương pháp được sử dụng phổ biến trong xử lý thủy ngân hiện nay là phương pháp hấp phụ. Phương pháp này có nhiều ưu điểm hơn vì ứng dụng vật liệu hấp phụ tự nhiên, thân thiện với môi trường, hiệu quả xử lý cao và có khả năng tái sử dụng lại vật liệu. Vật liệu hấp phụ thủy ngân được ứng dụng rộng rãi hiện nay là than hoạt tính, với cấu trúc xốp và bề mặt riêng lớn.

Trong phạm vi đồ án tốt nghiệp, tôi lựa chọn đề tài: "Nghiên cứu biến tính than hoạt tính bằng Iodine và ứng dụng xử lý Hg (II) trong môi trường nước". Kết quả của đồ án sẽ góp phần đưa than hoạt tính trở thành vật liệu hấp phụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý thủy ngân.

CHƯƠNG I: TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu chung về thủy ngân (Hg)

Thủy ngân là một nguyên tố hóa học trong bảng tuần hoàn có ký hiệu Hg và số nguyên tử 80. Là một kim loại lưỡng tính nặng có ánh bạc, thủy ngân là một nguyên tố kim loại được biết có dạng lỏng ở nhiệt độ thường. Thủy ngân được sử dụng trong các nhiệt kế, áp kế và các thiết bị khoa học khác. Thủy ngân thu được chủ yếu bằng phương pháp khử khoáng chất chu sa. [1]

1.1.1. Các tính chất hóa lý chủ yếu của Hg

a. Tính chất vật lý

- Thủy ngân có tính dẫn nhiệt kém nhưng dẫn điện tốt.
- Có màu trắng bạc, long lánh.
- Đông đặc ở - 40^{o}C, nhiệt độ nóng chảy thấp – 38,86^{o}C, nhiệt độ sôi cao 357^{o}C, tỷ trọng 13,55 g/cm^{3}.
- Thủy ngân rất dễ bay hơi do nhiệt độ bay hơi của nó rất thấp.
- Ở 20^{o}C nồng độ bão hòa hơi thủy ngân là 20 mg/m^{3} và nó có thể bay hơi cả trong môi trường lạnh.
- Để trong không khí, bề mặt thủy ngân bị xạm đi do thủy ngân bị oxi hóa tạo thành oxit thủy ngân Hg_2O rất độc, ở dạng bột mịn, rất dễ xâm nhập vào cơ thể, nếu đun nóng tạo thành HgO.
- Thủy ngân có khả năng tạo hỗn hống với các kim loại như Al, Ag, Au; khó tạo hỗn hống với Pt; không tạo hỗn hống với Mn, Fe, Co, Ni.

b. Tính chất hóa học

- Thủy ngân có hệ số nở nhiệt là hằng số khi ở trạng thái lỏng, hoạt động hóa học kém kẽm và cadmium.
- Trạng thái oxi hóa phổ biến là +1 và +2, rất ít hợp chất trong đó thủy ngân có hóa trị +3 tồn tại.
- Thủy ngân không phản ứng với oxi ở nhiệt độ phòng, phản ứng mạnh ở 300^{o}C tạo ra HgO và ở 400^{o}C oxit đó lại phân hủy cho ra thủy ngân nguyên tố.

- Thủy ngân dễ phản ứng với lưu huỳnh và iot ở nhiệt độ phòng. Vì vậy, người ta thường dung lưu huỳnh ở dạng bột mịn để thu gom các hạt thủy ngân bị rơi vãi khi các dụng cụ chứa thủy ngân bị vỡ (bột lưu huỳnh mịn bao phủ xung quanh hạt thủy ngân lỏng ngăn cản nó bay hơi, đồng thời phản ứng tạo thành hợp chất bền HgS không gây độc với người).

- Thủy ngân phản ứng với các axit có tính oxy hóa mạnh như HNO_3, H_2SO_4 đặc.

$$Hg + 4HNO_{3đ} \rightarrow Hg\ \ NO_3\ _2 + 2NO_2 + 2H_2O\ \ 1$$

$$3Hg + 8HNO_{3l} \rightarrow 3Hg\ \ NO_3\ _2 + 2NO + 4H_2O\ \ 2$$

Nếu trong phản ứng các phản ứng này mà người ta sử dụng dư thủy ngân thì sản phẩm của phản ứng có chứa thủy ngân (I) (ở dạng Hg_2^{2+}).

$$6Hg + 8HNO_{3l} \rightarrow 3Hg_2\ \ NO_3\ _2 + 2NO + 4H_2O\ \ 3$$

1.1.2. Độc tính và nguồn phát thải của Hg

1.1.2.1. Độc tính của Hg [2]

Thủy ngân tồn tại dưới hai họ:

- Họ thủy ngân vô cơ gồm ba dạng khác nhau:

+ Thủy ngân nguyên tử, dưới dạng lỏng (kí hiệu HgO). Đó là dạng quen thuộc nhất, được sử dụng trong các nhiệt kế.

+ Thủy ngân dưới dạng khí (kí hiệu HgO), là thủy ngân dưới tác dụng của nhiệt chuyển thành hơi

+ Thủy ngân vô cơ, dưới dạng ion

- Họ thủy ngân hữu cơ, khi kết hợp với một phân tử chứa cacbon là nền tảng của cá thể sống. Các dạng này có thể chuyển hóa qua lại vì thủy ngân có khả năng tự chuyển hóa, nhất là môi trường axit và có thể có mặt phân tử có khả năng kết hợp (clo, lưu huỳnh)

+ Từ thủy ngân kim loại thành ion thủy ngân – sự oxi hóa. Thủy ngân được hít vào dưới dạng hơi, dưới tác động của catalaze có trong hồng cầu thủy ngân kim loại được chuyển thành ion Hg^{2+} lưu thông trong máu.

+ Từ ion Hg^{2+} thành thủy ngân hữu cơ – sự metyl hóa. Sự metyl hóa diễn ra chủ yếu trong môi trường nước hoặc trong cơ thể chuyển biến theo tính axit và sự có mặt của lưu huỳnh. Những hợp chất hữu cơ của thủy ngân được biết đến nhiều là metyl thủy ngân và đimetyl thủy ngân.

*Sự biến đổi độc tính của thủy ngân theo dạng tồn tại:

- Thủy ngân dưới dạng lỏng (HgO). Dạng này ít độc vì nó được hấp phụ rất ít. Dạng này nếu xâm nhập vào cơ thể qua đường ăn uống sẽ được thải ra gần như hoàn toàn (hơn 99%) qua đường tiêu hóa.
- Thủy ngân kim loại dưới dạng hơi (HgO), dưới tác dụng của nhiệt thủy ngân chuyển thành dạng hơi. Nó có thể xâm nhập vào phổi, qua đường hô hấp vào máu, rồi chuyển đến các phần khác của cơ thể, đặc biệt là đến não.
- Thủy ngân dưới dạng ion xâm nhập vào cơ thể qua đường nước bọt hoặc da. Dạng này vào cơ thể tập trung chủ yếu trong gan và thận.
- Thủy ngân hữu cơ được hấp thụ và đồng hóa bởi cơ thể sống sẽ tồn tại trong đó và có thể xâm nhập tiếp vào cơ thể khác. Dạng này rất độc. độc tính này sẽ càng tăng nếu có hiện tượng tích lũy sinh học.

Thủy ngân khi xâm nhập vào cơ thể sẽ liên kết với những phân tử nucleotit trong cấu trúc protein làm biến đổi cấu trúc và ức chế hoạt tính sinh học của tế bào. Sự nhiễm độc thủy ngân gây nên những thương tổn cho trung tâm thần kinh với các triệu chứng: run rẩy, khó khăn trong diễn đạt, giảm sút trí nhớ, nặng hơn gây tê liệt, nói lắp, nghễnh ngãng, thậm chí có thể dẫn đến tử vong.

1.1.2.2. Nguồn phát thải Hg

- Các công nghệ trong công nghiệp: sản xuất và sửa chữa các thiết bị điện tử, sản xuất clo, NaOH, việc đốt hay vùi lấp các chất thải đô thị
- Các ứng dụng y học, kể cả trong quá trình sản xuất và bảo quản vacxin, sử dụng trong nha khoa, công nghệ mỹ phẩm
- Các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm liên quan đến các hợp chất của thủy ngân và lưu huỳnh

- Công nghệ xử lý hạt giống chống nấm, sâu bệnh

1.1.3. Tình hình ô nhiễm Hg trong môi trường nước [6]

a. Trên thế giới

- Vào năm 1953-1960, một nhà máy hóa chất ở Nhật đã thải chất thải thủy ngân vào vịnh Minamata gây ra hậu quả nặng nề.

- Năm 1972, ở Irac có tới 450 công nhân đã chết sau khi ăn lúa mạch nhiễm độc thủy ngân do thuốc trừ sâu

- Cuối những năm 1970, các hoạt động khai thác mỏ bùng nổ tại một số nước quanh khu vực sông Amazon, gây nên tình trạng ô nhiễm thủy ngân trên lưu vực sông và các thủy vực xung quanh

- Trong giai đoạn 1950-1990, khu vực Wanshan thuộc tỉnh Quế Châu-Trung Quốc đã khai thác hơn 20000 tấn thủy ngân phục vụ nhu cầu trong nước và xuất khẩu. Đây cũng là vùng có nồng độ thủy ngân tích lũy trong nước sông hồ và động thực vật rất cao, dao động trong khoảng 3,2-680 mg/L và 0,47-331 mg/kg, cao hơn nồng độ tối đa cho phép của nước này từ 16-232 lần.

- Theo các báo cáo nghiên cứu của Elmer Diaz, Đại học Idaho, Mỹ về mức độ nhiễm thủy ngân ở các nước trên lưu vực sông Amazon cho thấy hàm lượng thủy ngân có trong các loài cá sống ở đây rất cao, từ 10,2 – 35,9 ppm. Hàm lượng thủy ngân có trong mẫu tóc và máu xét nghiệm của người dân sống xung quanh lưu vực các con sông như Tapajos, Madeira và Negro những nơi mà hoạt động khai thác vàng diễn ra mạnh mẽ – được xác định lần lượt là được là 0,74 – 71,3 µg/g tóc và từ 90 – 149 µg/l.

- Còn ở Mỹ và Canada vấn đề ô nhiễm thủy ngân gần đây cũng gây ra nhiều xung đột. Trong đó, ngành sản xuất xi măng hiện đang bị lên án nhiều nhất. Thủy ngân tồn tại trong nguyên liệu đầu vào (đặc biệt là trong đá vôi) và nhiên liệu (chủ yếu là than đá). Trong điều kiện nhiệt độ lò đứng/lò cao, thủy ngân được giải phóng và thoát ra ngoài cùng các khí thải khác.

- Theo báo cáo mới nhất của Cục Bảo vệ Môi trường mỹ (EPA), hiện có 27 nhà máy trong số hơn 100 nhà máy sản xuất xi măng đang hoạt động tại nước

này gây ô nhiễm thủy ngân nghiêm trọng. Các nhà máy thải ra môi trường 25 - 50 tấn thủy ngân mỗi năm, gây ô nhiễm cục bộ, có nguy cơ lan trên diện rộng, ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường và sức khỏe người dân.

b. Tại Việt Nam

- Ở nước ta, cho đến nay vấn đề nghiên cứu nguy cơ ô nhiễm thủy ngân từ các ngành sản xuất còn ít quan tâm. Với tình trạng khai thác quặng, đặc biệt là khai thác vàng tràn lan, không quy hoạch như hiện nay thì nguy cơ thủy ngân xâm nhập vào môi trường sống, nước sinh hoạt, nước tưới tiêu là rất cao.
- Bên cạnh đó, các nhà máy xi măng liên tiếp mọc lên để đáp ứng nhu cầu của công nghiệp hóa đất nước, song các lò nung vẫn sử dụng than đá làm nhiên liệu chính, do vậy nước ta đang đứng trước nguy cơ ô nhiễm thủy ngân từ các hoạt động nay.

1.2. Các phương pháp xử lý Hg

a. *Ứng dụng công nghệ sinh học xử lý ô nhiễm thủy ngân* [7]

Một nghiên cứu mới được công bố trên tạp chí Biomed Central, giới thiệu các vi khuẩn biến đổi gen không chỉ chịu được mức độ cao của thủy ngân, mà còn có thể dọn sạch thủy ngân từ môi trường xung quanh chúng. Chủng vi khuẩn này có thể phát triển trong môi trường nồng độ thủy ngân rất cao (120 μM).

b. *Xử lý thủy ngân bằng phương pháp hóa học* [7]

Nước thải bị ô nhiễm do thủy ngân và các hợp chất của thủy ngân được tạo thành trong sản xuất clo và NaOH trong quá trình điện phân dùng điện cực thủy ngân, do sản xuất thủy ngân điều chế thuốc nhuộm, các hydrocacbon do sử dụng thủy ngân làm chất xúc tác. Thủy ngân trong nước tồn tại ở dạng kim loại, hợp chất vô cơ: oxit, $HgCl_2$, sunfat, xianua…

Thủy ngân kim loại được lắng và lọc các hạt không lắng được oxy hóa bằng clo hoặc NaOCl đến $HgCl_2$, sau đó xử lý nước bằng $NaHSO_4$ hoặc Na_2SO_3 để loại chúng và clorua.

Thủy ngân có thể được tách ra khỏi nước bằng phương pháp khử với các chất khử là sunfat Fe, biunfit bột Fe, khí H_2S, hydrazine.

1.3. Giới thiệu về phương pháp hấp phụ

1.3.1. Khái niệm

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí-rắn, lỏng-rắn, khí-lỏng, lỏng-lỏng). Chất có bề mặt, trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, còn chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ.

Bản chất của hiện tượng hấp phụ là sự tương tác giữa các phân tử chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Thông thường quá trình hấp phụ là quá trình tỏa nhiệt. Tùy theo bản chất của lực tương tác mà người ta phân biệt hai loại hấp phụ là hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

1.3.2. Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

1.3.2.1. Hấp phụ vật lý

Các phân tử chất bị hấp phụ liên kết với những tiểu phân (nguyên tử, phân tử, các ion…) ở bề mặt phân chia pha bởi lực liên kết Van Der Walls yếu. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng. Lực liên kết này yếu nên dễ bị phá vỡ.

Trong hấp phụ vật lý, các phân tử của chất bị hấp phụ và chất hấp phụ không tạo thành hợp chất hóa học (không hình thành các liên kết hóa học) mà chất bị hấp phụ chỉ bị ngưng tụ trên bề mặt phân chia pha và bị giữ lại trên bề mặt chất hấp phụ. Ở hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ không lớn.

1.3.2.2. Hấp phụ hóa học

Trong nước, tương tác giữa một chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phức tạp hơn rất nhiều vì trong hệ có ít nhất ba thành phần gây tương tác: nước, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ. Cặp nào có tương tác mạnh thì hấp phụ xảy ra cho cặp đó. Tính chọn

lọc của cặp tương tác phụ thuộc vào các yếu tố: độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa nước hoặc kị nước của chất hấp phụ, mức độ kị nước của các chất bị hấp phụ trong môi trường nước.

So với hấp phụ trong pha khí, sự hấp phụ trong môi trường nước thường có tốc độ chậm hơn nhiều. Đó là do tương tác giữa chất bị hấp phụ với dung môi nước và với bề mặt chất hấp phụ làm cho quá trình khuếch tán của các phân tử chất tan chậm.

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH không chỉ dẫn đến sự thay đổi về bản chất bị hấp phụ (các chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay trung tính phân ly khác nhau ở các giá trị pH khác nhau) mà còn làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt hấp phụ.

1.3.3. Cân bằng hấp phụ và tải trọng hấp phụ

1.3.3.1. Cân bằng hấp phụ

Quá trình hấp phụ là một quá trình thuận nghịch. Các phân tử chất bị hấp phụ khi đã hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ vẫn có thể di chuyển ngược lại pha mang. Theo thời gian, lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Một hệ hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng, lượng chất bị hấp phụ là một hàm của nhiệt độ, áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ:

q= f (T<P hoặc C)

1.3.3.2. Tải trọng hấp phụ

Tải trọng hấp phụ cân bằng là đại lượng biểu thị khối lượng của chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ tại trạng thái cân bằng, ở một nồng độ và nhiệt độ xác định.

$$q = \frac{(C_i - C_f).V}{m}$$

Trong đó:

V: Thể tích dung dịch

m: khối lượng chất hấp phụ

C_i: Nồng độ dung dịch đầu

C_f: Nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ

Cũng có thể biểu diễn đại lượng hấp phụ theo khối lượng chất hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt chất hấp phụ.

$$q = \frac{(C_i - C_f).V}{m.S}$$

S: Diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ

1.3.4. Các phương trình cơ bản của quá trình hấp phụ

a. Phương trình động học hấp phụ

Theo quan điểm độc học, quá trình hấp phụ gồm có hai giai đoạn: khuếch tán ngoài và khuyếch tán trong. Do đó, lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn sẽ phụ thuộc vào hai quá trình khuếch tán trên.

Gọi tốc độ hấp phụ r là biến thiên độ hấp phụ theo thời gian, ta có:

$$r = \frac{dx}{dt}$$

Tốc độ hấp phụ phụ thuộc tuyến tính vào sự biến thiên nồng độ theo thời gian:

$$r = \frac{dx}{dt} = k(q_{\max} - q)$$

Trong đó: k : Hằng số tốc độ hấp phụ ở trạng thái cân bằng

q : Tải trọng hấp phụ tại thời điểm t

q_{max} : Tải trọng hấp phụ cực đại.

b. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt có ý nghĩa và vai trò quan trọng trong việc đánh giá hiệu quả của một mô hình hấp phụ. Đường hấp phụ đẳng nhiệt mô tả sự phụ thuộc giữa tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch tại một nhiệt độ xác định. Các hằng số trong các phương trình

hấp phụ đẳng nhiệt là các chỉ số đánh giá các tính chất và ái lực bề mặt của các chất hấp phụ.

Người ta thiết lập các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt tại một nhiệt độ nào đó bằng cách cho một lượng xác định chất hấp phụ vào một lượng cho trước dung dịch của chất bị hấp phụ đã xác định nồng độ C_i. Sau một thời gian đo nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch C_f. Lượng chất bị hấp phụ được tính theo phương trình:

$$m = (C_i - C_f).\ V$$

m: Lượng chất bị hấp phụ

C_i: Nồng độ đầu của chất bị hấp phụ

C_f: Nồng độ cuối của chất bị hấp phụ

V: Thể tích của dung dịch cần hấp phụ

Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt thường được sử dụng là các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmelt-Teller (BET).

∗ *Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir*

Thiết lập phương trình hấp phụ Langmuir theo các giả thiết: Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định, mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân, bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng trên các trung tâm hấp phụ là như nhau, không có tương tác qua lại giữa các tiểu phân chất bị hấp phụ.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có dạng:

$$q = q_{\max} = \frac{K_a.C_f}{1 + K_a.C_f}$$

q: Tải trọng hấp phụ tại thời điểm khảo sát

q_{max}: Tải trọng phụ cực đại

K_a: Hằng số

Khi tích số $K_a.C_f << 1$ thì $q = q_{max}.K_a.C_f$ mô tả vùng hấp phụ tuyến tính.

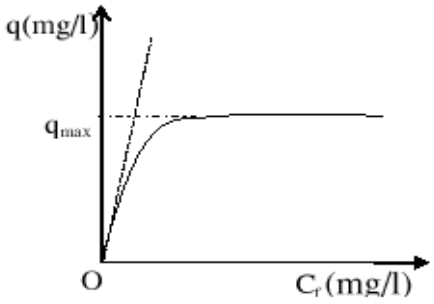
Khi tích số $K_a.C_f >> 1$ thì $q = q_{max}$ mô tả vùng hấp phụ bão hòa.

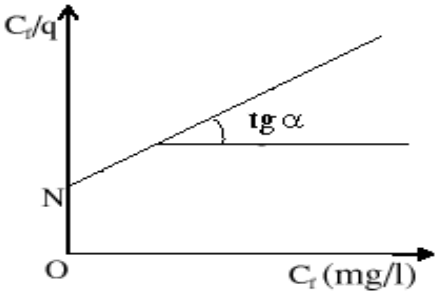
Khi nồng độ chất hấp phụ nằm trong khoảng trung gian giữa hai khoảng nồng độ trên thì đường biểu diễn là một đoạn cong.

Để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir, người ta thường sử dụng phương pháp đồ thị thông qua phép biến đổi toán học phương trình trên.

$$\frac{C_f}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_f + \frac{1}{K_a q_{\max}}$$

Đây là phương trình đường thẳng biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f





Hình 1.1: ***Đường hấp phụ đẳng nhiệt***

Hình 1.2: ***Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f***

∗ *Phương trình Freundlich*

Thực nghiệm cho biết nhiệt hấp phụ thường giảm khi tăng độ che phủ bề mặt. Kết quả này có thể giải thích:

- Do tương tác đẩy giữa các phần tử, phần tử hấp phụ sau bị đẩy bởi các phần tử hấp thụ trước, do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng độ che phủ bề mặt.
- Do bề mặt không đồng nhất, các phần tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn hơn, về sau chỉ còn lại các trung tâm hấp phụ có nhiệt hấp phụ thấp hơn.

Đồng thời Freundlich đưa ra phương trình mô tả hiện tượng hấp phụ:

$q = k \cdot C^{1/n}$

k: Hằng số phụ thuộc vào diện tích bề mặt, nhiệt độ và một số yếu tố khác.

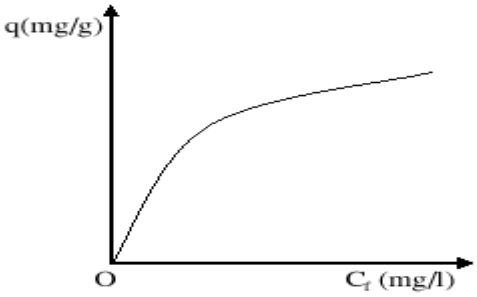
n: Hằng số chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1.

Để xác định các hằng số, phương trình trên thường được đưa về dạng đường thẳng:

$$\lg A = \lg K_f + \frac{1}{n}\lg C$$

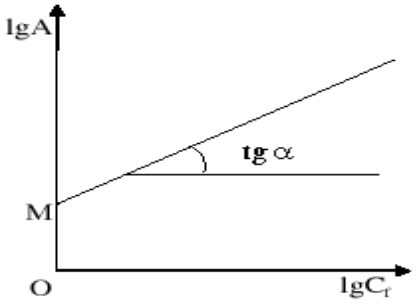
Đây là phương trình đường thẳng chỉ sự phụ thuộc lgq vào lgC_f

Dựa vào đồ thị ta xác định được các giá trị k, n



Hình 1.3

Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich



Hình 1.4

Sự phụ thuộc của lgA vào lgC_f

Từ đồ thị xác định được: tgα = 1/n và OM = lg K_f

1.4. Vật liệu hấp phụ xử lý Hg trong nước

1.4.1. Ứng dụng than hoạt tính trong hấp phụ xử lý thủy ngân trong nước

1.4.1.1. Ứng dụng than hoạt tính xử lý ion thủy ngân trong dung dịch

MF. Yardima và cộng sự đã nghiên cứu khả năng hấp phụ Hg (II) trong dung dịch nước bằng than hoạt tính điều chế từ furfural. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ Hg (II) được nghiên cứu như: thời gian hấp phụ, pH, nồng độ ion Hg và hàm lượng chất hấp phụ. Kết quả thu được cho thấy tải trọng hấp phụ của than hoạt tính là 174 mg/g, khả năng hấp phụ thủy ngân tăng khi pH tăng [8].

Eun-Ah kim và cộng sự đã nghiên cứu một phương pháp hiệu quả để loại bỏ thủy ngân bằng cách sử dụng polymer bọc than hoạt tính, nghiên cứu này có thể sử dụng trong xử lý nước. Để tăng cường khả năng hấp phụ của than hoạt

tính, tác giả đã sử dụng hợp chất giàu lưu huỳnh như cao su polysunfit (PSR) polymer bao phủ lên bề mặt than hoạt tính, Polymer được tổng hợp bằng phản ứng trùng hợp ngưng tụ giữa natri tetrasulfide và 1,2 – dichloroethan trong nước [9].

K.Ranganathan đã biến tính than hoạt tính bằng dung dịch H_2SO_4 (1:1) hoặc $ZnCl_2$ 25% ở khoảng nhiệt độ từ 425^oC đến 825^oC. Than hoạt tính biến tính bằng H_2SO_4 cho tải trọng hấp phụ cực đại là 12,3mg (425^oC) và 43,9mg (825^oC). Đối với than hoạt tính biến tính bằng $ZnCl_2$, tải trọng hấp phụ cực đại là 20,3mg (425^oC) và 38,5mg (825^oC). Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH tới khả năng hấp phụ của vật liệu cho thấy khi pH của dung dịch ở môi trường axit hoặc trung tính thì khả năng hấp phụ của vật liệu kém hơn ở trong môi trường kiềm [10].

Temenuzhka Budinova và cộng sự đã sử dụng carbon xốp từ vật liệu phế thải được kích hoạt hóa học bằng cách sử dụng K_2CO_3. Carbon được nghiên cứu có hệ thống hấp thụ nitơ và iodine. Sự hấp phụ thủy ngân (II) trong dung dịch nước của carbon được tiến hành ở các điều kiện khác nhau: thời gian, nồng độ ion và độ pH. Khả năng hấp phụ carbon là 129 mg/g. [11]

Theo nghiên cứu của Omer Genc và các cộng sự thì giá trị pH của than hoạt tính và dung dịch được khẳng định là yếu tố quan trọng quyết định khả năng loại bỏ ion Hg (II) trong dung dịch nước với giá trị pH tối ưu để loại bỏ là 4, thời gian thực hiện 20 phút và tải trọng hấp phụ cực đại là 0,039 mmol/g. [12]

1.4.1.2. Ứng dụng than hoạt tính xử lý hơi thủy ngân

J.H.Pavlish và cộng sự đã tổng quan các nghiên cứu liên quan đến công nghệ kiểm soát thủy ngân cho các nhà máy nhiệt điện có sử dụng than làm nguyên liệu đốt. Các công nghệ kiểm soát hơi thủy ngân hiện đang được áp dụng như tiêm chất hấp phụ, kiểm soát trong khí lọc ẩm ướt cũng như việc sử dụng than sạch làm nhiên liệu. Tuy nhiên, hiện nay không có một công nghệ đơn lẻ nào được sử dụng một cách hiệu quả, việc kết hợp các công nghệ với nhau có thể được áp dụng để kiểm soát 90% thủy ngân phát thải tại các nhà máy nhiệt

điện.

Nhóm tác giả Yao Chi, Naiqiang Yan, Zan Qu, Shaohua Qiao, Jinping Jia đã sử dụng i-ốt như một chất oxy hóa để chuyển đổi thủy ngân. I-ốt có thể được tăng tốc trong sự hiện diện của tro bay hoặc than hoạt tính. Ước tính thủy ngân bị loại bỏ với hiệu quả cao 70% bằng cách bổ sung i-ốt 0,3 ppmv. [4]

Nghiên cứu của Yoshimi Matsura cho rằng, hơi thủy ngân được hấp phụ bởi than hoạt tính được oxi hóa hoặc iot hóa thu được kết quả cao hơn 20-60 lần so với than hoạt tính chưa được xử lý. Hơi thủy ngân với nồng độ 40mg/m^3 được đẩy bởi dòng khí nitơ ở nhiệt độ 30^oC được tiếp xúc với những chất hấp phụ. Khi nồng độ hơi cân bằng là 38 mg/m^3, 1 gam cacbon hoạt tính chưa xử lý hấp phụ được 0,68mg hơi thủy ngân. Trong khi đó than đã được oxi hóa hoặc iot hóa với khối lượng tương đương hấp phụ được 14,3 mg và 47,8-108 mg hơi thủy ngân tương ứng. Than oxi hóa hoặc iot hóa đều được điều chế bởi than hoạt tính từ vỏ gáo dừa, sau đó xử lý với axit nitric hoặc ngâm tẩm vớ dung dịch KI. Việc sử dụng than oxy hóa có thể được tái sinh bằng cách rửa với dung dịch axit clohidric hoặc nước. Cacbon đen và sợi metylcacbon cũng đã được đánh giá khả năng hấp phụ hơi thủy ngân nhưng khả năng hấp phụ hơi thủy ngân của chúng lại kém hơn so với than hoạt tính bình thường. [13]

Nghiên cứu của Sung Jun Lee, Yong-Chil Seo, Jongsoo Jurng, Tai Gyu Lee thí nghiệm hấp phụ hơi thủy ngân được thực hiện bằng cách sử dụng i-ốt (I) và chorine (Cl) đã ngâm tẩm để kích hoạt carbon. Thí nghiệm tiến hành ở các nồng độ KI và HCl khác nhau. [14]

Nhóm tác giả Yao Chi, Naiqiang Yan, Zan Qu, Shaohua Qiao và Jinping Jia Ching của Trung Quốc đã nghiên cứu được điều kiện thuận lợi cho việc loại bỏ các nguyên tố thủy ngân trong khí thải bằng cách sử dụng i-ốt như một chất oxy hóa để chuyển đổi thủy ngân Hg^0 bởi các giai đoạn khí đồng nhất và không đồng nhất tại các điều kiện nhiệt độ khác nhau. Ước tính hiệu quả loại bỏ thủy ngân cao (đạt 90%) nếu sử dụng 10 mg/m^3 than hoạt tính và iodine 0,3 ppmv. [15]

1.4.2. Một số vật liệu khác

Từ kết quả nghiên cứu nhằm loại bỏ hơi thủy ngân từ khí ống khói từ quá trình đốt than, Schofield đã đưa ra kết luận: tất cả các thành phần cần thiết để có thể loại bỏ hơi thủy ngân đều có mặt trong dòng khí thải. Điều quan trọng nhất là thiếu một bề mặt thích hợp cho quá trình ngưng tụ. Vì vậy, ông đề nghị đưa một cấu trúc giống như tổ ong vào trong các ống khói, trên một độ cao mà ở đó nhiệt độ của dòng khí thải đã giảm xuống còn 150 – 250^{o}C. [3]

K.P.Lisha và các cộng sự đã nghiên cứu và tổng hợp mangan dioxit nano bằng cách khử kalipenmanganat bằng rượu etylic để xử lý ion thủy ngân trong dung dịch. Khả năng hấp phụ thay đổi theo pH, tối ưu trong khoảng pH từ 6-9. [16]

P.Miretzky và cộng sự đã tổng quan các công trình về khả năng loại bỏ Hg^{2+} từ Chitosan và dẫn xuất của nó. Chitosan thu được bằng việc tách muối kiềm đã được deacetylation của chitin. Khả năng hấp phụ của chitosan phụ thuộc vào nguồn gốc của polysaccharide, và vào điều kiện thực nghiệm để xác định mức độ deacetylation. [17]

Vào năm 2006, Changmei Sun và các cộng sự đã công bố một loại vật liệu mới có khả năng hấp phụ ion Hg^{2+} trong dung dịch. Đó là một loại nhựa dạng phức càng cua, chứa S, N và O (kí hiệu là PSME-EDA). Khả năng hấp phụ của nhựa này được nghiên cứu đối với ion. Tải trọng hấp phụ cực đại là 1,1 mmol/g đối với ion Hg^{2+} 2M ở nhiệt độ 25^{o}C. [18]

Hiện nay, còn xuất hiện một số loại vật liệu hấp phụ hơi Hg khác như: sắt (III) oxit (Fe_2O_3), sắt (III) oxit (Fe_2O_3) trên nền TiO_2, FeS_2, H_2S trên nền sắt. Masaki Ozaki và các cộng sự đã nghiên cứu vật liệu mang H2S trên nền sắt, các tác giả đã đề xuất cơ chế hấp phụ là do Hg0 phản ứng với H2S nền sắt tạo thành HgS. Do nồng độ thủy ngân ra là rất thấp (cỡ ppb) nên các nhà khoa học đã nghiên cứu thiết kế một loại thiết bị bay hơi trực tiếp thủy ngân kim loại và hấp phụ hơi thủy ngân với quy mô phòng thí nghiệm. Cả quá trình bay hơi và hấp phụ thủy ngân được giữ cố định ở nhiệt độ 800C. Các tác giả đã tiến hành thí

nghiệm nghiên cứu bản chất liên kết của thuỷ ngân với vật liệu. Kết quả thấy rằng chúng tạo liên kết bền tương tự HgS và khả năng tạo liên kết phụ thuộc vào từng loại vật liệu và từng điều kiện phản ứng. [19]

Nhóm nghiên cứu Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Alan E. Bland, Roddie R. Judkins cho rằng, có thể hấp phụ hơi thuỷ ngân bằng vật liệu hấp phụ thuỷ ngân trên nền can xi, petroleum coke, zeolit, tro bay và các loại than được xử lý hoá học khác. [20]

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM

2.1. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu

- Mục tiêu nghiên cứu: đánh giá dung lượng hấp phụ ion Hg (II) trong môi trường nước của vật liệu than hoạt tính biến tính.

- Nội dung nghiên cứu: Tổng hợp vật liệu hấp phụ trên cơ sở biến tính than hoạt tính bằng Iodine; khảo sát các điều kiện ảnh hưởng tới quá trình hấp phụ của vật liệu với ion Hg^{2+}; xác định tải trọng hấp phụ của vật liệu chế tạo và bước đầu giải thích cơ chế hấp phụ của vật liệu thông qua các dữ liệu SEM, IR và EDS.

2.2. Nguyên vật liệu và hóa chất sử dụng

2.2.1. Nguyên vật liệu

- Sử dụng than hoạt tính mua từ Công ty cổ Phần Trà Bắc được nghiền và rây đến kích thước từ 0,075- 0,5mm, rửa sạch bằng nước cất và sấy tại nhiệt độ 110^oC trong vòng 24^h.

2.2.2. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng

2.2.2.1. Dụng cụ và thiết bị sử dụng

- Tủ sấy
- Cân phân tích
- Máy lắc
- Máy hấp phụ nguyên tử AAS (Shimadzu 6800 AA)
- Bình phản ứng 250ml
- Bình tam giác 100ml, 250ml
- Micro Pipette (10 - 100µl, 100 - 1000µl, 1000 - 5000µl)
- Pipette (1, 2, 5, 10, 20, 25 ml)
- Bình định mức (10, 25, 50, 100ml)

2.2.2.2. Hóa chất sử dụng

- Các hoá chất dùng trong nghiên cứu: HCl 1M, NaOH 1M, HNO_3 đặc, HNO_3 1%, HNO_3 1:1, $SnCl_2$

- Dung dịch KI 20%: cân 100g KI, hòa tan bằng nước cất và định mức đến 500mL. Tiếp tục pha các dung dịch KI có nồng độ 1%, 5%, 10% từ dung dịch KI 20%.

- Dung dịch $HgCl_2$ 2000mg/L: Cân chính xác 2,7080g $HgCl_2$ khan bằng cân phân tích. Pha $HgCl_2$ trong 20ml dung dịch HCl 10%. Sau đó định mức bằng nước cất đến 1000ml.

- Dung dịch $HgCl_2$ 50mg/l: Dùng pipet lấy chính xác 25ml dung dịch $HgCl_2$ 2000mg/l, định mức bằng nước cất đến 1000ml.

- Dung dịch thiếc (II): hòa tan 10g $SnCl_2$ vào 20ml axit clohidric đặc rồi định mức đến 100ml

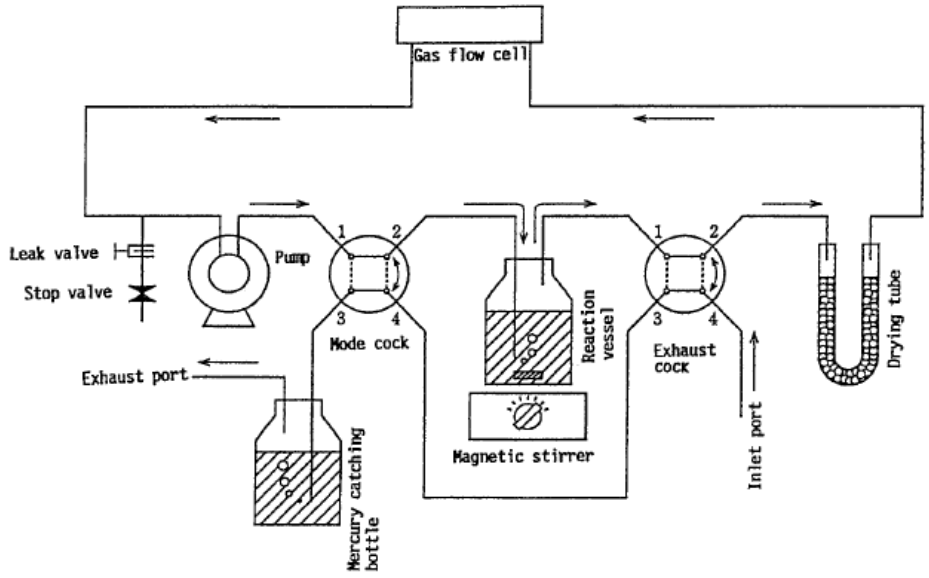
2.3. Phương pháp phân tích sử dụng trong thực nghiệm

2.3.1. Phương pháp xác định hàm lượng Hg

** Phương pháp phân tích thủy ngân bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử AAS*

- Nguyên tắc: Dựa trên sự hấp thụ chọn lọc các bức xạ cộng hưởng điện tử ở trạng thái tự do của nguyên tố cần xác định. Đầu tiên, thực hiện quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu tạo ra các đơn nguyên tử ở nhiệt độ cao nhờ nguồn nhiệt của ngọn lửa đèn hoặc tác dụng nhiệt của lò graphite. Đa số các nguyên tử tạo thành ở trạng thái cơ bản khi điều kiện nhiệt độ không quá cao từ 1500-3000^0C. Chiếu chùm tia bức xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích qua đám hơi nguyên tử vừa điều chế được, do các nguyên tử tự do có thể hấp thụ các bức xạ cộng hưởng nên cường độ của chùm bức xạ đi qua mẫu giảm. Đo độ hấp thụ quang và căn cứ vào đường chuẩn để xác định hàm lượng nguyên tố có trong mẫu.

** Sơ đồ khối thiết bị phân tích Hg theo phương pháp hấp thụ nguyên tử*



***Hình 2.1**. Sơ đồ khối thiết bị phân tích Hg*

*Một số thông số chạy máy

Chế độ đo phổ hấp thụ nguyên tử của Hg:

Bước sóng	253,7 nm
Cường độ dòng đèn catot rỗng	4,0 mA
Khe sáng	0,5 nm
Chế độ đèn catot rỗng	BGC- D2
Chế độ đo	Bay hơi lạnh
Chiều cao Burner	22 mm

2.3.2. Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

Phương pháp hiển vi điện tử quét - SEM: Phương pháp đo SEM giúp chúng ta quan sát được hình thái học bề mặt của vật liệu và những thay đổi khi biến tính bề mặt vật liệu.

Phương pháp đo phổ tán sắc năng lượng tia X - EDS nhằm phân tích thành phần hóa học của vật liệu nhờ việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật liệu khi nó tương tác với các bức xạ.

2.4. Quy trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch KI

Cân chính xác 10g AC vào 4 bình tam giác có đánh thứ tự từ 1-4, pha dung dịch ngâm tẩm KI theo các dải nồng độ 1%, 5%, 10%, 20%.

Lấy chính xác 20 ml dung dịch KI đã pha theo các dải nồng độ ứng với các bình theo thứ tự, đậy kín miệng bình bằng giấy paraphin, tiến hành lắc bằng máy lắc trong khoảng 5h, tốc độ lắc 150 vòng/phút để ngăn sự không đồng nhất của dung dịch. Sau đó, tiến hành lọc lấy AC, rửa sạch đến khi kiểm tra thấy pH trung tính rồi tiến hành đem sấy ở nhiệt độ 110^{o}C trong vòng 24h.

2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu

2.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI

Cân chính xác 0,5g AC đã biến tính theo nồng độ dung dịch KI (1, 5,10, 20%) cho vào 4 bình tam giác 250mL. Thêm 50ml dung dịch $HgCl_2$ 50mg/l vào các bình, lắc trong vòng 60 phút trên máy lắc, sau đó lọc lấy dung dịch và đem phân tích trên thiết bị AAS để xác định lượng Hg^{2+} còn dư trong dung dịch.

2.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Cân chính xác 0,1g vật liệu AC-KI đã lựa chọn cho vào 5 bình tam giác có đánh số thứ tự. Cho vào các bình trên 50ml dung dịch $HgCl_2$ 50mg/l. Điều chỉnh pH trong các bình theo thứ tự ứng với các giá trị pH là: 2, 4, 6, 8, 10. Lắc trong thời gian 60 phút, lọc lấy dung dịch và xác định hàm lượng ion Hg^{2+} còn dư trong dung dịch.

2.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian

Cân chính xác 0,1g vật liệu AC-KI đã lựa chọn cho vào 5 bình tam giác có đánh thứ tự. Thêm 50ml dung dịch $HgCl_2$ 50mg/l vào các bình và điều chỉnh pH của dung dịch đến giá trị đã lựa chọn. Lắc trên máy lắc trong các khoảng thời gian: 30, 60, 90, 120, 150 phút. Sau đó, lọc lấy dung dịch và xác định hàm lượng ion Hg^{2+} còn dư trong dung dịch.

2.6. Khảo sát, đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu

Cân chính xác 0,1g AC cho vào 8 bình tam giác. Thêm 50ml dung dịch $HgCl_2$ tại các nồng độ: 30, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500mg/l. Điều

chỉnh pH của dung dịch đến giá trị đã lựa chọn. Lắc trong thời gian tối ưu sau đó lọc lấy dung dịch và xác định hàm lượng ion Hg^{2+} còn dư trong dung dịch.

Tiến hành tương tự với vật liệu AC-KI đã lựa chọn.

Các thí nghiệm trên được tiến hành lặp lại từ 2 - 3 lần và lấy giá trị trung bình.

2.7. Khảo sát khả năng giải hấp Hg(II) của vật liệu

Cân chính xác 0,1g than biến tính tại nồng độ KI tối ưu vào 5 bình tam giác. Lấy 50ml dung dịch $HgCl_2$ 50mg/l ở pH tối ưu vào các bình. Lắc trong thời gian tối ưu, sau đó lọc lấy dung dịch để đo AAS và giữ lại than để tiến hành giải hấp bằng dung dịch HNO_3.

Lấy 50ml dung dịch HNO_3 với các nồng độ: 0.1, 0.5, 1, 2, 5 M từ dung dịch HNO_3 đặc vào các bình tam giác tương ứng, lắc trong thời gian tối ưu, sau đó lọc lấy than và dung dịch. Dung dịch thu được đem đo AAS, than được giữ lại để tiến hành giải hấp tiếp (làm tương tự như trên).

Kết quả AAS thu được trước và sau quá trình giải hấp sẽ đánh giá được khả năng tái sử dụng của vật liệu.

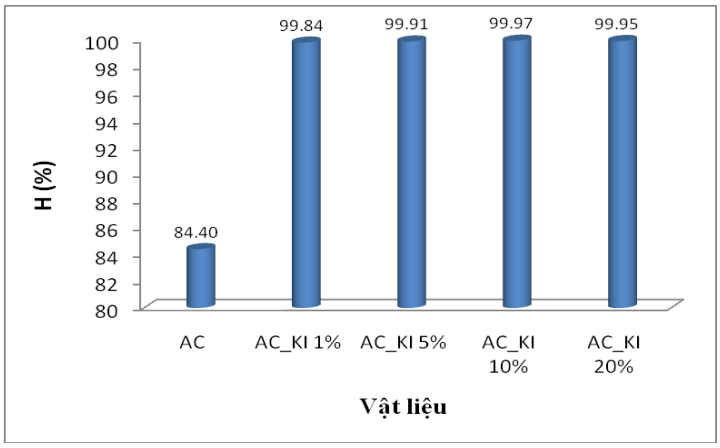
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Hg(II) trong dung dịch của vật liệu

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI

Bảng 3.1: *Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI*

Vật liệu	C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	H (%)
AC	50	7.800	84.40
AC_KI 1%	50	0.083	99.84
AC_KI 5%	50	0.043	99.91
AC_KI 10%	50	0.014	99.97
AC_KI 20%	50	0.026	99.95



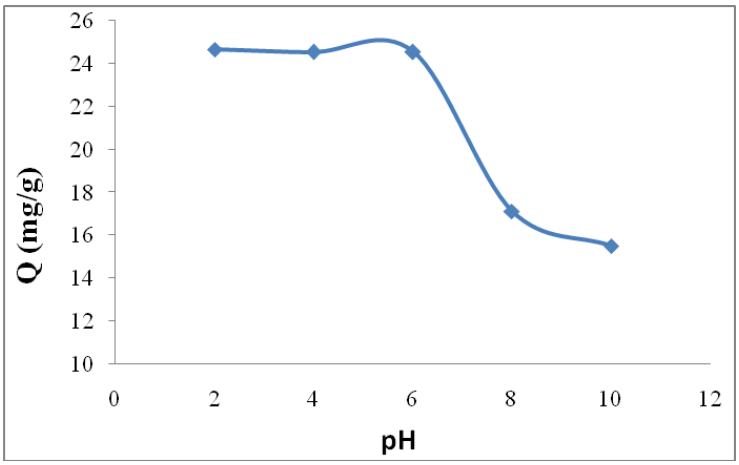
Hình 3.1: *Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ dung dịch KI*

Từ bảng 3.1 và hình 3.1 cho thấy, AC sau khi biến tính bằng dung dịch KI cho hiệu quả hấp phụ ion Hg^{2+} rất cao (99,91 – 99,97%) và cao hơn AC chưa biến tính (84,4%). Do đó, vật liệu AC-KI 10% sẽ được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của pH

***Bảng 3.2**: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH.*

pH	C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	Q (mg/g)
2	50	0.68	24.66
4	50	0.94	24.53
6	50	0.91	24.55
8	50	15.75	17.13
10	50	19.00	15.50

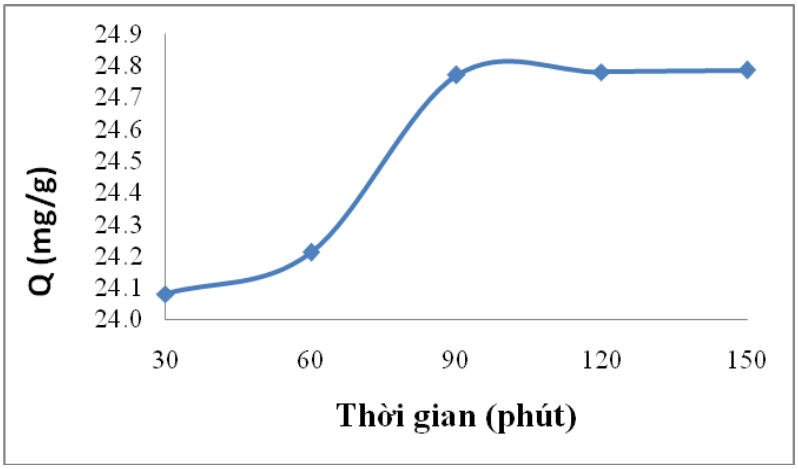


***Hình 3.2**: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH.*

Từ bảng 3.2 và hình 3.2 cho thấy khi pH của dung dịch thay đổi, dung lượng hấp phụ ion Hg^{2+} của AC_KI 10% gần như không thay đổi tại giá trị pH= 2 – 6 và giảm rất mạnh khi giá trị pH nằm trong khoảng từ 6 – 10. Ảnh hưởng của pH dung dịch tới khả năng hấp phụ Hg (II) của vật liệu tối ưu nhất tại pH = 6.

***Bảng 3.3**: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian*

t	C_o (mg/L)	C_f (mg/L)	Q (mg/g)	H%
30	50	1.84	24.08	96.32
60	50	1.58	24.21	96.84
90	50	0.46	24.77	99.08
120	50	0.44	24.78	99.12
150	50	0.43	24.79	99.14



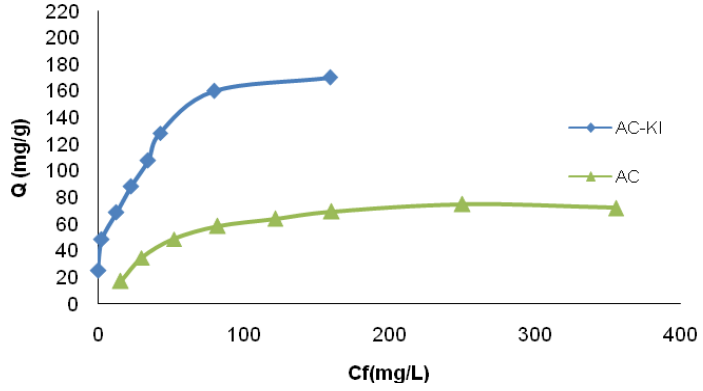
***Hình 3.3**: Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian*

Từ bảng 3.3 và hình 3.3 cho thấy dung lượng hấp phụ ion Hg^{2+} của AC-KI 10% tăng khi tăng thời gian phản ứng từ 30 – 90 phút và đạt trạng thái cân bằng hấp phụ sau 90 phút. Do đó, thời gian tối ưu là 90 phút.

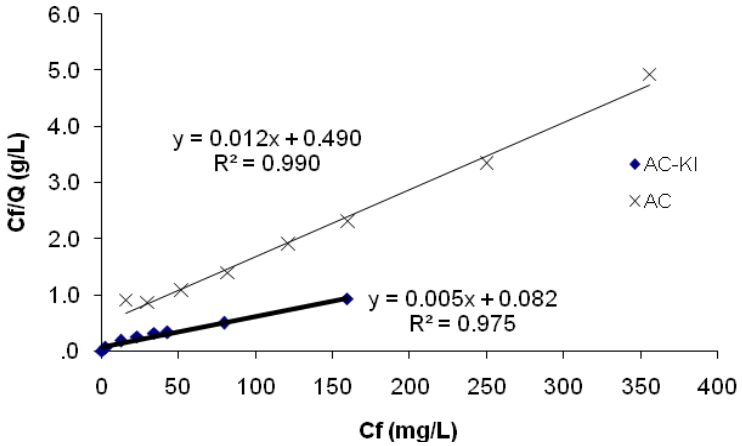
3.2.Nghiên cứu đánh giá tải trọng hấp phụ Hg(II) của vật liệu

Bảng 3.4: *Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Thuỷ ngân tới quá trình hấp phụ*

C_0 (mg/l)	C_f (mg/l)	Q (mg/g)	C_f/Q (g/l)
50	0.18	24.910	0.007
100	2.69	48.657	0.055
150	12.55	68.725	0.183
200	23.03	88.486	0.260
250	34.33	107.835	0.318
300	42.85	128.576	0.333
400	79.59	160.203	0.497
500	159.26	170.373	0.935



Hình 3.4*. Đường cong hấp phụ ion Hg^{2+} của vật liệu*



Hình 3.5: *Mối quan hệ giữa C_f/Q và C_f*

Giả thiết quá trình hấp phụ ion Hg^{2+} của AC-KI phù hợp với phương trình Langmuir, từ phương trình Langmuir ta có thể xác định được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu là:

$$C_m = \frac{1}{tg\alpha} = \frac{1}{0{,}005} = 200(mg/g)$$

Tương tự ta có tải trọng hấp phụ cực đại của AC là 83,3 mg/g.

Như vậy, quá trình biến tính AC bằng dung dịch KI đã làm tăng tải trọng hấp phụ ion Hg^{2+} của vật liệu.

3.3.Nghiên cứu, đánh giá khả năng giải hấp của vật liệu

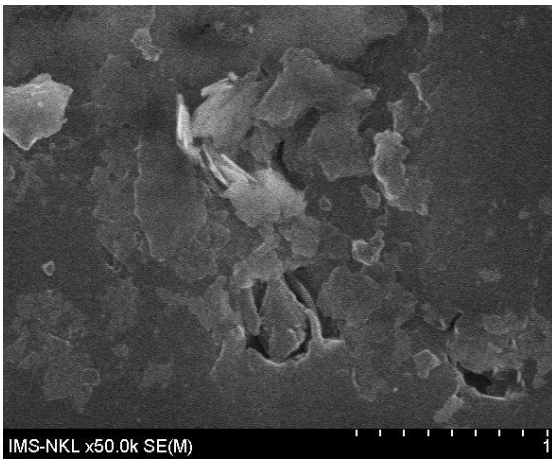
***Bảng 3.5**: Kết quả giải hấp Hg (II) trên vật liệu bằng dung dịch HNO_3*

TT	Nồng độ HNO_3 (M)	Hiệu suất giải hấp (%)
1	0,1	36,55
2	0,5	39,57
3	1	68,78
4	2	85,89
5	5	94,73

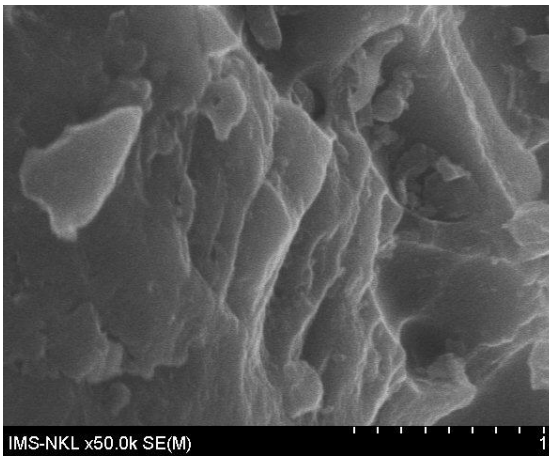
Khi nồng độ dung dịch HNO_3 là 5M thì hiệu suất giải hấp đạt giá trị cao nhất, lượng Hg (II) hấp phụ trên vật liệu được giải hấp gần như hoàn toàn, đạt tới 94,73%. Do vậy, có thể tái sử dụng lại vật liệu hấp phụ.

3.4. Đánh giá đặc trưng của vật liệu

3.4.1. Đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua dữ liệu SEM



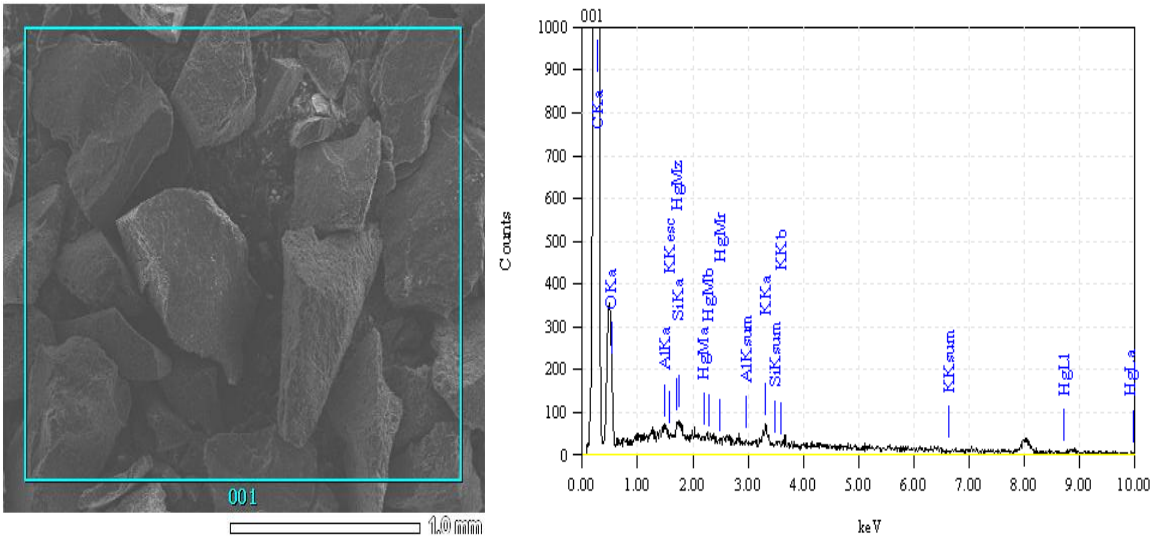
***Hình 3.6**: Ảnh SEM của AC*



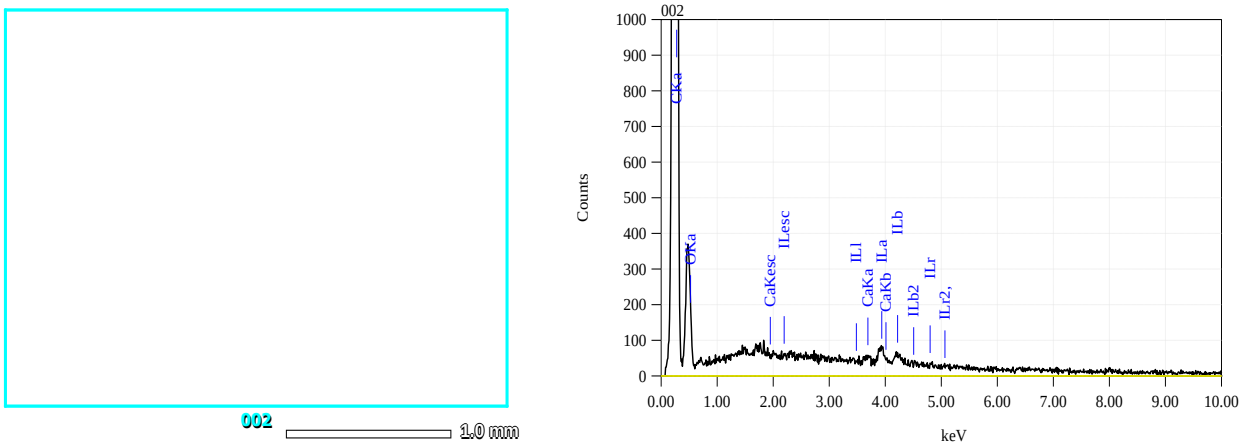
***Hình 3.7**: Ảnh SEM của AC- KI 10%*

Từ ảnh chụp SEM của than trước và sau khi biến tính, cho thấy bề mặt của than biến tính đã có sự thay đổi đáng kể, điều này cho thấy có khả năng xuất hiện các phần tử KI trên bề mặt than.

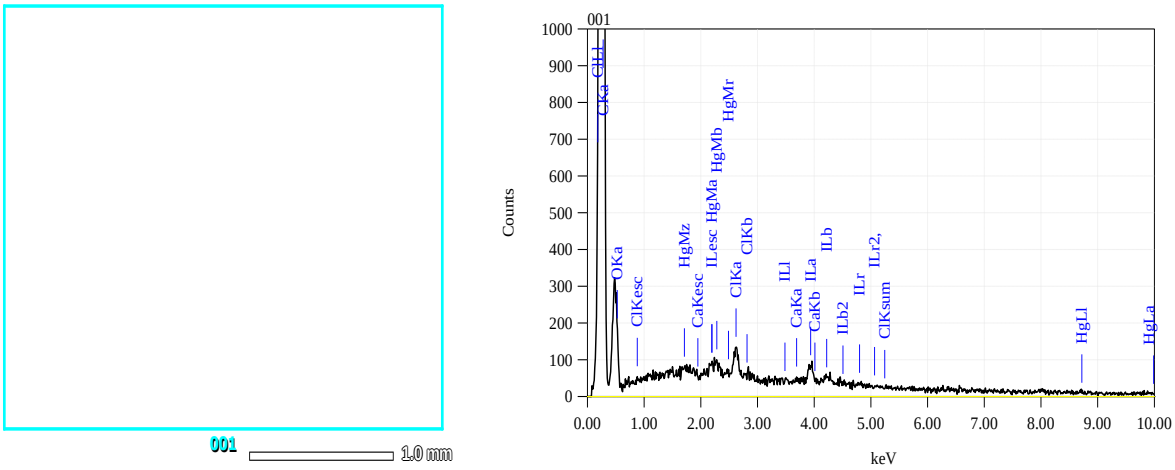
3.4.2. Đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua dữ liệu EDS



Hình 3.8: *Phổ EDS của than hoạt tính*



Hình 3.9: *Phổ EDS của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch KI 10%*



Hình 3.10: *Phổ EDS của than hoạt tính biến tính bằng dung dịch KI 10% đã hấp phụ ion Hg*

***Bảng 3.6**: Thành phần % các nguyên tố có mặt trong vật liệu*

Vật liệu	C	O	Ca	I	K	Cl	Al	Si	Hg	Tổng khối lượng %)
AC	81,84	17,03	0,00	0,00	0,59	0,00	0,22	0,33	0,00	100
AC_ KI 10%	86,77	10,03	0,07	3,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	100
AC_KI hấp phụ Hg^{2+}	86,21	9,50	0,08	2,26	0,03	0,76	0,00	0,00	1,16	100

Từ bảng 3.6 , thành phần hóa học của than hoạt tính sau biến tính có thêm nguyên tố K và I, thay thế vào vị trí của O và Ca, chứng tỏ đã làm biến tính được than hoạt tính.

Than hoạt tính sau khi làm biến tính đem hấp phụ thủy ngân, kết quả chụp phổ cho thấy thành phần hóa học của than sau khi hấp phụ xuất hiện nguyên tố Hg và Cl, điều đó chứng tỏ than sau khi làm biến tính vẫn hấp phụ tốt thủy ngân.

KẾT LUẬN

Trong quá trình thực hiện đồ án, tôi đã thu được một số kết quả đạt được như sau:

- Đưa ra được quy trình biến tính than hoạt tính bằng dung dịch KI: tiến hành ngâm tẩm than hoạt tính bằng dung dịch KI 1, 5, 10, 20% với thời gian ngâm tẩm là 5 giờ.

- Đã khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ như nồng độ dung dịch ngâm tẩm, pH, thời gian và lựa chọn được các giá trị tối ưu như: với nồng độ dung dịch ngâm tẩm KI 10%, tại pH = 6 và thời gian hấp phụ tối ưu là 90 phút cho hiệu quả xử lý thủy ngân cao nhất.

- Đã khảo sát đánh giá được tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu chế tạo là 200mg/g và cơ chế hấp phụ của vật liệu có thể tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

- Bước đầu đánh giá đặc trưng của vật liệu thông qua các dữ liệu SEM và EDS cho thấy bề mặt của than biến tính đã có sự thay đổi đáng kể, than sau khi biến tính đã xuất hiện phần tử KI, tạo trung gian để tăng khả năng liên kết các phần tử Hg, từ phổ EDS của than biến tính sau hấp phụ cho thấy % thủy ngân có mặt trong thành phần hóa học của vật liệu chế tạo đạt 1,16%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. http://vi.wikipedia.org/wiki/Th%E1%BB%A7y_ng%C3%A2n

2. http://diendanmoitruong.com/threads/doc-tinh-cua-thuy-ngan.5283/

3. http://www.vinachem.com.vn/Desktop.aspx/Xuat-ban-pham/121/1617/

4. "The performance of iodine on the removal of elemental mercury from the simulated coal-fired flue gas"

5. Status review of mercury control options for coal-fired power plants

6. http://www.thiennhien.net/2008/11/10/nguy-co-o-nhiem-thuy-ngan-tu-cac-nganh-san-xuat/

7. http://diendanmoitruong.com/threads/o-nhiem-kim-loai-nang-trong-nuoc p1.240/.

8. "Removal of mercury (II) from aqueous activated carbon obtained from furfural"

9. Immobilization of Hg(II) in water with polysulfide-rubber (PSR) polymer-coated activated carbon

10. K.Ranganathan (2003), "Adsorption of Hg(II) ions from aqueous chloride solutions using powdered activated carbons", Carbon, 41, pp. 1087–1092.

11. "Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution". Received 27 March 2006; received in revised form 27 October 2006; accepted 8 February 2007.

12. M.M. Dubinin (1982)**, "**Microporous structures of carbonaceous adsorbents", Carbon, 20 (3), pp. 195-200.

13. Z. Li, X.Sun, J. Luo and J. Y. Hwang (2002), "Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption: II. Adsorption Isotherms and Mechanisms", Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 1, pp.79-96.

14. "Removal of gas – phase elemental mercurybyiodine – and chlorine – impregnated activated carbon". Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120 – 749, South Korea. Received 8 December 2003, accepted 20 May 2004.

15. "The performance of iodine on the removal of elemental mercury from the simulated coal-fired flue gas". School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China .

16. K.P. Lisha, Shihabudheen M. Maliyekkal, T. Pradeep (2010), "Manganese dioxide nanowhiskers: A potential adsorbent for the removal of Hg(II) from water", Chemical Engineering Journal, 160, pp. 432–439.

17. R.K. Sinha, P.L. Walker Jr (1972), "Removal of Mercury by Sulfurized Carbons", Carbon, 10 (6), pp. 754-756.

18. Changmei Sun, Rongjun Qu, Chunnuan Ji, Qun Wang, Chunhua Wang, Yanzhi Sun, Guoxiang Cheng (2006), "A chelating resin containing S, N and O atoms: Synthesis and adsorption properties for Hg(II)", European Polymer Journal, 42, pp. 188–194.

19. Masaki Ozaki, Md. Azhar Uddin, Eiji Sasaoka, Shengji Wub (2008) "Temperature programmed decomposition desorption of the mercury species over spent iron-based sorbents for mercury removal from coal derived fuel gas", Fuel, 87, pp. 3610–3615.

20. Hongqun Yang, Zhenghe Xu, Maohong Fan, Alan E. Bland, Roddie R. Judkins (2007), "Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas", Journal of Hazardous Materials, 146, pp. 1–11.