

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

Giáo viên hướng dẫn : ThS. Phạm Thị Minh Thúy
Sinh viên : Bùi Thị Hà

HẢI PHÒNG - 2016

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THAN HOẠT TÍNH TỪ
VỎ TRÁU BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA VÀ
ỨNG DỤNG LÀM CHẤT HẤP PHỤ TRONG
XỬ LÝ NƯỚC THẢI**

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Giáo viên hướng dẫn : ThS. Phạm Thị Minh Thúy

Sinh viên : Bùi Thị Hà

HẢI PHÒNG - 2016

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Bùi Thị Hà

Mã SV: 1212301002

Lớp: MT1601

Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu bằng phương pháp oxi hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải

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):

- Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu
- Tìm các yếu tố tối ưu cho quá trình hấp phụ Mangan của vật liệu hấp phụ.

.....

.....

.....

.....

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

- Số liệu thực nghiệm liên quan đến quá trình thí nghiệm như: pH, thời gian hấp phụ, khối lượng vật liệu hấp phụ, tải trọng hấp phụ, giải hấp....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp

Phòng thí nghiệm F203 Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ tên: Phạm Thị Minh Thúy

Học hàm, học vị: Thạc sỹ

Cơ quan công tác: Khoa Môi trường, Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

Nội dung hướng dẫn: “*Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu bằng phương pháp oxi hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải*”.

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ tên:

Học hàm, học vị:

Cơ quan công tác:.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày 16 tháng 4 năm 2016

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 8 tháng 7 năm 2016

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Bùi Thị Hà

ThS. Phạm Thị Minh Thúy

Hải Phòng, ngày tháng 7 năm 2016

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGƯT. TRẦN HỮU NGHỊ

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

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

- Chăm chỉ, chịu khó học hỏi, tích cực nghiên cứu tài liệu phục vụ cho quá trình làm khóa luận tốt nghiệp.
- Sắp xếp thời gian hợp lý, làm việc khoa học.

.....

.....

.....

.....

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

- Đạt yêu cầu của một khóa luận tốt nghiệp

.....

.....

.....

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

.....

.....

.....

Hải Phòng, ngày 8 tháng 7 năm 2016

Cán bộ hướng dẫn

(Họ tên và chữ ký)

ThS. Phạm Thị Minh Thúy

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc em xin chân thành cảm ơn ThS. Phạm Thị Minh Thúy đã giao đề tài và tận tình hướng dẫn em trong suốt quá trình em thực hiện đề tài khóa luận này.

Em cũng gửi lời cảm ơn tới tất cả các thầy cô trong khoa Kỹ thuật Môi trường và toàn thể các thầy cô đã dạy em trong suốt khóa học tại trường ĐHDL Hải Phòng.

Và em cũng xin được gửi lời cảm ơn tới bạn bè và gia đình đã động viên và tạo điều kiện giúp đỡ em trong việc hoàn thành khóa luận này.

Do hạn chế về thời gian cũng như trình độ hiểu biết nên đề tài nghiên cứu này không tránh khỏi thiếu sót. Em rất mong nhận được sự chỉ bảo, đóng góp của các thầy, các cô để bản khóa luận được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, tháng 7 năm 2016

Sinh viên

Bùi Thị Hà

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....	2
1.1. Nước và sự ô nhiễm nguồn nước bởi các kim loại nặng.....	2
<i>1.1.1. Vai trò của nước</i>	<i>2</i>
<i>1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước bởi kim loại nặng [6].....</i>	<i>2</i>
<i>1.1.3. Một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng [6].....</i>	<i>3</i>
<i>1.1.3.1. Hoạt động khai thác mỏ</i>	<i>3</i>
<i>1.1.3.2. Công nghiệp mạ, luyện kim.....</i>	<i>4</i>
<i>1.1.3.3. Công nghiệp sản xuất các hợp chất vô cơ</i>	<i>4</i>
<i>1.1.4. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT) [17]</i>	<i>5</i>
<i>1.1.4.1. Phạm vi điều chỉnh.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.4.2. Đối tượng áp dụng</i>	<i>5</i>
<i>1.1.4.3. Giải thích thuật ngữ</i>	<i>5</i>
<i>1.1.4.4. Quy định kỹ thuật</i>	<i>5</i>
<i>1.2.1. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với môi trường và sức khỏe con người [6]</i>	<i>9</i>
<i>1.2.2. Đại cương về các kim loại nặng tiêu biểu và ảnh hưởng của chúng đến môi trường và con người</i>	<i>10</i>
<i>1.2.2.1. Asen [1,16]</i>	<i>10</i>
<i>1.2.2.2. Thủy ngân [1,16].....</i>	<i>13</i>
<i>1.2.2.3. Chì [1,10,16]</i>	<i>15</i>
<i>1.2.2.4. Cadimium [1,13]</i>	<i>16</i>
<i>1.2.2.5. Sắt [1,3,13].....</i>	<i>18</i>
<i>1.2.2.6. Mangan [1]</i>	<i>19</i>
1.3. Một số phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng.....	20
<i>1.3.1. Phương pháp kết tủa [12]</i>	<i>20</i>

1.3.2.	<i>Phương pháp trao đổi ion [3,12]</i>	20
1.3.3.	<i>Phương pháp điện hóa [12]</i>	21
1.3.4.	<i>Phương pháp oxy hóa khử [3,12]</i>	21
1.3.5.	<i>Phương pháp sinh học [12]</i>	21
1.3.6.	<i>Phương pháp hấp phụ [3,12]</i>	21
1.3.6.1.	<i>Hiện tượng hấp phụ</i>	21
1.3.6.2.	<i>Hấp phụ trong môi trường nước</i>	23
1.3.6.3.	<i>Động học hấp phụ</i>	24
1.3.6.4.	<i>Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ</i>	25
1.3.6.5.	<i>Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ [4,9]</i>	28
1.3.6.6.	<i>Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải.</i>	29
1.4.	Một số phương pháp định lượng kim loại	29
1.4.1.	<i>Phương pháp thể tích [2,11]</i>	29
1.4.2.	<i>Phương pháp trắc quang [2,7,8]</i>	30
1.4.2.1.	<i>Nguyên tắc</i>	30
1.4.2.2.	<i>Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang</i>	31
1.5.	Tổng quan về than hoạt tính [5]	32
1.5.1.	<i>Thành phần và ý nghĩa của than hoạt tính</i>	32
1.5.2.	<i>Phương pháp chế tạo than hoạt tính[4]</i>	33
1.5.3.	<i>Ứng dụng của than hoạt tính [15]</i>	33
1.6.	Giới thiệu về vật liệu hấp phụ	34
1.6.1.	<i>Một số hướng nghiên cứu sử dụng phụ phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ</i> 34	
1.6.2.	<i>Giới thiệu về vỏ trấu [4,14]</i>	34
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM		36
2.1.	Dụng cụ và hóa chất	36
2.1.1.	<i>Dụng cụ</i>	36
2.1.2.	<i>Hóa chất</i>	36

2.2. Phương pháp xác định Mangan.....	36
2.2.1. <i>Nguyên tắc</i>	36
2.2.2. <i>Trình tự phân tích</i>	37
2.3. Xây dựng đường chuẩn của Mangan	37
2.4. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu.....	39
2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ.....	40
2.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ	40
2.6.1. <i>Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ.....</i>	40
2.6.2. <i>Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ</i>	41
2.6.3. <i>Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ</i>	41
2.6.4. <i>Khảo sát sự phụ thuộc trọng tải hấp phụ vào nồng độ cân bằng</i>	41
2.6.5. <i>Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu hấp phụ</i>	42
2.6.5.1. <i>Khảo sát khả năng giải hấp</i>	42
2.6.5.2. <i>Khảo sát khả năng tái sinh.....</i>	42
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	43
3.1. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ	43
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ đến quá trình hấp phụ.....	43
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ	45
3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ	46
3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc trọng tải hấp phụ vào nồng độ cân bằng Mangan.....	47
3.6. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu hấp phụ.....	49
KẾT LUẬN	52
TÀI LIỆU THAM KHẢO	53

DANH MỤC BẢNG

<i>Bảng 1.1. Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp---</i>	<i>7</i>
<i>Bảng 1.2. Hệ số K_q ứng với lưu lượng dòng chảy của nguồn tiếp nhận nước thải-----</i>	<i>8</i>
<i>Bảng 1.3. Hệ số K_q ứng với dung tích của nguồn tiếp nhận nước thải -----</i>	<i>8</i>
<i>Bảng 1.4. Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f-----</i>	<i>9</i>
<i>Bảng 1.5: Thành phần hóa học của vỏ trấu-----</i>	<i>35</i>
<i>Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn sắt -----</i>	<i>38</i>
<i>Bảng 3.1. Thông số hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ -----</i>	<i>43</i>
<i>Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ-----</i>	<i>44</i>
<i>Bảng 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ -----</i>	<i>45</i>
<i>Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ -----</i>	<i>46</i>
<i>Bảng 3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng Mangan -----</i>	<i>48</i>
<i>Bảng 3.6. Kết quả hấp phụ mangan bằng vật liệu hấp phụ-----</i>	<i>50</i>
<i>Bảng 3.7. Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng NaOH 1M-----</i>	<i>50</i>
<i>Bảng 3.8: Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ bằng NaOH 1M -----</i>	<i>51</i>

DANH MỤC HÌNH

<i>Hình 1.1. Một số hình ảnh biểu hiện do nhiễm độc Asen gây ra</i>	<i>-----12</i>
<i>Hình 1.2. Nạn nhân của nhiễm độc thủy ngân ở Minamata</i>	<i>-----15</i>
<i>Hình 1.3. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</i>	<i>-----27</i>
<i>Hình 1.4. Sự phụ thuộc C_f/q vào C_f</i>	<i>-----28</i>
<i>Hình 2.1. Màu tím đặc trưng của MnO_4^-</i>	<i>-----37</i>
<i>Hình 2.2. Phương trình đường chuẩn Mangan</i>	<i>-----38</i>
<i>Hình 2.3. Vỏ trấu trước khi xử lý</i>	<i>-----39</i>
<i>Hình 2.4. Vỏ trấu sau xử lý trở thành than</i>	<i>-----40</i>
<i>Hình 3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ</i>	<i>-----44</i>
<i>Hình 3.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ</i>	<i>-----46</i>
<i>Hình 3.3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ</i>	<i>-----47</i>
<i>Hình 3.4: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f</i>	<i>-----48</i>
<i>Hình 3.5. Sự phụ thuộc của C_f/q vào nồng độ cân bằng C_f</i>	<i>-----49</i>

MỞ ĐẦU

Cùng với sự phát triển của khoa học – công nghệ, sự phát triển kinh tế và sự đô thị hóa quá nhanh so với sự phát triển về cơ sở hạ tầng, mức độ dân trí đã làm tăng sự ô nhiễm môi trường do nguồn khí thải, nước thải và chất thải rắn không được xử lý một cách triệt để. Một trong các vấn đề được quan tâm đó là nguồn nước sạch đang ngày càng cạn kiệt và ô nhiễm ngày càng tăng.

Hiện nay, ở nước ta nguồn cung cấp nước sạch là nước mặt (nước sông, hồ...) và nước ngầm. Những nguồn nước này ở một số khu vực bị ô nhiễm, chứa các chất độc hại cho sức khỏe con người như kim loại nặng, các hợp chất lưu huỳnh, các hợp chất nitơ, các hợp chất halogen, các hợp chất hữu cơ... Vấn đề mà người dân đặc biệt quan tâm đó là sự ô nhiễm kim loại nặng trong nước. Các kim loại nặng này có hại cho sức khỏe con người, gây các bệnh hiểm nghèo như ung thư, suy giảm hoạt động hệ tiêu hóa, hệ thần kinh, các bệnh về da...

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường nước như: phương pháp hóa lý (phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion...), phương pháp hóa học, phương pháp sinh học... Một trong những phương pháp đang được quan tâm hiện nay là tận dụng các chế phẩm nông nghiệp, công nghiệp để chế tạo vật liệu hấp phụ các ion kim loại. Phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi và đã mang lại hiệu quả cao. Ưu điểm của phương pháp này là đi từ nguyên liệu rẻ tiền, quy trình đơn giản và không đưa thêm vào môi trường những tác nhân độc hại.

Hiện nay, có rất nhiều chất hấp phụ rẻ tiền, dễ kiếm (như: bã mía, vỏ lạc, lõi ngô, xơ dừa, vỏ trấu, rơm ...) được sử dụng để hấp phụ các ion kim loại nặng trong môi trường nước. Vỏ trấu (phụ phẩm của ngành nông nghiệp) được đánh giá là có tiềm năng để chế tạo vật liệu hấp phụ xử lý môi trường nước.

Chính vì vậy, trong bài luận văn này em chọn đề tài: ***“Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu bằng phương pháp oxi hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải”***.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Nước và sự ô nhiễm nguồn nước bởi các kim loại nặng

1.1.1. Vai trò của nước

Cuộc sống trên Trái Đất bắt nguồn từ nước. Tất cả các sự sống trên Trái Đất đều phụ thuộc vào nước và vòng tuần hoàn nước. Nước có ảnh hưởng quyết định đến khí hậu và là nguyên nhân tạo ra thời tiết. Nước là thành phần quan trọng của các tế bào sinh học và là môi trường của các quá trình sinh hóa cơ bản như quang hợp.

Hơn 75% diện tích của Trái Đất được bao phủ bởi nước. Lượng nước trên Trái Đất có vào khoảng 1,38 tỉ km³. Trong đó 97,4% là nước mặn trong các đại dương trên thế giới, phần còn lại, 2,6% là nước ngọt, tồn tại chủ yếu dưới dạng băng tuyết đóng ở hai cực và trên các ngọn núi, chỉ có 0,3% nước trên toàn thế giới (hay 3,6 triệu km³) là có thể sử dụng làm nước uống.

Với tình trạng ô nhiễm ngày một nặng và dân số ngày càng tăng, nước sạch dự báo sẽ sớm trở thành một thứ tài nguyên quý giá không kém dầu mỏ trong thế kỷ trước. Nhưng không như dầu mỏ có thể thay thế bằng các loại nhiên liệu khác như điện, nhiên liệu sinh học, khí đốt..., nước không thể thay thế và trên thế giới tất cả các sinh vật đều cần đến nó để bảo đảm cuộc sống của mình, cho nên vấn đề về nước trở thành chủ đề quan trọng trên các hội đàm quốc tế.

1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước bởi kim loại nặng [6]

Hiện nay, do sự phát triển mạnh mẽ của các ngành công nghiệp, nông nghiệp, dịch vụ dẫn tới nguồn nước đang bị ô nhiễm bởi các nguồn khác nhau và ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường và sức khỏe con người. Đặc biệt, ô nhiễm kim loại nặng đang là một trong những vấn đề cấp thiết, gây ảnh hưởng lớn tới đời sống, sức khỏe và sinh hoạt của người dân. Hiện nay, nước bị ô nhiễm kim loại nặng thường gặp trong các lưu vực gần các khu công nghiệp, các thành phố lớn và khu vực khai thác khoáng sản. Ô nhiễm kim loại nặng biểu hiện ở nồng độ cao của các ion kim loại nặng trong nước. Trong một số trường hợp, xuất hiện hiện tượng chết hàng loạt cá và sinh vật. Ô nhiễm nước bởi kim loại nặng có tác động tiêu cực tới môi trường sống của sinh vật và con người. Kim loại nặng tích lũy theo chuỗi thức ăn thâm nhập vào cơ thể người và sinh vật.

Trong lịch sử đã có những thảm họa môi trường do sự ô nhiễm bởi các kim loại nặng mà con người phải gánh chịu như:

- Căn bệnh ItaiItai của người dân sống ở khu vực sông Tisu (1912 – 1926) do bị nhiễm độc Cadimium.

- Thảm họa Minatama xảy ra ở thành phố Minatama (thuộc tỉnh Kumamoto, phía tây đảo Kyushu, cực nam Nhật Bản) rất nhiều người dân ở đây bị mắc bệnh với biểu hiện chân tay bị liệt hoặc run lẩy bẩy, tai điếc, mắt mờ, nói lắp bắp, rú lên vì đau đớn và trải qua những cơn co thắt. Các nhà máy hóa chất đã thải ra quá nhiều lượng thủy ngân hữu cơ độc hại làm cho cá bị nhiễm độc. Khi ăn cá, thủy ngân hữu cơ sẽ xâm nhập vào cơ thể con người, chúng sẽ tấn công vào cơ quan thần kinh trung ương.

Gần đây nhất là sự cố tràn tro xỉ tại nhà máy nhiệt điện than Kingston thuộc Tennessee Valley Authority (Mỹ) xảy ra ngày 22 tháng 12 năm 2008. Tro nhà máy điện được mô tả là loại chất thải không nguy hiểm, nhưng người ta đã phát hiện trong chất thải của nhà máy này có chứa những kim loại nguy hiểm như chì và Asen. Những khu vực lấp đầy bùn than hiện đã không còn thích hợp cho sự sống.

Hiện nay, ở Việt Nam tình trạng ô nhiễm nước là một vấn đề đáng lo ngại. Ở các thành phố lớn, cụm công nghiệp tập trung có rất nhiều các cơ sở sản xuất, nhà máy, xí nghiệp đang gây ô nhiễm môi trường do không có công trình và thiết bị xử lý hoặc có nhưng không xử lý vì lý do lợi nhuận. Ở Hải Phòng thì ô nhiễm nặng ở khu vực nhà máy Xi măng, nhà máy Thủy tinh... Nước sông bị ô nhiễm ảnh hưởng đến môi trường sống của các sinh vật thủy sinh và sức khỏe của con người. Vì vậy, việc xử lý nước thải ngay tại các nhà máy, xí nghiệp, xử lý tập trung trong các khu công nghiệp là điều rất cần thiết.

1.1.3. Một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng [6]

1.1.3.1. Hoạt động khai thác mỏ

Việc khai thác và tuyển dụng quặng vàng phải dùng đến thuốc tuyển có chứa Hg, CN...ngoài ra các nguyên tố kim loại nặng như As, Pb... có thể hòa tan vào nước . Vì vậy, ô nhiễm hóa học do khai thác và tuyển quặng vàng là nguy cơ đáng lo ngại đối với nguồn nước sinh hoạt và nước công nghiệp.

Các kết quả nghiên cứu của Viện y học lao động và vệ sinh môi trường năm 2009 cho thấy môi trường các khu vực khai thác, chế biến kim loại màu ở phía Bắc nước ta như mỏ chì – kẽm Lang Hích, mỏ chì – kẽm Bàn Thi, mỏ Mangan Cao Bằng, mỏ thiếc Sơn Dương... thường có hàm lượng kim loại nặng vượt giới hạn cho phép từ 4-10 lần về chì; 2,5-6 lần về Asen; 5-15 lần về kẽm...

Tại mỏ than lộ thiên Khánh Hòa nồng độ bụi than và bụi đá trong môi trường có lúc lên tới $42\text{mg}/\text{m}^3$. Hậu quả là có tới 8-10% công nhân trong khu vực này bị nhiễm độc chì, Asen hoặc bị bệnh bụi phổi hàng năm phải đi điều trị. Do đó, việc xử lý nước thải trong hoạt động khai thác mỏ là vô cùng cần thiết.

1.1.3.2. Công nghiệp mạ, luyện kim

Nước thải xí nghiệp mạ kim loại nói chung và mạ điện nói riêng có chứa hàm lượng cao các muối vô cơ của kim loại. Tùy theo kim loại của lớp mạ mà nguồn ô nhiễm chính có thể là đồng, kẽm, Crom hoặc Niken và cũng tùy thuộc vào loại muối kim loại sử dụng mà nước thải có chứa các độc tố khác nhau như xianua, muối sunphat, Cromat, Ammonium.

Trong luyện kim, một lượng hóa chất độc hại như: CN^- , NH_4^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ở các xưởng, lò cao, lò khử trực tiếp được thải ra môi trường đã làm ô nhiễm nặng cho nguồn nước.

Phần lớn nước thải từ các nhà máy, các cơ sở xi mạ được đổ trực tiếp vào cống thoát nước chung mà không qua xử lý triệt để, đã gây ô nhiễm cục bộ trầm trọng nguồn nước. Nước thải từ các quá trình xi mạ kim loại, nếu không được xử lý, qua thời gian tích tụ và bằng con đường trực tiếp hay gián tiếp, chúng sẽ tồn đọng trong cơ thể con người và gây các bệnh nghiêm trọng như viêm loét da, viêm đường hô hấp, ung thư...

1.1.3.3. Công nghiệp sản xuất các hợp chất vô cơ

Các kim loại nặng được thải ra ở hầu hết các quá trình sản xuất các hợp chất vô cơ như quá trình sản xuất xút – Clo, HF, NiSO_4 , CuSO_4 ... Trước đây, thủy ngân được thải ra với một lượng lớn trong quá trình sản xuất xút – Clo vì công nghệ sản xuất sử dụng điện cực là thủy ngân. Dòng nước thải từ bể điện phân có thể có nồng độ thủy ngân lên tới $35\text{mg}/\text{l}$. Nồng độ kẽm cao tới $390\text{mg}/\text{l}$ được phát hiện trong nước từ một nhà máy sản xuất NiSO_4 . Khi hàm lượng kim

loại nặng thải ra quá cao như vậy nếu không có biện pháp xử lý thích hợp, triệt để thì ô nhiễm nguồn nước là điều hoàn toàn có thể xảy ra.

1.1.4. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT) [17]

1.1.4.1. Phạm vi điều chỉnh

Quy chuẩn này quy định giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả ra nguồn tiếp nhận nước thải.

1.1.4.2. Đối tượng áp dụng

Quy chuẩn này áp dụng đối với tổ chức, cá nhân liên quan đến hoạt động xả nước thải công nghiệp ra nguồn tiếp nhận nước thải.

Nước thải công nghiệp của một số ngành đặc thù được áp dụng theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia riêng.

Nước thải công nghiệp xả vào hệ thống thu gom của nhà máy xử lý nước thải tập trung tuân thủ theo quy định của đơn vị quản lý và vận hành nhà máy xử lý nước thải tập trung.

1.1.4.3. Giải thích thuật ngữ

Nước thải công nghiệp là nước thải phát sinh từ quá trình công nghệ của cơ sở sản xuất, dịch vụ công nghiệp (sau đây gọi chung là cơ sở công nghiệp), từ nhà máy xử lý nước thải tập trung có đầu nối nước thải của cơ sở công nghiệp.

Nguồn tiếp nhận nước thải là: hệ thống thoát nước đô thị, khu dân cư, sông, suối, khe, rạch, kênh, mương, hồ, ao, đầm, vùng nước biển ven bờ có mục đích sử dụng xác định.

1.1.4.4. Quy định kỹ thuật

a. Giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận nước thải

Giá trị tối đa cho phép của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận nước thải được tính toán như sau:

$$C_{\max} = C * K_q * K_f$$

Trong đó:

- C_{\max} là giá trị tối đa cho phép của thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận nước thải.

- C là giá trị của thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp (quy định tại bảng 1.1)

- K_q là hệ số nguồn tiếp nhận nước thải (quy định tại mục c) ứng với lưu lượng dòng chảy của sông, suối, khe, rạch, kênh, mương, dung tích của hồ, ao, đầm, mục đích sử dụng của vùng nước biển ven bờ.

- K_f là hệ số lưu lượng nguồn thải (quy định tại mục d) ứng với tổng lưu lượng nước thải của các cơ sở công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận nước thải

Áp dụng giá trị tối đa cho phép $C_{\max} = C$ (không áp dụng hệ số K_q và K_f) đối với các thông số: nhiệt độ, màu sắc, pH, coliform, tổng hoạt độ phóng xạ α , tổng hoạt độ phóng xạ β .

Nước thải công nghiệp xả vào hệ thống thoát nước đô thị, khu dân cư chưa có nhà máy xử lý nước thải tập trung thì áp dụng giá trị $C_{\max} = C$ (quy định tại cột B, bảng 1.1)

b. Giá trị C (nồng độ) của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp được quy định tại bảng 1.1

- Cột A quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt

- Cột B quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt

Mục đích sử dụng của nguồn tiếp nhận nước thải được xác định tại khu vực tiếp nhận nước thải.

Bảng 1.1. Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

STT	Thông số	Đơn vị	Giá trị giới hạn	
			A	B
1	Nhiệt độ	°C	40	40
2	pH	-	6 – 9	5,5 – 9
3	Mùi	-	Không khó chịu	Không khó chịu
4	Độ màu (Co – Pt ở pH = 7)	-	20	70
5	BOD ₅ (20°C)	mg/l	30	50
6	COD	mg/l	50	100
7	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100
8	Asen	mg/l	0,05	0,1
9	Thủy ngân	mg/l	0,005	0,01
10	Chì	mg/l	0,1	0,5
11	Cadimi	mg/l	0,005	0,01
12	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,1
13	Crom (III)	mg/l	0,2	1
14	Đồng	mg/l	2	2
15	Kẽm	mg/l	3	3
16	Niken	mg/l	0,2	0,5
17	Mangan	mg/l	0,5	1
18	Sắt	mg/l	1	5
19	Thiếc	mg/l	0,2	1
20	Xianua	mg/l	0,07	0,1
21	Phenol	mg/l	0,1	0,5
22	Dầu mỡ khoáng	mg/l	5	5
23	Dầu động thực vật	mg/l	10	20
24	Clo dư	mg/l	1	2
25	Lân hữu cơ	mg/l	0,3	1
26	Clo hữu cơ	mg/l	0,1	0,1
27	Sunfua	mg/l	0,2	0,5
28	Florua	mg/l	5	10
29	Clorua	mg/l	500	600
30	Amoni (tính theo Nitơ)	mg/l	5	10
31	Tổng Nitơ	mg/l	15	30
32	Tổng photpho	mg/l	4	6
33	Coliform	MPN/100m	3000	5000
34	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0,1	0,1
35	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	1,0	1,0

c. Hệ số nguồn tiếp nhận nước thải K_q

Hệ số K_q ứng với lưu lượng dòng chảy của sông, suối, khe, rạch, kênh, mương được quy định tại bảng 1.2:

Bảng 1.2. Hệ số K_q ứng với lưu lượng dòng chảy của nguồn tiếp nhận nước thải

Lưu lượng dòng chảy của nguồn tiếp nhận nước thải $Q(m^3/s)$	Hệ số K_q
$Q \leq 50$	0,9
$50 < Q \leq 200$	1
$200 < Q \leq 500$	1,1
$Q > 500$	1,2

Q được tính theo giá trị trung bình lưu lượng dòng chảy của nguồn tiếp nhận nước thải 03 tháng khô kiệt nhất trong 03 năm liên tiếp (số liệu của cơ quan Khí tượng thủy văn).

Hệ số K_q ứng với dung tích của nguồn tiếp nhận nước thải là hồ, ao, đầm được quy định tại bảng 1.3:

Bảng 1.3. Hệ số K_q ứng với dung tích của nguồn tiếp nhận nước thải

Dung tích nguồn tiếp nhận nước thải $V(m^3)$	Hệ số K_q
$V \leq 10.10^6$	0,6
$10.10^6 < V \leq 100.10^6$	0,8
$V > 100.10^6$	1,0

V được tính theo giá trị trung bình dung tích của hồ, ao, đầm tiếp nhận nước thải 03 tháng khô kiệt nhất trong 03 năm liên tiếp (số liệu của cơ quan Khí tượng thủy văn).

Khi nguồn tiếp nhận nước thải không có số liệu về lưu lượng dòng chảy của sông, suối, khe, rạch, kênh, mương thì áp dụng $K_q = 0,9$. Hồ, ao, đầm không có số liệu về dung tích thì áp dụng $K_q = 0,6$.

Vùng nước biển ven bờ dùng cho mục đích bảo vệ thủy sinh, thể thao và giải trí dưới nước, đầm phá nước mặn và nước lợ ven biển áp dụng $K_q = 1$.

Vùng nước biển ven bờ không dùng cho mục đích bảo vệ thủy sinh, thể thao hoặc giải trí dưới nước áp dụng $K_q = 1,3$.

d. Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f

Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f được quy định tại bảng 1.4:

Bảng 1.4. Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f

Lưu lượng nguồn thải $F(m^3/ngày\ đêm)$	Hệ số K_f
$F \leq 50$	1,2
$50 < F \leq 500$	1,1
$500 < F \leq 5.000$	1,0
$F > 5.000$	0,9

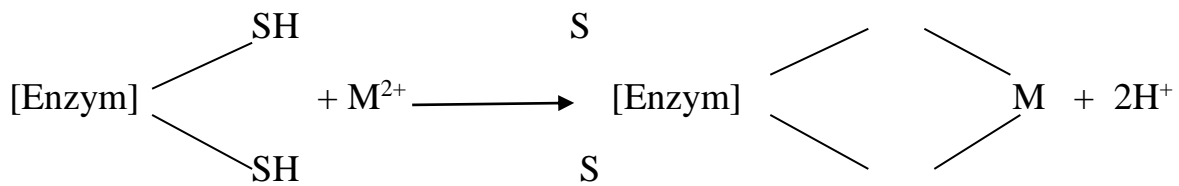
Lưu lượng nguồn thải F được tính theo lưu lượng thải lớn nhất nêu trong Báo cáo đánh giá tác động môi trường, Cam kết bảo vệ môi trường hoặc Đề án bảo vệ môi trường.

1.2. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người.

1.2.1. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với môi trường và sức khỏe con người [6]

Ở hàm lượng nhỏ, các kim loại nặng là những nguyên tố vi lượng hết sức cần thiết cho cơ thể người và sinh vật. Chúng tham gia cấu thành nên các enzym, các vitamin, đóng vai trò quan trọng trong trao đổi chất... nhưng khi có hàm lượng lớn chúng lại thường có độc tính cao. Khi được thải ra môi trường, một số hợp chất kim loại nặng bị tích tụ và đọng lại trong đất, song có một số hợp chất có thể hòa tan dưới tác động của các yếu tố khác nhau. Điều này tạo điều kiện để các kim loại nặng có thể phát tán rộng vào nguồn nước ngầm, nước mặt và gây ô nhiễm.

Về mặt sinh hóa, các kim loại nặng có ái lực lớn với các nhóm -SH- và nhóm -SCH₃- của các enzym trong cơ thể. Vì thế các enzym bị mất hoạt tính làm cản trở quá trình tổng hợp protein của cơ thể.



1.2.2. Đại cương về các kim loại nặng tiêu biểu và ảnh hưởng của chúng đến môi trường và con người

Kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5g/cm³. Chúng có thể tồn tại trong khí quyển (dạng hơi), thủy quyển (các muối hòa tan), địa quyển (dạng rắn không tan, khoáng, quặng...) và sinh quyển (trong cơ thể con người, động thực vật). Cũng như nhiều nguyên tố khác, các kim loại nặng có thể cần thiết cho sinh vật cây trồng hoặc động vật hoặc không cần thiết. Những kim loại cần thiết cho sinh vật nhưng chỉ có nghĩa “cần thiết” ở một hàm lượng nhất định nào đó, nếu ít hơn hoặc nhiều hơn thì lại gây tác động ngược lại. Những kim loại không cần thiết, khi vào cơ thể sinh vật ngay cả ở dạng vết (rất ít) cũng có thể gây tác động độc hại.

1.2.2.1. Asen [1,16]

❖ Tính chất và sự phân bố trong môi trường

Asen là một á kim gây ngộ độc khét tiếng và có nhiều dạng thù hình: màu vàng (phân tử phi kim) và một vài dạng màu đen và xám (á kim) chỉ là số ít mà người ta có thể nhìn thấy. Ba dạng có tính kim loại của asen với cấu trúc tinh thể khác nhau cũng được tìm thấy trong tự nhiên (các khoáng vật asen sensu stricto và hiếm hơn là asenolamprit cùng parasenolamprit), nhưng nói chung nó hay tồn tại dưới dạng các hợp chất asenua và asenat.

Asen về tính chất hóa học rất giống với nguyên tố đứng trên nó là photpho. Tương tự như photpho, nó tạo thành các ôxit kết tinh, không màu, không mùi như As₂O₃ và As₂O₅ là những chất hút ẩm và dễ dàng hòa tan trong nước để tạo thành các dung dịch có tính axit. Axit asenic, tương tự như axit photphoric, là một axit yếu. Sự tương tự lớn đến mức asen sẽ thay thế phần nào cho photpho trong các phản ứng hóa sinh học và vì thế nó gây ra ngộ độc. Tuy

nhiên, ở các liều thấp hơn mức gây ngộ độc thì các hợp chất arsen hòa tan lại đóng vai trò của các chất kích thích và đã từng phổ biến với các liều nhỏ như là các loại thuốc chữa bệnh cho con người vào giữa thế kỷ 18.

Khi bị nung nóng trong không khí, nó bị ôxi hóa để tạo ra trioxit arsen; hơi từ phản ứng này có mùi như mùi tỏi. Mùi này cũng có thể phát hiện bằng cách đập các khoáng vật arsenua như senopyrit bằng búa. Arsen và một số hợp chất của arsen thăng hoa khi bị nung nóng ở áp suất tiêu chuẩn, chuyển hóa trực tiếp thành dạng khí mà không chuyển qua trạng thái lỏng.

Năm 2005, Trung Quốc là nhà sản xuất arsen trắng hàng đầu, chiếm gần 50% sản lượng thế giới. Sau đó là Chile và Peru.

❖ Độc tính

Arsen nguyên tố và các hợp chất của arsen được phân loại là "độc" và "nguy hiểm cho môi trường" tại Liên minh châu Âu theo chỉ dẫn 67/548/EEC.

IARC công nhận arsen nguyên tố và các hợp chất của arsen như là các chất gây ung thư nhóm 1, còn EU liệt kê trioxit arsen, pentoxit arsen và các muối arsenat như là các chất gây ung thư loại 1.

Arsen vô cơ và các hợp chất của nó, khi đi vào chuỗi thức ăn, được trao đổi tích cực thành dạng ít độc hơn của arsen thông qua quá trình methyl hóa. Ví dụ, *Scopulariopsis brevicaulis*, một loài nấm mốc sinh ra một lượng đáng kể trimethylarsin nếu arsen vô cơ tồn tại. Hợp chất hữu cơ arsenobetain tìm thấy trong một số hải sản như cá và tảo, cũng như trong nấm ăn với hàm lượng lớn. Nhu cầu trung bình của người là khoảng 10-50 μ g/ngày. Giá trị khoảng 1.000 μ g là việc tiêu thụ không bình thường về cá và nấm. Nhưng ở đây có rất ít nguy hiểm trong việc ăn cá do hợp chất arsen trong cá là gần như không độc hại.

Phơi nhiễm arsen ở mức cao hơn trung bình có thể diễn ra ở một số nghề nghiệp. Các ngành công nghiệp sử dụng arsen vô cơ và các hợp chất của nó bao gồm bảo quản gỗ, sản xuất thủy tinh, các hợp kim phi sắt và sản xuất bán dẫn điện tử. Arsen vô cơ cũng tìm thấy trong khói tỏa ra từ các lò cốc gắn liền với công nghiệp nấu kim loại.

Arsen gây ra ngộ độc arsen do sự hiện diện của nó trong nước uống, "chất phổ biến nhất là arsenat HAsO_4^{2-} và arsenit H_3AsO_3 ". Arsen trong nước ngầm có nguồn gốc tự nhiên và nó được giải phóng ra từ trầm tích vào nước ngầm do các

điều kiện thiếu ôxy của lớp đất gần bề mặt. Nhiều quốc gia và khu vực khác ở Đông Nam Á như Việt Nam, Campuchia, Tây Tạng, Trung Quốc được coi là có các điều kiện địa chất tương tự giúp cho quá trình tạo nước ngầm giàu asen.

Asen trong nước uống là nguy cơ lớn nhất đối với sức khỏe cộng đồng. Nhiễm độc asen mãn tính, do tiếp xúc lâu dài qua nước uống khác rất nhiều với nhiễm cấp tính. Những triệu chứng tức thời của nhiễm cấp tính có biểu hiện rõ ràng nhất là nôn mửa, viêm thực quản và đau vùng ổ bụng và đi ngoài ra nước gạo lẫn máu. Dùng liệu pháp điều giải độc cấp tính có thể mang lại hiệu quả, tuy nhiên không dùng cách điều trị này đối với trường hợp nhiễm độc lâu dài. Các triệu chứng và dấu hiệu nhiễm độc do asen, biểu hiện rất khác nhau ở mỗi người, mỗi nhóm dân cư và ở các khu vực. Do đó, không có một định nghĩa chung về nhiễm độc asen. Điều này càng làm cho công tác đánh giá mức độ tổn kém về y tế đối với asen càng trở nên phức tạp. Tương tự vẫn chưa có phương pháp xác định những trường hợp nào bị ung thư nội tạng do asen và do các tác nhân khác gây nên.

Hấp thụ asen qua da rất ít, do vậy rửa tay chân, tắm giặt... bằng nước có chứa asen không gây rủi ro tới sức khỏe con người. Khi tiếp xúc lâu dài với asen theo dõi thấy những biểu hiện đầu tiên trên da: thay đổi nhiễm sắc tố, rồi sau đó là da bị sừng hoá. Sau đó có hiện tượng ung thư da và thường phát triển sau 10 năm. Hiện nay chúng ta chưa làm rõ được mối liên quan giữa tiếp xúc asen và những ảnh hưởng tới sức khỏe khác. Chẳng hạn, một số kết quả nghiên cứu cho biết tăng huyết áp và bệnh tim khác, tiểu đường và những ảnh hưởng về sinh đẻ.



Hình 1.1. Một số hình ảnh biểu hiện do nhiễm độc Asen gây ra

1.2.2.2. Thủy ngân [1,16]

❖ Tính chất và sự phân bố trong môi trường

Thủy ngân là một kim loại nặng, lưỡng tính có ánh bạc, 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 có tính dẫn nhiệt kém nhưng dẫn điện tốt.

Thủy ngân tạo ra hợp kim với phần lớn các kim loại, bao gồm vàng, bạc, nhôm, đồng nhưng không tạo với sắt, do đó người ta có thể đựng thủy ngân trong bình sắt. Hợp kim của thủy ngân được gọi là hỗn hống.

Thủy ngân là một trong các kim loại nặng rất được quan tâm trong môi trường cùng với chì và cadimi. Trong địa quyển, thủy ngân tồn tại chủ yếu dưới dạng sunfit và sẽ được biến đổi do các vi sinh vật từ Hg^{+2} thành Hg hoặc do quá trình metyl hoá hoặc dimetyl hoá. Trong hệ thống nước bão hoà oxy, có thể thấy thủy ngân ở dạng Hg^{+2} tạo thành từ Hg. Trong điều kiện yếm khí thường gặp thủy ngân ở dạng Hg^{+2} hoặc phức chất với HgS^{2-}_2 .

Các phản ứng metyl hoá sinh học của thủy ngân có ý nghĩa quan trọng đối với tính độc của các hợp chất thủy ngân vì các dẫn xuất thủy ngân hữu cơ là chất tan trong mỡ và có thể tích tụ nhiều trong các động vật thủy sinh.

Các hợp chất thủy ngân được ứng dụng rộng rãi trong các ngành kỹ thuật khác nhau (quá trình điện phân, xúc tác, thuốc bảo vệ thực vật...) Tổng sản lượng thủy ngân trên toàn cầu khoảng 10.10^3 tấn/năm.

❖ Độc tính

Thủy ngân nguyên tố dạng lỏng ít độc nhưng hơi, các hợp chất và muối của nó thì rất độc và là nguyên nhân gây ra các tổn thương não và gan khi con người tiếp xúc, hít thở hay ăn phải.

Thủy ngân là chất độc tích lũy sinh học rất dễ dàng hấp thụ qua da, các cơ quan hô hấp và tiêu hóa. Các hợp chất vô cơ ít độc hơn so với hợp chất hữu cơ của thủy ngân. Cho dù ít độc hơn so với các hợp chất của nó nhưng thủy ngân vẫn tạo ra sự ô nhiễm đáng kể đối với môi trường vì nó tạo ra các hợp chất hữu cơ trong cơ thể sinh vật.

Một trong những hợp chất độc nhất của nó là dimetyl thủy ngân, độc đến mức chỉ vài microlit rơi vào da có thể gây tử vong. Một trong những mục tiêu

chính của các chất độc này là enzym pyruvat dehydrogenat (PDH). Enzym bị ức chế hoàn toàn bởi một vài hợp chất của thủy ngân, thành phần gốc axit lipoic của phức hợp đa enzym liên kết với các hợp chất đó rất bền và vì thế PDH bị ức chế.

Chứng bệnh Minamata là một dạng ngộ độc thủy ngân. Thủy ngân tấn công hệ thần kinh trung ương và hệ nội tiết và ảnh hưởng tới miệng, các cơ quai hàm và răng. Sự phơi nhiễm kéo dài gây ra các tổn thương não và gây tử vong. Nó có thể gây ra các rủi ro hay khuyết tật đối với các thai nhi. Không khí ở nhiệt độ phòng có thể bão hòa hơi thủy ngân cao hơn nhiều lần so với mức cho phép, cho dù nhiệt độ sôi của thủy ngân là không thấp.

Thông qua quá trình tích lũy sinh học methyl thủy ngân nằm trong chuỗi thức ăn, đạt đến mức tích lũy cao trong một số loài như cá ngừ. Sự ngộ độc thủy ngân đối với con người là kết quả của việc tiêu thụ lâu dài một số loại lương thực, thực phẩm nào đó. Các loài cá lớn như cá ngừ hay cá kiếm thông thường chứa nhiều thủy ngân hơn các loài cá nhỏ, do thủy ngân tích lũy tăng dần theo chuỗi thức ăn.

Các hợp chất thủy ngân được sử dụng làm thuốc trừ sâu nấm (thí dụ dùng để trừ các loại hạt giống), cũng như dùng trong công nghiệp sản xuất giấy và làm chất xúc tác trong quá trình tổng hợp chất dẻo. Các hợp chất thủy ngân khác nhau ở tính độc và độ bền vững. Cùng với những chất thải sản xuất, thủy ngân ở dạng kim loại hoặc dạng liên kết còn chuyển vào nước thải công nghiệp hoặc vào không khí (và khi đó tan vào trong nước). Không có một loại chất trừ sinh vật hại hiện đại nào được nghiên cứu nhiều như thủy ngân trong quan hệ toàn hoàn của nó với chuỗi thức ăn, những nguy hiểm do nó gây ra đối với con người và động vật.

Mỗi năm toàn thế giới sản xuất ra 9000 tấn thủy ngân, trong đó 5000 tấn rơi vào đại dương. Theo một tài liệu nghiên cứu cho biết tại hồ Oasington trong 100 năm trở lại đây lượng thủy ngân trong bùn tăng lên gấp 100 lần. Tại Mỹ, trong một cái hồ, nước thải công nghiệp của một nhà máy chảy vào, chứa các hợp chất thủy ngân liên kết dưới dạng các hợp chất vô cơ (ít độc), các hợp chất thủy ngân này được các loài thực vật hấp thụ, bị khử thành thủy ngân sau đó đi vào khí quyển dưới dạng thủy ngân nguyên tố rất độc ở trạng thái khí.



Hình 1.2. Nạn nhân của nhiễm độc thủy ngân ở Minamata

1.2.2.3. Chì [1,10,16]

❖ Tính chất và sự phân bố trong môi trường

Chì có màu trắng bạc và sáng, bề mặt cắt còn tươi của nó xỉn nhanh trong không khí tạo màu tối. Nó là kim loại màu trắng xanh, rất mềm, dễ uốn và nặng. Chì có tính dẫn điện kém hơn so với các kim loại khác. Chì có tính chống ăn mòn cao nên nó được sử dụng để chứa các chất ăn mòn (như axit sunfuric). Do tính dễ dát mỏng và chống ăn mòn, nó được sử dụng trong các công trình xây dựng như trong các tấm phủ bên ngoài các khối lợp. Chì kim loại có thể làm cứng bằng cách thêm vào một lượng nhỏ antimon hoặc một lượng nhỏ các kim loại khác như canxi. Chì dạng bột cháy cho ngọn lửa màu trắng xanh. Giống như nhiều kim loại, bột chì rất mịn có khả năng tự cháy trong không khí. Khói độc phát ra khi chì cháy.

Chì kim loại có tồn tại trong tự nhiên nhưng ít gặp. Chì thường được tìm thấy ở dạng quặng cùng với kẽm, bạc và đồng (phổ biến nhất), được thu hồi cùng với các kim loại này. Khoáng chì chủ yếu là galena (PbS), trong đó chì chiếm 86,6% khối lượng. Các dạng khoáng chứa chì khác như cerussite ($PbCO_3$) và anglesite ($PbSO_4$).

❖ Độc tính

Hiệu ứng hóa sinh quan trọng của chì là can thiệp vào việc tổng hợp hemoglobin dẫn đến các bệnh về máu. Khi chì trong máu vượt quá 0,3ppm có thể sẽ thiếu máu do thiếu hemoglobin. Khi chì nhiều hơn 0,5 – 0,8 ppm chức năng thận bị rối loạn và cuối cùng ảnh hưởng đến thần kinh.

Do chì và canxi giống nhau về mặt hóa học nên chì có thể đổi chỗ cho canxi nằm lại trong cơ thể, chì này có thể theo đường lan từ xương ra gây độc cho các mô mềm. Khi nồng độ chì trong nước uống là 0,042 – 1 mg/l sẽ xuất hiện triệu chứng bị ngộ độc kinh niên ở người; nồng độ 0,18 mg/l thì động vật máu nóng bị ngộ độc. Chì gây độc cho hệ thần kinh trung ương, hệ thần kinh ngoại biên, tác động lên hệ enzym có nhóm hoạt động hydro.

Người bị nhiễm độc chì sẽ bị rối loạn bộ phận tạo huyết (tủy xương). Tùy theo mức độ nhiễm độc có thể bị đau bụng, đau khớp, viêm thận, cao huyết áp, tai biến não, nhiễm độc nặng có thể gây tử vong. Đặc tính nổi bật sau khi xâm nhập vào cơ thể là chì ít bị đào thải mà tích tụ theo thời gian rồi mới gây độc.

Ngoài ra, muối chì gây rối loạn tổng hợp hemoglobin, giảm thời gian sống của hồng cầu, thay đổi hình dạng tế bào, gây xơ vữa động mạch, làm con người bị ngu đần, mất cảm giác... Chì gây ung thư thận thông qua việc làm thay đổi hình thái và chức năng của các tế bào ống thận làm giảm chức năng vận chuyển năng lượng là tiểu đường, tiểu đạm. Chì ảnh hưởng đến chức năng sinh sản, gây vô sinh, sảy thai và chết sơ sinh.

Với nồng độ chì cao hơn 80mg/l sẽ xảy ra các bệnh về não do việc gây tổn thương đến các tiểu động mạch và mao mạch não làm phù não, tăng áp suất dịch não tủy, thoái hóa các neuron thần kinh.

1.2.2.4. Cadimium [1,13]

❖ Tính chất và sự phân bố trong môi trường

Cadimium là kim loại mềm, dẻo, dễ uốn, màu trắng ánh xanh, có hóa trị II, rất dễ cắt bằng dao. Nó tương tự về nhiều phương diện như kẽm nhưng có xu hướng tạo ra các hợp chất phức tạp hơn. Trạng thái oxi hóa phổ biến nhất là +2, nhưng có thể tìm thấy các hợp chất mà nó có số oxi hóa +1.

Các quặng chứa Cadimium rất hiếm. Greenockit (CdS) là khoáng chất duy nhất của Cadimium có tầm quan trọng, gần như thường xuyên liên kết với sphalerit (ZnS). Do vậy Cadimium được sản xuất chủ yếu như là phụ phẩm từ việc khai thác, nấu chảy, tinh luyện các quặng sunfua kẽm và ở mức độ thấp hơn là từ quặng chì và đồng. Một lượng nhỏ Cadimium (khoảng 10% mức tiêu thụ)

được sản xuất từ các nguồn thứ cấp, chủ yếu từ bụi sinh ra khi chế phé thép và thép.

❖ **Độc tính**

Cadimium là một trong rất ít nguyên tố không có ích lợi gì cho cơ thể con người. Nguyên tố này và các dung dịch hợp chất của nó là những chất cực độc thậm chí chỉ với nồng độ thấp, chúng sẽ tích lũy sinh học trong cơ thể cũng như trong các hệ sinh thái. Một trong những lý do gây nên độc tính của chúng là chúng can thiệp vào các phản ứng của các enzym chứa kẽm. Kẽm là một nguyên tố quan trọng trong các hệ sinh học, nhưng cadimium mặc dù rất giống với kẽm về phương diện hóa học, nhưng không thể thay thế cho kẽm trong các vai trò sinh học đó. Cadimium cũng có thể can thiệp vào các quá trình sinh học có chứa Magie và Canxi theo cách thức tương tự.

Nhưng Cadimi cũng có trong không khí của một số xí nghiệp (ví dụ như nhà máy sản xuất pin). Sự tiếp xúc nghề nghiệp với chất này đặc biệt nguy hiểm khi nó ở dạng khói. Ở đây cũng cần chú ý rằng những người nghiện thuốc lá hít nhiều Cadimi (1 điếu thuốc lá chứa 1,5-2 μ g Cd) và người nghiện thuốc lá hít vào 10% lượng này. Hút một gói thuốc lá một ngày sẽ làm tăng gấp đôi lượng Cadimi đi vào cơ thể.

Cadimi tích tụ vào cơ thể con người và tồn tại rất lâu. Nó thường nằm ở gan và thận. Một sự tiếp xúc lâu dài với nồng độ nhỏ của kim loại này có khả năng dẫn đến chứng khí thũng, các bệnh phổi và các rối loạn về thận.

Năm 1946 một hội chứng có đặc điểm là biến dạng xương, đau cơ, dễ gãy xương và rối loạn thận được chuẩn đoán ở những phụ nữ lớn tuổi, sinh đẻ nhiều, đã thu hút sự chú ý của giới y học vùng Funchu thuộc quận Toyoma Nhật Bản. Họ gọi tên bệnh này là Itai- Itai (hay bệnh đau đốn). Hội chứng này đã làm hàng trăm người chết. Những nghiên cứu đã phát hiện ra rằng các bệnh nhân hấp thụ một lượng Cadimi khoảng 600 μ g mỗi ngày do ăn gạo bị nhiễm độc bởi nước sông Jintsu, con sông bị ô nhiễm bởi quặng và xỉ từ một nhà máy chế biến Cadimi. Những người bị bệnh anbumin niệu và protein niệu là do tiếp xúc với Cadimi không dưới 20 năm. Sự theo dõi những người làm việc trong các ngành nghề phải tiếp xúc với Cadimi khẳng định là họ bị các loại bệnh mạn tính này. Đối với nam giới thì Cadimi là chất gây độc cho thận và tác động của nó có tính tích lũy và âm thầm. Hơn nữa độc tính của Cadimi gây rối loạn chuyển hoá

canxi, tác động đến xương và các khớp, gây đau khớp, đau xương thậm chí gây bệnh loãng xương. Hàm lượng Cadimi cao trong nước uống còn gây ra chứng tăng huyết áp ở chuột thí nghiệm. Cadimi cũng chính là tác nhân gây ung thư và gây quái thai ở loài gặm nhấm này. Năm 1965 Cadimi cũng bị nghi ngờ là đã gây ra bệnh ung thư tuyến tiền liệt ở những công nhân làm việc trong một nhà máy pin ở Anh.

Khi làm việc với cadimium phải sử dụng túi chống khói trong các phòng thí nghiệm để bảo vệ, chống lại các khói nguy hiểm. Khi sử dụng các que hàn bạc có chứa cadimium cần phải rất cẩn thận. Các vấn đề ngộ độc nghiêm trọng có thể phát sinh ra phơi nhiễm lâu dài cadimium từ các bề mặt mạ điện bằng cadimium.

1.2.2.5. Sắt [1,3,13]

❖ Tính chất và sự phân bố trong môi trường

Sắt là kim loại phổ biến thứ 10 trong vũ trụ, chiếm khoảng 5% khối lượng vỏ Trái Đất. Phần lớn sắt được tìm thấy trong các dạng ôxít sắt khác nhau, chẳng hạn như khoáng chất hematit, manhetit, taconit. Khoảng 5% các thiên thạch chứa hỗn hợp sắt-niken. Mặc dù hiếm, chúng là các dạng chính của sắt kim loại tự nhiên trên bề mặt Trái Đất.

Sắt là kim loại được tách ra từ các mỏ quặng sắt và rất khó tìm thấy nó ở dạng tự do. Để thu được sắt tự do, các tạp chất phải được loại bỏ bằng phương pháp khử hóa học.

❖ Độc tính

Sắt có vai trò rất cần thiết đối với mọi cơ thể sống, ngoại trừ một số vi khuẩn. Nó chủ yếu liên kết ổn định bên trong các protein kim loại (vì ở dạng tự do nó sinh ra các gốc tự do rất độc với các tế bào). Nói rằng sắt tự do không có nghĩa là nó tự do di chuyển như các chất lỏng trong cơ thể. Sắt liên kết chặt chẽ với mọi phân tử sinh học vì thế nó sẽ gắn với các màng tế bào, axit nucleic, protein v.v.

Việc hấp thụ quá nhiều sắt sẽ gây ngộ độc vì sắt (II) dư thừa sẽ phản ứng với các peroxit trong cơ thể để sản xuất ra các gốc tự do. Một lượng gây chết người của sắt đối với trẻ 2 tuổi là ba gam sắt. Một gam có thể sinh ra sự ngộ độc

nguy hiểm. Danh mục của DRI về mức chấp nhận cao nhất về sắt đối với người lớn là 45 mg/ngày. Đối với trẻ em dưới 14 tuổi mức cao nhất là 40 mg/ngày.

Nếu sắt quá nhiều trong cơ thể thì một loạt các hội chứng rối loạn quá tải sắt có thể phát sinh, chẳng hạn như hemochromatosis. Vì lý do này, mọi người không nên sử dụng các loại hình sắt bổ sung trừ trường hợp thiếu sắt và phải có chỉ định của bác sĩ chuyên khoa.

1.2.2.6. Mangan [1]

❖ Tính chất và sự phân bố trong môi trường

Mangan, là nguyên tố hóa học trong bảng tuần hoàn có ký hiệu Mn và số nguyên tử 25. Nó được tìm thấy ở dạng tự do trong tự nhiên (đôi khi kết hợp với sắt) và trong một số loại khoáng vật. Ở dạng nguyên tố tự do, mangan là kim loại quan trọng trong các hợp kim công nghiệp, đặc biệt là thép không gỉ.

Mangan là kim loại màu trắng xám, giống sắt. Nó là kim loại cứng và rất giòn, khó nóng chảy, nhưng lại bị ôxi hóa dễ dàng. Mangan kim loại chỉ có từ tính sau khi đã qua xử lý đặc biệt. Kim loại mangan và các ion phổ biến của nó có tính chất thuận từ.

Mangan photphat được dùng để xử lý gỉ và chống ăn mòn trên thép. Tùy theo trạng thái ôxy hóa của nó, các ion mangan có nhiều màu khác nhau và được dùng làm thuốc nhuộm trong công nghiệp. Các permanganat của các kim loại kiềm và kiềm thổ là các chất ôxy hóa mạnh. Mangan đioxit được dùng làm vật liệu catốt trong pin khô kiềm và tiêu chuẩn.

Mangan chiếm khoảng 1000 ppm (0,1%) trong vỏ Trái Đất, đứng hàng thứ 12 về mức độ phổ biến của các nguyên tố ở đây. Đất chứa 7–9000ppm mangan với hàm lượng trung bình 440 ppm. Nước biển chỉ chứa 10ppm mangan và trong khí quyển là 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Mangan có mặt chủ yếu trong pyrolusit (MnO_2), braunit, $(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6)(\text{SiO}_{12})$, psilomelan $(\text{Ba},\text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ và rhodochrosit (MnCO_3).

Quặng mangan quan trọng nhất là pyrolusit (MnO_2). Các quặng quan trọng khác thường có sự phân bố liên quan đến các quặng sắt. Các nguồn trên đất liền lớn nhưng phân bố không đồng đều. Khoảng 80% nguồn tài nguyên mangan đã được biết trên thế giới được tìm thấy ở Nam Phi, các mỏ mangan khác ở Ukraina, Úc, Ấn Độ, Trung Quốc, Gabon và Brasil. Năm 1978, người ta đã tính

có 500 tỉ tấn mangan dạng thặng ở đáy biển, những nỗ lực tìm phương pháp có hiệu quả kinh tế để thu hồi mangan dạng thặng này đã bị bỏ lửng trong thập niên 1970.

❖ **Độc tính**

Các ion mangan(II) có chức năng làm cofactor trong một số enzyme ở sinh vật bậc cao, có vai trò quan trọng trong sự giải độc của các gốc peoxid tự do. Nguyên tố này cần thiết ở dạng vết trong các sinh vật sống. Khi hít phải với lượng lớn hơn, mangan có thể gây hội chứng nhiễm độc ở động vật, gây tổn thương thần kinh mà đôi khi không thể phục hồi được

Mangan quá cao cản trở sự hấp thụ sắt ở chế độ ăn uống. Khi lượng mangan dư thừa kéo dài có thể dẫn đến thiếu máu, thiếu sắt. Mangan quá tải thường là do ô nhiễm công nghiệp. Người lao động trong công nghiệp chế biến mangan có nguy cơ nhiễm độc cao nhất. Nước giàu mangan có thể làm tăng sự phát triển của vi khuẩn trong nước.

1.3. Một số phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng

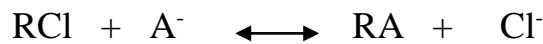
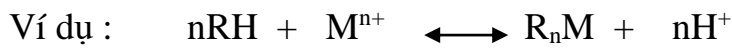
1.3.1. Phương pháp kết tủa [12]

Phương pháp kết tủa dựa trên phản ứng hóa học giữa chất đưa vào nước thải với kim loại cần tách, ở pH thích hợp sẽ tạo thành hợp chất kết tủa và được tách ra khỏi nước thải bằng phương pháp lắng.

Phương pháp thường được dùng là kết tủa kim loại dưới dạng hydroxit bằng cách trung hòa các chất thải axit. Độ pH kết tủa cực đại của tất cả các kim loại không trùng nhau, ta tìm một vùng pH tối ưu, giá trị từ 7-10,5 tùy theo giá trị cực tiểu cần tìm để loại bỏ kim loại mà không gây độc hại.

1.3.2. Phương pháp trao đổi ion [3,12]

Nguyên tắc của phương pháp trao đổi ion: dùng ionit là nhựa hữu cơ tổng hợp, các chất cao phân tử có gốc hydrocacbon và các nhóm chức trao đổi ion. Quá trình trao đổi ion được tiến hành trong cột Cationit và Anionit. Các vật liệu nhựa này có thể thay thế được mà không làm thay đổi tính chất vật lý của các chất trong dung dịch và cũng không làm biến mất hoặc hòa tan. Các ion dương hay âm cố định trên các gốc này đẩy ion cùng dấu có trong dung dịch. Đối với xử lý kim loại hòa tan trong nước thường dùng cơ chế phản ứng thuận nghịch:



Phương pháp trao đổi ion có ưu điểm là tiến hành ở qui mô lớn và với nhiều kim loại khác nhau. Tuy nhiên phương pháp này tốn nhiều thời gian, tiến hành phức tạp do phải hoàn nguyên vật liệu trao đổi, hiệu quả cũng không cao.

1.3.3. Phương pháp điện hóa [12]

Tách kim loại bằng cách nhúng các điện cực trong nước thải có chứa kim loại nặng cho dòng điện một chiều chạy qua. Phương pháp này cho phép tách các ion kim loại ra khỏi nước mà không bổ sung thêm hóa chất nhưng lại thích hợp với nước thải có nồng độ kim loại cao (trên 1g/l) chi phí điện năng là khá lớn.

1.3.4. Phương pháp oxy hóa khử [3,12]

Đây là phương pháp thông dụng để xử lý nước thải có chứa kim loại nặng khi mà phương pháp vi sinh không thể xử lý được. Nguyên tắc của phương pháp là dựa trên sự chuyển từ dạng này sang dạng khác bằng sự có thêm electron (khử) và mất electron (oxy hóa) một cặp được tạo bởi sự cho nhận electron được gọi là hệ thống oxy hóa – khử.

1.3.5. Phương pháp sinh học [12]

Một vài loài thực vật, vi sinh vật trong nước sử dụng kim loại như chất vi lượng trong quá trình phát triển sinh khối như bèo tây, bèo tở ong, tảo... Với phương pháp này, nước thải có nồng độ kim loại nặng nhỏ hơn 60mg/l và bổ sung đủ chất dinh dưỡng (nitơ, photpho), các nguyên tố vi lượng cần thiết khác cho sự phát triển của các loài thực vật như rong tảo. Phương pháp này cần diện tích lớn và nếu nước thải có lẫn nhiều kim loại thì hiệu quả xử lý kém.

1.3.6. Phương pháp hấp phụ [3,12]

1.3.6.1. Hiện tượng hấp phụ

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.
- Chất tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ.
- Vật liệu phân tán chất hấp phụ gọi là chất mang.

Hiện tượng hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất lực tương tác mà người ta phân biệt hai loại hấp phụ là hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

❖ *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 Waals. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng. Các lực này là những lực yếu nên liên kết hình thành không bền, dễ bị phá vỡ, vì vậy hấp phụ vật lý có tính thuận nghịch cao.

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.

Cấu trúc điện tử của các phân tử chất tham gia hấp phụ vật lý ít bị thay đổi. Hấp phụ vật lý không đòi hỏi hoạt hóa phân tử do đó xảy ra nhanh.

❖ *Hấp phụ hóa học*

Hấp phụ hóa học xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết hóa học thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí,...). Nhiệt hấp phụ hóa học lớn, có thể đạt tới giá trị hàng trăm kJ/mol do đó liên kết tạo thành bền khó bị phá vỡ. Vì vậy hấp phụ hóa học thường không thuận nghịch và không thể vượt quá một đơn lớp phân tử.

Trong hấp phụ hóa học, cấu trúc điện tử của các phân tử chất tham gia quá trình hấp phụ có sự biến đổi sâu sắc dẫn đến sự hình thành liên kết hóa học. Sự hấp phụ hóa học còn đòi hỏi sự hoạt hóa phân tử do đó xảy ra chậm.

Trong thực tế phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học chỉ là tương đối vì ranh giới giữa chúng không rõ rệt.

Ngoài ra còn phân theo quá trình hấp phụ, người ta phân biệt giữa hai kiểu hấp phụ: hấp phụ trong điều kiện tĩnh và hấp phụ trong điều kiện động.

- Hấp phụ trong điều kiện tĩnh: không có sự dịch chuyển của phân tử chất lỏng (chứa chất hấp phụ) so với phân tử chất hấp phụ. Biện pháp thực hiện là cho chất hấp phụ vào nước và khuấy trộn trong một khoảng thời gian đủ để đạt trạng thái cân bằng. Tiếp theo, cho lọc hoặc lắng để giữ lại chất hấp phụ.

- Hấp phụ trong điều kiện động: là có sự chuyển động tương đối của phân tử chất lỏng so với phân tử chất hấp phụ. Biện pháp thực hiện là cho chất lỏng (chứa chất bị hấp phụ) chảy qua lớp vật liệu hấp phụ.

Ngược với quá trình hấp phụ là quá trình giải hấp phụ. Đó là quá trình đi ra của chất bị hấp phụ khỏi lớp bề mặt chất hấp phụ. Quá trình này dựa trên nguyên tắc sử dụng các yếu tố bất lợi đối với quá trình hấp phụ. Đây là phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ nên nó mang đặc trưng hiệu quả kinh tế.

Một số phương pháp tái sinh vật liệu hấp phụ:

- Phương pháp hóa lý: có thể thực hiện tại chỗ ngay, trên cột hấp phụ nên tiết kiệm thời gian, công tháo gỡ, vận chuyển, không làm vỡ vụn chất hấp phụ và có thể thu hồi chất hấp phụ ở trạng thái nguyên vẹn

- Phương pháp hóa lý có thể thực hiện theo cách chiết với dung môi, sử dụng phương pháp oxy hóa – khử, áp đặt các điều kiện làm dịch chuyển cân bằng không có lợi cho quá trình hấp phụ.

- Phương pháp nhiệt: sử dụng cho các trường hợp chất bị hấp phụ bay hơi, hoặc sản phẩm phân hủy nhiệt của chúng có khả năng bay hơi.

- Phương pháp vi sinh: là phương pháp tái tạo khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ nhờ sinh vật.

1.3.6.2. Hấp phụ trong môi trường nước

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 hoặc kỵ nước của chất hấp phụ, mức độ kỵ 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 thay đổi bản chất chất bị hấp phụ (các chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay trung tính phân li khác nhau ở các giá trị pH khác nhau) mà còn làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ.

Trong môi trường nước, các chất hữu cơ có độ tan khác nhau. Khả năng hấp phụ trên vật liệu hấp phụ đối với các chất hữu cơ có độ tan cao sẽ yếu hơn với các chất hữu cơ có độ tan thấp hơn. Như vậy từ độ tan của chất hữu cơ trong nước có thể dự đoán khả năng hấp phụ chúng trên vật liệu hấp phụ.

Phần lớn các chất hữu cơ tồn tại trong nước dạng phân tử trung hòa, ít bị phân cực. Do đó quá trình hấp phụ trên vật liệu hấp phụ đối với chất hữu cơ chủ yếu theo cơ chế hấp phụ vật lý. Khả năng hấp phụ các chất hữu cơ trên vật liệu hấp phụ phụ thuộc vào: pH của dung dịch, lượng chất hấp phụ, nồng độ chất bị hấp phụ...

1.3.6.3. Động học hấp phụ

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ, vì vậy quá trình động học hấp phụ xảy ra một loạt các giai đoạn kế tiếp nhau:

- Các chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt chất hấp phụ - Giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.
- Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản – Giai đoạn khuếch tán màng.
- Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ
- Giai đoạn khuếch tán vào trong mao quản.
- Các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ - Giai đoạn hấp phụ thực sự.

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định hay khống chế chủ yếu toàn bộ quá trình hấp phụ.

1.3.6.4. Cân bằng hấp phụ - Các phương trình đẳng nhiệt 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 tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược trở lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp thì quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

Dung lượng hấp phụ cân bằng: là khối lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ ở trạng thái cân bằng ở điều kiện xác định về nồng độ và nhiệt độ.

Tải trọng hấp phụ bão hòa: là tải trọng nằm ở trạng thái cân bằng dưới các điều kiện của hỗn hợp khí, hơi bão hòa.

$$q = \frac{C_i - C_f}{m} \cdot V$$

Trong đó: - V: thể tích dung dịch (l).

- m: khối lượng chất hấp phụ (g).

- C_i : nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l).

- C_f : nồng độ dung dịch khi đạt trạng thái cân bằng hấp phụ (mg/l).

❖ Các mô hình cơ bản của quá trình hấp phụ

✓ Mô hình động học hấp phụ

Sự tích tụ chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn gồm 2 quá trình: khuếch tán các phân tử chất bị hấp phụ từ pha mang đến bề mặt vật rắn và khuếch tán vào trong lỗ xốp. Như vậy lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt vật rắn sẽ phụ thuộc vào hai quá trình khuếch tán. Tải trọng hấp phụ sẽ thay đổi theo thời gian đến khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng.

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

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

Khi tốc độ hấp phụ phụ thuộc bậc nhất vào sự biến thiên nồng độ theo thời gian thì

$$r = \frac{dx}{dy} = \beta \cdot (C_i - C_f) = k \cdot (q_{\max} - q)$$

Trong đó: - β : hệ số chuyển khối.

- C_i : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm ban đầu.

- C_f : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t.

- k: hằng số tốc độ hấp phụ.

- q: tải trọng hấp phụ tại thời điểm t.

- q_{\max} : tải trọng hấp phụ cực đại.

✓ Các mô hình hấp phụ đẳng nhiệt

Đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường mô tả sự phụ thuộc giữa tải trọng hấp phụ tại một thời điểm vào nồng độ cân bằng của chất hấp phụ trong dung dịch hay áp suất riêng phần trong pha khí. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể xây dựng tại một nhiệt độ nào đó bằng cách cho một lượng xác định chất hấp phụ vào một lượng cho trước dung dịch có nồng độ đã biết của chất bị hấp phụ. Sau một thời gian, xác định nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch.

Lượng chất bị hấp phụ được tính theo công thức:

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

Trong đó: - m: khối lượng chất bị hấp phụ.

- C_i : nồng độ dung dịch ban đầu (mg/l).

- C_f : nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/l).

- V: thể tích dung dịch (ml).

a. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Mô tả quá trình hấp phụ một lớp đơn phân tử trên bề mặt vật rắn. Phương trình Langmuir được thiết lập trên các giả thiết sau:

- Các phân tử chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt chất hấp phụ.

- Sự hấp phụ là chọn lọc.

- Các phân tử chất hấp phụ là độc lập, không tương tác qua lại với nhau.

- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về mặt năng lượng tức là sự hấp phụ xảy ra trên bất kỳ chỗ nào thì nhiệt độ hấp phụ cũng là một giá trị không thay đổi trên bề mặt chất hấp phụ, không có các trung tâm hoạt động.

- Giữa các phân tử, trên lớp bề mặt và bên trong lớp thể tích có cân bằng động học tức là ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

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

Trong đó: - C_f : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha mang tại thời điểm t .

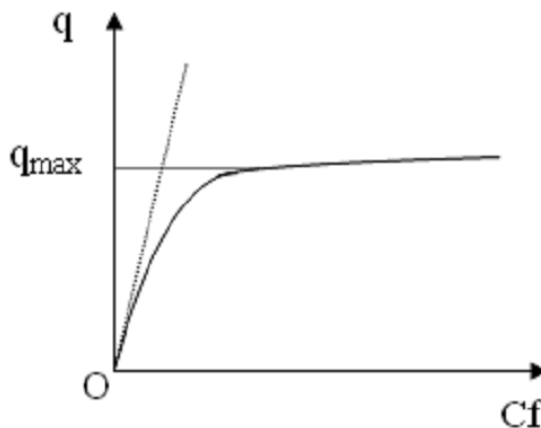
- q : tải trọng hấp phụ tại thời điểm t .

- q_{\max} : tải trọng hấp phụ cực đại.

- b : hằng số chỉ ra ái lực của vị trí liên kết trên bề mặt chất hấp phụ (mg/l).

- Khi $b \cdot C_f \ll 1$ thì $q = q_{\max} \cdot b \cdot C_f$ thì mô tả vùng hấp phụ tuyến tính.
- Khi $b \cdot C_f \gg 1$ thì $q = q_{\max}$ thì mô tả vùng bão hòa hấp phụ.

Khi nồng độ chất hấp phụ nằm giữa hai giới hạn trên thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đường cong.



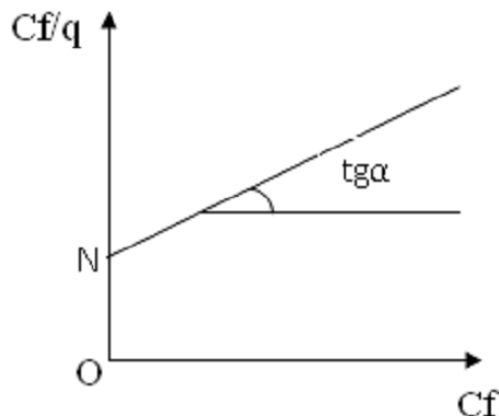
Hình 1.3. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Để xác định các hằng số trong phương trình hấp phụ đẳng nhiệt có thể sử dụng phương pháp đồ thị bằng cách đưa phương trình trên về phương trình đường thẳng.

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

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc C_f/q vào C_f sẽ xác định được các hằng số trong phương trình: b, q_{\max}

Khi đó: $ON = \frac{1}{q_{max}}$ và $tg\alpha = \frac{1}{q_{max}}$



Hình 1.4. Sự phụ thuộc C_f/q vào C_f

b. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Đây là phương trình thực nghiệm có thể sử dụng mô tả nhiều hệ hấp phụ hóa học hay vật lý. Phương trình này được biểu diễn bằng một hàm mũ:

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

Trong đó: - k: hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ, diện tích bề mặt và các yếu tố khác.

- n: hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và luôn lớn hơn 1

Phương trình Freundlich khá sát thực số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

Để xác định các hằng số đưa phương trình về dạng đường thẳng dạng:

$$\lg q = \lg k + \frac{1}{n} \cdot \lg C_f$$

1.3.6.5. Một số yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ [4,9]

a. Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là khi chất tan bị hấp phụ càng mạnh thì dung môi bị hấp phụ càng yếu. Dung môi có sức căng bề mặt càng lớn thì chất tan càng dễ bị hấp phụ. Chất tan trong dung môi nước bị hấp phụ tốt hơn so với dung môi hữu cơ.

b. Ảnh hưởng của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ

Thông thường các chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực và các chất không phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt không phân cực. Ngoài ra độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ xốp thì sự hấp phụ từ dung dịch thường tăng lên. Nhưng đến một giới hạn nào đó, khi kích thước mao quản quá nhỏ sẽ cản trở sự đi vào của chất bị hấp phụ.

c. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi nhiệt độ tăng, sự hấp phụ trong dung dịch giảm. Tuy nhiên đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng sẽ làm cho nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên, do vậy khả năng hấp phụ sẽ tăng lên.

d. Ảnh hưởng của pH môi trường

pH ảnh hưởng nhiều đến tính chất bề mặt của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong dung dịch nên cũng ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ.

Ngoài ra còn có các yếu tố khác như: nồng độ của chất tan trong dung dịch, áp suất đối với chất khí, quá trình hấp phụ cạnh tranh đối với chất bị hấp phụ.

1.3.6.6. Ứng dụng của phương pháp hấp phụ trong việc xử lý nước thải.

Hiện nay, phương pháp hấp phụ đang được sử dụng rộng rãi trong việc xử lý nước thải vì nó cho phép tách bỏ đồng thời nhiều chất bẩn (bao gồm các chất vô cơ và các chất hữu cơ) từ một nguồn nước đang bị ô nhiễm và tách loại tốt ngay khi chúng ở nồng độ thấp. Bên cạnh đó giá thành xử lý thấp cũng là một ưu thế của phương pháp này so với các phương pháp khác.

1.4. Một số phương pháp định lượng kim loại

1.4.1. Phương pháp thể tích [2,11]

Phân tích thể tích là phương pháp phân tích định lượng dựa trên sự đo thể tích của dung dịch thuốc thử đã biết chính xác nồng độ (dung dịch chuẩn) cần dùng để phản ứng hết với chất cần xác định có trong dung dịch cần phân tích. Dựa vào thể tích và nồng độ của dung dịch chuẩn đã dùng để tính ra hàm lượng chất cần xác định có trong dung dịch phân tích.

Dựa theo bản chất của phản ứng chuẩn độ, phương pháp phân tích thể tích được chia làm các loại sau:

- Phương pháp chuẩn độ axit-bazơ (phương pháp trung hòa).
- Phương pháp chuẩn độ kết tủa.
- Phương pháp chuẩn độ tạo phức.
- Phương pháp chuẩn độ oxi hóa khử.

1.4.2. Phương pháp trắc quang [2,7,8]

1.4.2.1. Nguyên tắc

Trắc quang là phương pháp phân tích được sử dụng phổ biến nhất trong các phương pháp hóa lý. Nguyên tắc chung của phương pháp phân tích trắc quang là muốn xác định một cấu tử X nào đó, ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp thụ ánh sáng rồi đo sự hấp thụ ánh sáng của nó và suy ra hàm lượng chất cần xác định X.

Cơ sở của phương pháp là định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer Lambert Beer. Biểu thức của định luật:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C$$

Trong đó: - I_0 , I lần lượt là cường độ của ánh sáng đi vào và ra khỏi dung dịch.

- L là bề dày của dung dịch ánh sáng đi qua.
- C là nồng độ của chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- ε là hệ số hấp thụ quang phân tử, phụ thuộc vào bản chất của chất hấp thụ ánh sáng và bước sóng của ánh sáng tới ($\varepsilon = f(\lambda)$).

Như vậy, độ hấp thụ quang A là một hàm của các đại lượng: bước sóng, bề dày dung dịch và nồng độ chất hấp thụ ánh sáng.

$$A = f(\lambda, L, C)$$

Do đó, nếu A tại một bước sóng λ nhất định với cuvet có bề dày L xác định thì đường biểu diễn $A = f(C)$ phải có dạng $y = a.x$ là một đường thẳng. Tuy nhiên, do những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch (bước sóng ánh sáng tới, sự pha loãng dung dịch, nồng độ H^+ , sự có mặt của các ion lạ) nên đồ thị trên không có dạng đường thẳng với mọi giá trị của nồng độ. Và biểu thức trên có dạng:

$$A_\lambda = k \cdot \varepsilon \cdot L \cdot (C_x)^b$$

Trong đó: - C_x : nồng độ chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch.
- k : hằng số thực nghiệm.
- b : hằng số có giá trị $0 < b \leq 1$. Nó là một hệ số gắn liền với nồng độ C_x . Khi C_x nhỏ thì $b = 1$, khi C_x lớn thì $b < 1$

Đối với một chất phân tích trong một dung môi xác định và trong một cuvet có bề dày xác định thì $\epsilon = \text{const}$ và $L = \text{const}$. Đặt $K = k \cdot \epsilon \cdot L$ ta có:

$$A_\lambda = K \cdot (C_x)^b \quad (*)$$

Phương trình (*) là cơ sở để định lượng các chất theo phép đo phổ hấp thụ quang phân tử UV-Vis (phương pháp trắc quang). Trong phân tích người ta chỉ sử dụng vùng nồng độ tuyến tính giữa A và C , vùng tuyến tính này rộng hay hẹp phụ thuộc vào bản chất hấp thụ quang của mỗi chất và các điều kiện thực nghiệm.

1.4.2.2. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang

Có nhiều phương pháp khác nhau để định lượng một chất bằng phương pháp trắc quang. Từ các phương pháp đơn giản không cần máy móc như: phương pháp dãy chuẩn nhìn màu, phương pháp chuẩn độ so sánh màu, phương pháp cân bằng màu bằng mắt... Các phương pháp này đơn giản, không cần máy móc đo phổ nhưng chỉ xác định được nồng độ gần đúng của chất cần định lượng, nó thích hợp cho việc kiểm tra ngưỡng cho phép của các chất nào đó xem có đạt hay không. Các phương pháp phải sử dụng máy quang phổ như: phương pháp đường chuẩn, phương pháp dãy tiêu chuẩn, phương pháp chuẩn độ trắc quang, phương pháp cân bằng, phương pháp thêm, phương pháp vi sai... Tùy theo từng điều kiện và đối tượng phân tích cụ thể mà ta chọn phương pháp thích hợp. trong đề tài này em sử dụng phương pháp đường chuẩn để định lượng các cation kim loại.

Phương pháp đường chuẩn: từ phương trình cơ sở $A = K \cdot (C_x)^b$ về nguyên tắc, để xây dựng một đường chuẩn phục vụ cho việc định lượng một chất trước hết phải pha chế một dãy dung dịch chuẩn có nồng độ chất hấp thụ ánh sáng nằm trong vùng nồng độ tuyến tính ($b=1$). Tiến hành đo độ hấp thụ quang A của dãy dung dịch chuẩn đó. Từ các giá trị độ hấp thụ quang A đo được, ta dựng đồ thị $A = f(C)$, đồ thị $A = f(C)$ gọi là đường chuẩn.

Sau khi có đường chuẩn, pha chế các dung dịch cần xác định trong điều kiện giống như khi xây dựng đường chuẩn. Đo độ hấp thụ quang A của chúng với điều kiện đo như khi xây dựng đường chuẩn (cùng dung dịch so sánh, cùng cuvet, cùng bước sóng) được các giá trị A_x . Áp các giá trị A_x đo được vào đường chuẩn sẽ tìm được các giá trị nồng độ C_x tương ứng.

Đường chuẩn này có thể dùng trong một thời gian, hàng ngày trước khi dùng cần hiệu chỉnh lại cho đúng với điều kiện thí nghiệm của ngày hôm đó.

Phương pháp này ưu điểm là xác định được hàng loạt mẫu nên nhanh, kinh tế và kết quả chính xác.

1.5. Tổng quan về than hoạt tính [5]

1.5.1. Thành phần và ý nghĩa của than hoạt tính

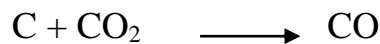
Than hoạt tính là một chất có thành phần chủ yếu là nguyên tố carbon ở dạng vô định hình (bột), một phần có dạng tinh thể grafit đã được xử lý để có cấu trúc xốp, vì vậy nó có diện tích bề mặt rất lớn, chính vì lí do đó mà nó là chất lý tưởng được ứng dụng trong lọc hút nhiều loại hóa chất. Than hoạt tính là sản phẩm được đốt trong lò đốt đặc biệt ở nhiệt độ cao trong môi trường yếm khí sau đó hoạt hóa theo công nghệ riêng của từng doanh nghiệp, được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành khác nhau như lọc nước, xử lý khí thải, sử dụng trong công nghệ làm sạch, xử lý khí,... Than hoạt tính có nhiều dạng hình thù khác nhau: thanh, ống, hạt, bột... Từ các nguyên liệu khác nhau: gỗ, vỏ trấu, than bùn, đá, gạo dứa, ... tùy vào mục đích sử dụng. Than hoạt tính được tự nâng cấp (tự rửa tro hoặc các hóa chất tráng mặt) để giữ lại những đặc tính lọc hút để có thể hấp phụ các thành phần đặc biệt như kim loại nặng.

Ý nghĩa của than hoạt tính còn được tăng lên khi nó không độc (kể cả đã ăn phải nó), giá thành sản xuất lại rẻ (do sử dụng các nguyên liệu từ tự nhiên). Trong xử lý nước, than hoạt tính lọc nước loại bỏ chất bẩn vi lượng, diệt khuẩn, khử mùi... Than hoạt tính áp dụng trong kỹ thuật sử dụng lọc khí (trong đầu lọc thuốc lá, miếng hoạt tính trong khẩu trang), khử mùi trong tủ lạnh, máy điều hòa... Than hoạt tính trong công nghiệp hóa học là chất xúc tác và chất tải các chất xúc tác khác... Áp dụng trong y tế, than hoạt tính để tẩy trùng và các độc tố sau khi bị ngộ độc thức ăn... Nếu các chất được lọc là kim loại nặng thì việc thu hồi lại từ tro đốt cũng dễ.

1.5.2. Phương pháp chế tạo than hoạt tính[4]

Quá trình sản xuất than hoạt tính gồm hai giai đoạn chính: than hóa và hoạt hóa. Quá trình than hóa chủ yếu được chế tạo bằng phương pháp nhiệt phân ở nhiệt độ 850 – 950°C trong điều kiện yếm khí, để tăng cường khả năng hấp phụ của than người ta có thể hoạt hóa than bằng hơi nước, khí CO₂, kẽm clorua hoặc axit H₂SO₄ đặc...

Trong quá trình đó xảy ra các phản ứng, ví dụ khi dùng CO₂



Khi dùng hơi nước $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$

Các phản ứng trên (đốt cháy một phần than đá) đã tạo nên độ xốp với bề mặt chứa các nhóm chức hoạt động và rất lớn, từ 600 – 1700m²/g.

Như vậy quy trình chung để sản xuất than hoạt tính: từ nguyên liệu ban đầu, qua quá trình hoạt hóa để làm tăng hoạt tính hấp phụ của than. Còn từng bước xử lý với các điều kiện nhiệt độ, áp suất, xúc tác... cụ thể như thế nào để tạo ra sản phẩm than hoạt tính phù hợp với mục đích sử dụng và kinh doanh là bí mật công nghệ của từng nhà sản xuất.

1.5.3. Ứng dụng của than hoạt tính [15]

Trong lĩnh vực y tế (Carbo medicinalis – than dược): để tẩy trùng và các độc tố sau khi bị ngộ độc thức ăn...

Trong ngành công nghiệp hóa học: làm chất xúc tác và chất tải cho các chất xúc tác khác...

Trong kỹ thuật thiết bị: than hoạt tính là một thành phần lọc khí (trong đầu lọc thuốc lá, miếng hoạt tính trong khẩu trang) tẩm khử mùi trong tủ lạnh và máy điều hòa nhiệt độ.

Trong việc xử lý nước (hoặc lọc nước trong gia đình) để tẩy các chất bẩn vi lượng...

Các ngành chế biến thực phẩm, công nghiệp hóa dầu, sản xuất dược phẩm, khai khoáng, nông nghiệp, hàng không vũ trụ, quân sự ...đều cần sử dụng một lượng rất lớn.

1.6. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ

1.6.1. Một số hướng nghiên cứu sử dụng phụ phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ

❖ Vỏ đậu tương: Có khả năng hấp phụ tốt đối với nhiều kim loại nặng như đồng, kẽm và cả các hợp chất hữu cơ. Trong sự so sánh với một số vật liệu tự nhiên khác (bã mía), vỏ đậu thể hiện tiềm năng hấp phụ cao hơn hẳn đặc biệt với các ion kim loại nặng. Vỏ đậu sau khi được xử lý với NaOH và lưới hóa bằng axit citric, một gam vật liệu có thể tách loại tới 1,7 mmol đồng (ứng với 108mg/g).

❖ Vỏ lạc: Được sử dụng để chế tạo than hoạt tính với khả năng tách loại ion Cd (II) rất cao. Chỉ cần hàm lượng than hoạt tính là 0,7g/l có thể hấp phụ dung dịch chứa Cd(II) nồng độ 20mg/l.

❖ Bã chè, bã café: Nghiên cứu sự tách loại Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} bằng bã chè, bã café thì Orhan và Buyukgungor chỉ ra rằng khả năng hấp phụ đối với Al^{3+} là rất tốt. Khi tiến hành thí nghiệm gián đoạn: sử dụng 0,3g vật liệu khuấy với 100ml nước thải chứa 3 ion kim loại trên thì Al^{3+} bị tách loại tới 98% bởi bã chè và 96% bởi bã café.

❖ Bã mía: Các thành phần chính của bã mía là những hydratcacbon gồm: licnoxenlulozo 40%; hemixenlulozo 25%; licni 23% và hàm lượng tro, sap, proein... khoảng 4%. Bã mía cũng được nghiên cứu làm vật liệu xử lý nước thải. bã mía có khả năng hấp phụ nhiều ion kim loại nặng như Cr(VI), Ni^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

❖ Rơm: Rơm khô được đánh giá như phương tiện lọc chất bẩn từ dung dịch nước và được ví như than hoạt tính trong việc loại bỏ các kim loại nặng. Bên cạnh khả năng tách loại kim loại nặng, rơm còn thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với dầu.

1.6.2. Giới thiệu về vỏ trấu [4,14]

Việt Nam là nước có nền nông nghiệp to lớn và lâu đời, đặc biệt là cây lúa nước. Cây lúa gắn liền với đời sống người dân, hạt lúa là sản phẩm chính cung cấp lương thực, các phần còn lại sau khi thu hoạch lúa cũng được người dân tận dụng trở thành những vật liệu có ích trong đời sống hàng ngày.

Nguyên liệu vỏ trấu có ưu điểm nổi bật khi làm chất đốt: vỏ trấu sau khi xay xát luôn ở dạng khô, hình dáng nhỏ và rời, tơi xốp, nhẹ, vận chuyển dễ dàng, tồn trữ đơn giản, chi phí đầu tư ít.

Thành phần vỏ trấu là chất xơ cao phân tử, trong vỏ trấu có chứa khoảng 75% chất hữu cơ dễ bay hơi sẽ cháy trong quá trình đốt và 25% còn lại chuyển thành tro. Hàm lượng phần trăm các thành phần hóa học chính của vỏ trấu được được chỉ ra trong bảng 1.5.

Bảng 1.5: Thành phần hóa học của vỏ trấu

Thành phần	% khối lượng
Xenlulozo	35-40
Lignin	25-30
Hemi-xenlulozo	15-20
Chất hóa học khác (tro, sáp, protein...)	10

Trấu là nguồn nguyên liệu rất dồi dào và lại rẻ tiền: sản lượng lúa hàng năm cả nước đạt khoảng 37 triệu tấn, trong đó lúa đông xuân 17,7 triệu tấn, lúa hè 10,6 triệu tấn, lúa mùa 8,7 triệu tấn. Sản lượng vỏ trấu thu được sau khi xay xát tương đương 7,4 triệu tấn.

Với sản lượng như vậy, việc sử dụng vỏ trấu để chế tạo vật liệu hấp phụ vừa có ý nghĩa về mặt khoa học, vừa góp phần tận dụng nguồn phụ phẩm nông nghiệp dồi dào này.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Dụng cụ

- Máy lắc June HY-4
- Cân phân tích Adxenture
- Máy đo quang Hach DR/2010
- Tủ sấy
- Bình định mức các loại: 100ml; 250ml; 500ml; 1000ml
- Bình nón 250ml
- Buret và pipet các loại: 1ml; 2ml; 5ml; 10ml; 20ml
- Phễu lọc và giấy lọc
- Một số dụng cụ phụ trợ khác

2.1.2. Hóa chất

- Dung dịch H₂SO₄ đặc.
- Dung dịch NaHCO₃ 2%: hòa tan 2g NaHCO₃ trong 100ml nước cất.
- Amonipesunfat (NH₄)₂S₂O₈ dạng rắn.
- Axit photphoric H₃PO₄ đặc.
- Dung dịch AgNO₃ 10% : hòa tan 10g AgNO₃ trong 100ml nước cất.
- Dung dịch chuẩn Mn²⁺ 0,1mg/ml: hòa tan 0,0775g MnSO₄.H₂O trong 2,5ml dung dịch H₂SO₄ 1:4. Thêm nước cất 2 lần đến 250ml ta được dung dịch chuẩn.

2.2. Phương pháp xác định Mangan

2.2.1. Nguyên tắc

Phương pháp xác định Mn (II) là dùng chất oxy hóa mạnh amonipesunfat (NH₄)₂S₂O₈ và chất xúc tác là ion Ag⁺ trong môi trường axit để oxy hóa Mn²⁺ thành Mn⁷⁺. Sau phản ứng dung dịch có màu hồng và đem đo mật độ quang trên máy trắc quang ở bước sóng 525nm để xác định được nồng độ mangan trong dung dịch.

Oxi hóa Mn²⁺ thành MnO₄⁻ theo phản ứng sau:





Hình 2.1. Màu tím đặc trưng của MnO_4^-

Yếu tố cản trở:

- Ion Cl^- gây cản trở xác định, loại bỏ bằng cách thêm dung dịch $AgNO_3$, loại bỏ kết tủa sẽ loại bỏ được Cl^- .
- Chất hữu cơ, loại bỏ bằng cách vô cơ hóa với vài giọt axit photphoric.
- Các chất có màu khác được loại trừ bằng cách dung mẫu trắng.

2.2.2. Trình tự phân tích

Cần lấy lượng mẫu nước thích hợp để trong đó có chứa từ 0,1 – 0,15 mg Mn^{2+} cho vào bình định mức 100ml. Thêm vào mỗi bình lần lượt 1ml H_2SO_4 đặc, vài giọt H_3PO_4 lắc đều, 2 giọt $AgNO_3$ 10%, 1g amonipesunfat, sau đó thêm nước cất 2 lần vào mỗi bình tới khoảng 30ml rồi đun sôi trong 1 phút. Làm nguội nhanh bằng nước máy. Sau đó chuyển vào bình định mức 100ml. Thêm nước cất đến vạch. Đo mật độ quang các bình trên máy đo quang ở bước sóng 525nm.

2.3. Xây dựng đường chuẩn của Mangan

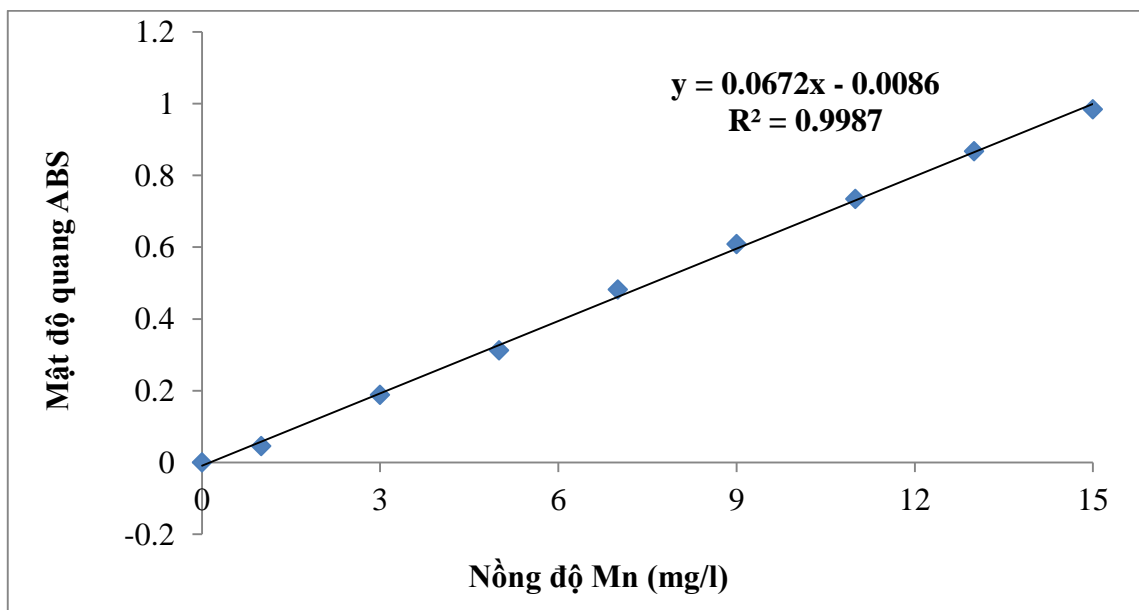
Các bước xây dựng đường chuẩn: Chuẩn bị 9 bình định mức có dung tích 100ml, lấy lần lượt vào mỗi bình 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 ml dung dịch chuẩn mangan có nồng độ 100mg/l (tức nồng độ 0,1mg/ml). Sau đó tiến hành như trình tự phân tích.

Nồng độ Mangan trong dung dịch được tính theo công thức:

$$C_{dd} = \frac{V_{Mn} * C_{Mn}}{V_{dd}}$$

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn sắt

STT	V _{Mn-100mg/l} (ml)	V _{dd} (l)	C _{dd} (mgMn/l)	ABS
1	0	0,1	0	0
2	1	0,1	1	0,046
3	3	0,1	3	0,188
4	5	0,1	5	0,312
5	7	0,1	7	0,482
6	9	0,1	9	0,608
7	11	0,1	11	0,734
8	13	0,1	13	0,867
9	15	0,1	15	0,984



Hình 2.2. Phương trình đường chuẩn Mangan

Vậy phương trình đường chuẩn của Mangan dùng để xác định nồng độ mangan sau quá trình hấp phụ có dạng: $y = 0,0672x - 0,0086$

Nồng độ Mangan được tính bằng công thức: $x = \frac{y+0,0086}{0,0672}$

Trong đó y là mật độ quang ABS đo được

2.4. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu

- Vỏ trấu được rửa sạch rồi đem phơi khô. Sau đó sấy trong tủ sấy ở nhiệt độ 90°C trong vòng 24 giờ.

- Sản phẩm thu được đem ngâm trong axit sunfuric đặc trong 24 giờ, rồi rửa sạch bằng nước cất.

- Tiếp tục ngâm sản phẩm trong dung dịch NaHCO₃ nồng độ 2% trong 24 giờ, rồi rửa sạch bằng nước cất đến môi trường trung tính (thử bằng giấy chỉ thị).

- Sấy khô sản phẩm thu được ở 120-150°C trong 6 giờ rồi nghiền nhỏ, ta thu được vật liệu hấp phụ.



Hình 2.3. Vỏ trấu trước khi xử lý



Hình 2.4. Vỏ trấu sau xử lý trở thành than

2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ

Để so sánh khả năng hấp phụ của nguyên liệu (vỏ trấu được rửa sạch sấy khô) và vật liệu hấp phụ ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 2 bình tam giác có dung tích 250ml và đánh dấu.
- Cho vào 1 bình 1g nguyên liệu (vỏ trấu) và bình còn lại cho 1g vật liệu hấp phụ.
- Thêm vào mỗi bình 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l.
- Lắc các bình trên máy lắc trong khoảng thời gian 60 phút , sau đó tiến hành lọc bằng giấy lọc.
- Thu nước lọc rồi đem phân tích làm như ở trình tự phân tích.

2.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ

2.6.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu đến quá trình hấp phụ, ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 7 bình tam giác có dung tích 250ml và đánh dấu.
- Cho vào mỗi bình 1g vật liệu hấp phụ.
- Thêm vào mỗi bình 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l.

- Lắc các bình trên máy lắc trong các khoảng thời gian khác nhau: 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140, sau đó tiến hành lọc rồi thu dung dịch lọc và xác định như ở trình tự phân tích.

- Từ kết quả thu được tìm ra thời gian đạt cân bằng hấp phụ.

2.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ

Để khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ, ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 7 bình tam giác có dung tích 250ml. Đánh thứ tự các bình.

- Cho vào mỗi bình lần lượt 0,3; 0,5; 1; 1,5; 1,8; 2; 2,5 (g) vật liệu hấp phụ và thêm 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l.

- Xác định thời gian tới tối ưu ở thí nghiệm trên và tiến hành lắc trên máy lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lọc và xác định nồng độ mangan của dung dịch sau xử lý.

- Từ kết quả phân tích ta xác định được khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu.

2.6.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ của vật liệu là pH, để khảo sát ảnh hưởng của pH ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 5 bình tam giác có dung tích 250ml. Đánh thứ tự các bình.

- Cho vào các bình 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l rồi điều chỉnh pH khác nhau ở mỗi bình: 1; 2; 3; 4; 5.

- Cho vào mỗi bình khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu

- Đem lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ, sau đó lọc và đo nồng độ đầu ra của dung dịch.

- Từ kết quả ta xác định ra pH tối ưu để quá trình hấp phụ đạt hiệu suất tốt nhất.

2.6.4. Khảo sát sự phụ thuộc trọng tải hấp phụ vào nồng độ cân bằng

Để khảo sát sự phụ thuộc trọng tải hấp phụ vào nồng độ cân bằng của vật liệu ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 8 bình tam giác có dung tích 250ml. Đánh thứ tự các bình.

- Pha dung dịch Mn^{2+} với các nồng độ khác nhau: 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/l.

- Cho vào mỗi bình 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ như trên, điều chỉnh về pH tối ưu và cho và khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu.

- Tiến hành lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ, sau đó lọc và xác định nồng độ dung dịch sau xử lý.

- Từ kết quả ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng, từ đó tính ra tải trọng hấp phụ cực đại.

2.6.5. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu hấp phụ

2.6.5.1. Khảo sát khả năng giải hấp

Lấy 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l vào bình tam giác dung tích 250ml, chỉnh về pH tối ưu và cho và lượng vật liệu hấp phụ tối ưu, rồi đem lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Lọc và đo nồng độ dung dịch thu được sau xử lý, từ đó tính được hàm lượng Mn^{2+} mà vật liệu hấp phụ được.

Sau đó tiến hành giải hấp tách Mn^{2+} ra khỏi vật liệu bằng cách cho lượng vật liệu đã hấp phụ ở trên vào 100ml dung dịch NaOH 1M trong 30 phút, cho quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần. Xác định nồng độ Mn^{2+} trong dung dịch NaOH như ở trình tự phân tích. Từ đó tính được hàm lượng Mn^{2+} đã được rửa giải.

2.6.5.2. Khảo sát khả năng tái sinh

Lấy 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l vào bình tam giác dung tích 250ml, chỉnh về pH tối ưu, cùng lượng vật liệu hấp phụ tối ưu đã qua giải hấp ở trên. Lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lọc và đo nồng độ sau xử lý, so sánh khả năng hấp phụ sau khi giải hấp với khả năng hấp phụ ban đầu, từ đó thấy được vật liệu có khả năng tái sinh hay không.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ

Lấy 2 bình tam giác dung tích 250ml có đánh số thứ tự, cho vào bình thứ nhất 1g nguyên liệu vỏ trấu và bình thứ hai 1g vật liệu hấp phụ. Thêm vào mỗi bình 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l. Đem lắc trên máy lắc trong 60 phút rồi lọc. Lấy 10ml dung dịch sau lọc, tiến hành như ở trình tự phân tích mangan.

Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thông số hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ

Chất hấp phụ	Co (mg/l)	ABS	C_f (mg/l)	C_f dd sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
Nguyên liệu	100	0,459	6,96	69,58	30,42
Vật liệu	100	0,31	4,74	47,41	52,59

Kết quả ở bảng 3.1 cho thấy cả nguyên liệu và vật liệu hấp phụ đều có khả năng hấp phụ Mn^{2+} . Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ của vật liệu hấp phụ cao gấp 1,73 lần so với nguyên liệu. Điều này chứng tỏ nguyên liệu sau khi được biến tính bằng axit sunfuric đặc đã trở thành vật liệu hấp phụ có độ xốp cao hơn nguyên liệu vỏ trấu ban đầu, do diện tích bề mặt vật liệu tiếp xúc với dung dịch lớn hơn nên khả năng hấp phụ tốt hơn.

3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đạt cân bằng hấp phụ đến quá trình hấp phụ

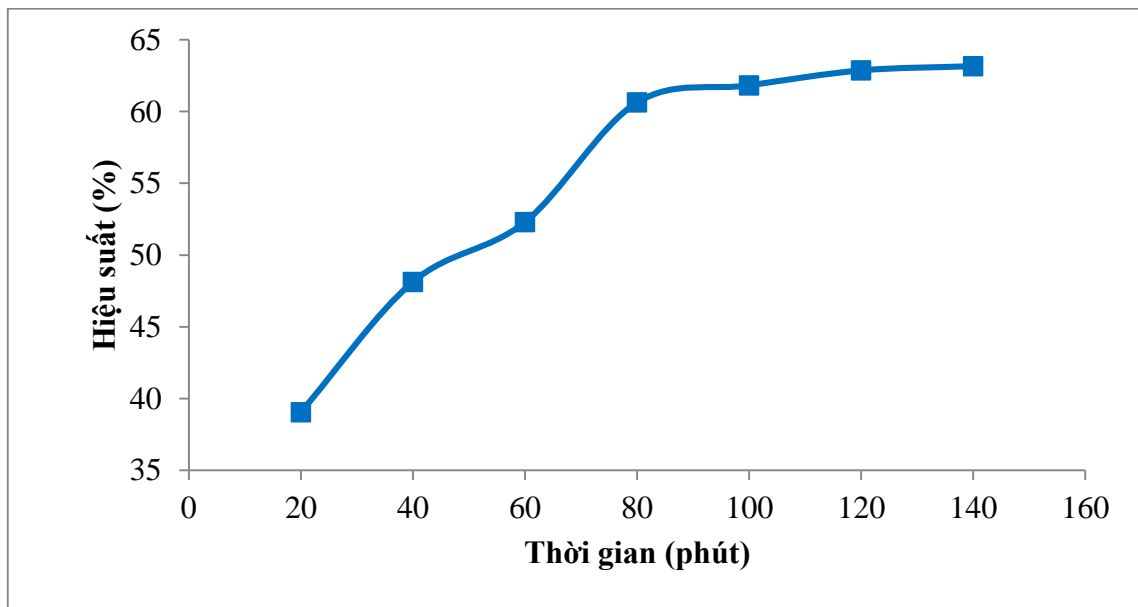
Lấy 7 bình tam giác dung tích 250ml và đánh số thứ tự. Cho vào mỗi bình 1g vật liệu hấp phụ và 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l. Đem lắc các bình trên máy lắc trong các khoảng thời gian khác nhau: 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140 phút. Sau đó lọc và thu dung dịch sau lọc, lấy 10ml đem phân tích.

Kết quả thu được ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ

STT	C _o (mg/l)	Thời gian (phút)	ABS	C _f (mg/l)	C _f dd sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	100	20	0,401	6,10	60,1	39,05
2	100	40	0,34	5,19	51,9	48,13
3	100	60	0,312	4,77	47,7	52,29
4	100	80	0,256	3,94	39,4	60,63
5	100	100	0,248	3,82	38,18	61,82
6	100	120	0,241	3,71	37,14	62,86
7	100	140	0,239	3,68	36,85	63,15

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ Mangan trong dung dịch theo thời gian hấp phụ



Hình 3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất của quá trình hấp phụ tăng dần, khi thời gian hấp phụ tăng từ 20 đến 80 phút. Khi tiếp tục kéo dài thời gian hấp phụ thì hiệu suất quá trình hấp phụ cũng tăng nhưng rất ít không đáng kể. Vậy ta chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 80 phút cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ

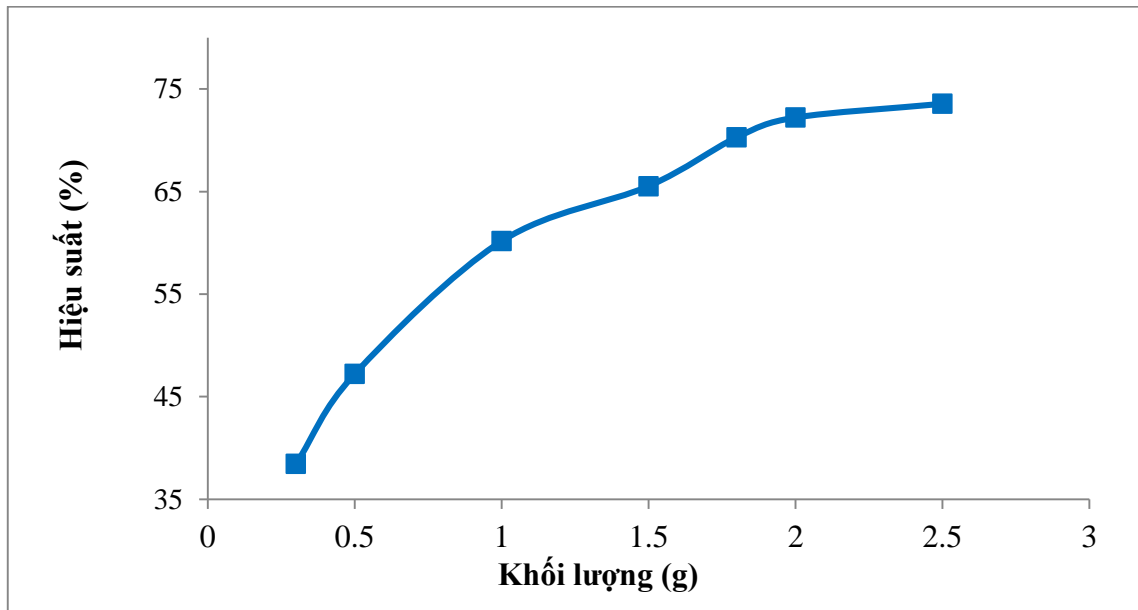
Lấy 6 bình tam giác dung tích 250ml và đánh số thứ tự. Cho vào mỗi bình lần lượt 0,3; 0,5; 1; 1,5; 1,8; 2g vật liệu hấp phụ và 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l. Đem lắc các bình trên máy lắc trong 80 phút. Sau đó lọc và thu dung dịch sau lọc, lấy 10ml đem phân tích.

Kết quả thu được ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ

STT	C_0 (mg/l)	Khối lượng vật liệu hấp phụ (g)	ABS	C_f (mg/l)	C_f dd sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	100	0,3	0,405	6,15	61,55	38,45
2	100	0,5	0,346	5,28	52,77	47,23
3	100	1	0,259	3,98	39,82	60,18
4	100	1,5	0,223	3,45	34,46	65,54
5	100	1,8	0,191	2,97	29,70	70,30
6	100	2	0,178	2,78	27,77	72,23
7	100	2,5	0,169	2,64	26,43	73,57

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ Mangan trong dung dịch theo khối lượng vật liệu hấp phụ



Hình 3.2. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ

Kết quả thực nghiệm cho thấy: hiệu suất quá trình hấp phụ tăng nhanh khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,3 đến 1,8g. Khi tiếp tục tăng khối lượng vật liệu thì hiệu suất quá trình hấp phụ cũng tăng nhưng rất ít không đáng kể. Vậy chọn giá trị khối lượng của vật liệu bằng 1,8g cho các nghiên cứu tiếp theo.

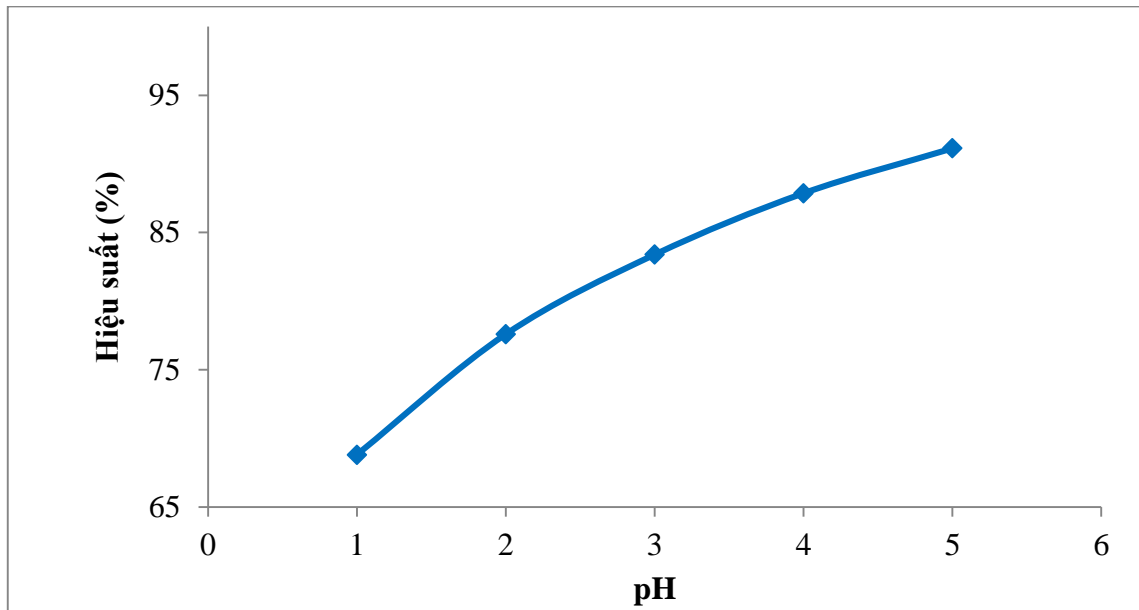
3.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

Lấy 5 bình tam giác dung tích 250ml và đánh số thứ tự. Cho vào mỗi bình 1,8g vật liệu hấp phụ và 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l. Đem lắc các bình trên máy lắc trong 80 phút. Sau đó lọc và thu dung dịch sau lọc, lấy 10ml đem phân tích. Kết quả thu được ở bảng 3.4.

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

STT	C_0 (mg/l)	pH	ABS	C_f (mg/l)	C_f dd sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	100	1	0,201	3,12	31,19	68,81
2	100	2	0,142	2,24	22,41	77,59
3	100	3	0,103	1,66	16,61	83,39
4	100	4	0,073	1,21	12,14	87,86
5	100	5	0,051	0,89	8,87	91,13

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khả năng hấp phụ Mangan trong dung dịch theo pH



Hình 3.3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ

Kết quả cho thấy: khi pH tăng thì khả năng hấp phụ mangan của vật liệu tăng (hiệu suất quá trình xử lý tăng). Nhưng do $T_{Mn(OH)_2} = 10^{-12,8}$ mà nồng độ Mn^{2+} là 100mg/l nên khi $pH > 2$ thì Mn^{2+} đã bị kết tủa nên hiệu suất của quá trình xử lý Mangan bằng vật liệu hấp phụ không chính xác (vì Mn^{2+} vừa kết tủa vừa bị hấp phụ). Vì vậy chọn $pH = 2$ cho các quá trình nghiên cứu tiếp theo.

3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc trọng tải hấp phụ vào nồng độ cân bằng Mangan

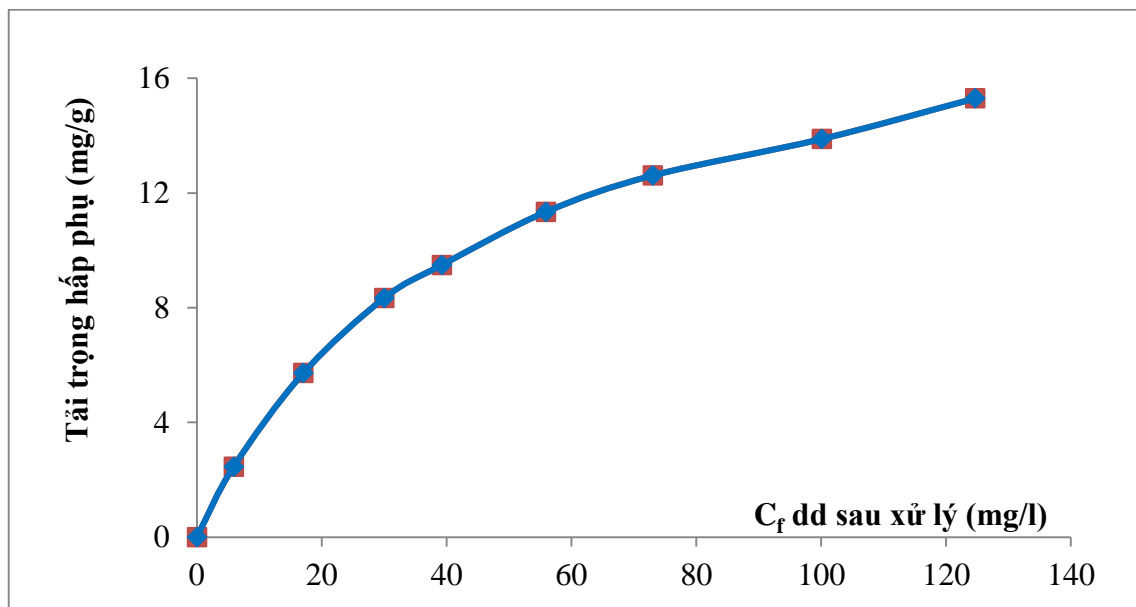
Lấy 8 bình tam giác dung tích 250ml và đánh số thứ tự. Pha các dung dịch Mangan với nồng độ khác nhau: 50; 120; 180; 210; 260; 300; 350; 400ml/l. Cho vào mỗi bình 1,8g vật liệu hấp phụ và 100ml dung dịch có nồng độ như trên. Chính về $pH=2$ và đem lắc các bình trên máy lắc trong 80 phút. Sau đó lọc và thu dung dịch sau lọc, lấy 10ml đem phân tích.

Kết quả thu được ở bảng 3.5.

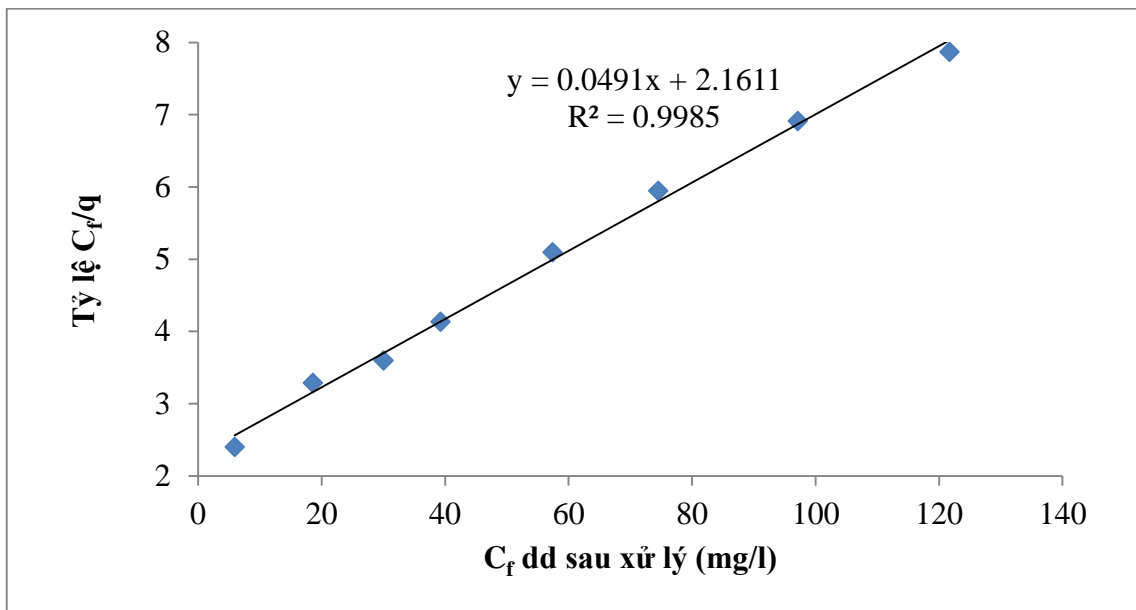
Bảng 3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng Mangan

STT	C_0 (mg/l)	ABS	C_f (mg/l)	C_f dd sau xử lý (mg/l)	Tải trọng hấp phụ q (mg/g)	Tỷ lệ C_f/q
1	50	0,031	0,59	5,89	2,45	2,40
2	120	0,106	1,71	17,05	5,72	3,98
3	180	0,193	3,00	30,00	8,33	3,60
4	210	0,255	3,92	39,23	9,49	4,13
5	260	0,367	5,59	55,89	11,34	4,93
6	300	0,482	7,3	73,01	12,61	5,79
7	350	0,664	10,01	100,09	13,88	7,21
8	400	0,829	12,46	124,64	15,30	8,15

Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f của mangan và đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào nồng độ cân bằng C_f



Hình 3.4: Sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f



Hình 3.5. Sự phụ thuộc của C_f/q vào nồng độ cân bằng C_f

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự hấp phụ mangan được miêu tả tương đối tốt bằng mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir ở cả vùng có nồng độ cao và vùng có nồng độ thấp.

Theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir ta có: $\text{tg } \alpha = 1/q_{\max}$

Từ phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f ta tính được: $\text{tg } \alpha = 0,0491$

Từ đó suy ra: $q_{\max} = 20,36$ (mg/g)

Vậy tải trọng hấp phụ cực đại của vật liệu đối với mangan là 20.36 (mg/g).

3.6. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu hấp phụ

Lấy 100ml dung dịch Mn^{2+} nồng độ 100mg/l vào bình tam giác dung tích 250ml, chỉnh về pH = 2 và cho vào 1,8g vật liệu hấp phụ, rồi đem lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 80 phút. Lọc và đo nồng độ dung dịch thu được sau xử lý, từ đó tính được hàm lượng Mn^{2+} mà vật liệu hấp phụ được.

Kết quả được thể hiện trong bảng 3.6.

Bảng 3.6. Kết quả hấp phụ mangan bằng vật liệu hấp phụ

Nguyên tố	C ₀ (mg/l)	ABS	C _f (mg/l)	C _f dd sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
Mn	100	0,144	2,27	22,7	77,3

Sau đó tiến hành giải hấp tách Mn²⁺ ra khỏi vật liệu bằng cách cho lượng vật liệu đã hấp phụ ở trên vào 100ml dung dịch NaOH 1M trong 30 phút, cho quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần. Xác định nồng độ Mn²⁺ trong dung dịch NaOH như ở trình tự phân tích. Từ đó tính được hàm lượng Mn²⁺ đã được rửa giải.

Kết quả thể hiện ở bảng 3.7.

Bảng 3.7. Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng NaOH 1M

STT	Số lần rửa	Lượng Mn hấp phụ trong vật liệu	Lượng Mn được rửa giải	Hiệu suất (%)
1	Lần 1	77,29	34,17	44,20
2	Lần 2	43,12	28,36	80,90
3	Lần 3	14,76	12,29	96,80

Dựa vào bảng số liệu trên khả năng rửa vật liệu hấp phụ bằng NaOH 1M khá tốt. ban đầu trong vật liệu hấp phụ chứa 77,29mg Mn sau khi được rửa 3 lần thì chỉ còn lại 2,47mg Mn , hiệu suất đạt 96,8%

❖ Tái sinh vật liệu

Để đánh giá khả năng tái sinh vật liệu hấp phụ ta lấy 100ml dung dịch Mn²⁺ nồng độ 100mg/l chỉnh về pH tối ưu vào bình tam giác dung tích 250ml cùng lượng vật liệu hấp phụ tối ưu đã qua giải hấp ở trên. Lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ. Sau đó lọc và đo nồng độ sau xử lý.

Kết quả thể hiện trong bảng 3.8.

Bảng 3.8: Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ bằng NaOH 1M

	C_o (mg/l)	ABS	C_f (mg/l)	C_f dd sau xử lý (mg/l)	Hiệu suất (%)
Vật liệu hấp phụ sau tái sinh	100	0,185	2.88	28,81	71,19

Kết quả trên cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ sau khi giải hấp vẫn khả quan, hiệu suất đạt 71,19%. Vậy vật liệu hấp phụ có khả năng tái sinh cao.

KẾT LUẬN

Qua quá trình thực hiện khóa luận “*Nghiên cứu chế tạo than hoạt tính từ vỏ trấu bằng phương pháp oxy hóa và ứng dụng làm chất hấp phụ trong xử lý nước thải*”, em đã thu được một số kết quả như sau:

1. Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ nguồn nguyên liệu phụ phẩm nông nghiệp là vỏ trấu thông qua quá trình xử lý hóa học bằng Axit sunfuric đặc và Natri hidrocacbonat.

2. Đã khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ đối với ion Mn^{2+} . Kết quả cho thấy cả nguyên liệu và vật liệu đều hấp phụ được ion kim loại này trong dung dịch. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ của vật liệu là tốt hơn so với nguyên liệu (gấp 1,73 lần).

3. Đã khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Mangan. Kết quả thực nghiệm cho thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu là 80 phút.

4. Đã khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Mangan. Kết quả thực nghiệm cho thấy khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu là 1,8 g.

5. Đã khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Mangan. Kết quả thực nghiệm cho thấy pH tối ưu là 2.

6. Mô tả quá trình hấp phụ của vật liệu đối với ion Mn^{2+} theo mô hình Langmuir và thu được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại là $q_{max} = 20,36$ (mg/g)

7. Khảo sát quá trình hấp phụ động của vật liệu, khả năng hấp phụ của vật liệu khá tốt. Vật liệu sau khi giải hấp được hấp phụ lại với hiệu suất 71,73%.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Huy Bá, *Độc học môi trường*, Nhà xuất bản đại học quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, 2000
2. Nguyễn Tinh Dung, *Các phương pháp định lượng hóa học*, Nhà xuất bản giáo dục Hà Nội, 2002
3. Nguyễn Đăng Đức, *Hóa học phân tích*, Đại học Thái Nguyên, 2008
4. Đồng Thị Huệ -MT1201, *Luận án tốt nghiệp*, Trường Đại học dân lập Hải Phòng, 2012
5. Như Lê Hùng, *Cảm nang và thiết bị mở hầm lò*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2009
6. Trương Thế Hoàng – MT1201, *Luận án tốt nghiệp*, Trường Đại học dân lập Hải Phòng, 2012
7. Phạm Luận, *Cơ sở lý thuyết các phương pháp phổ quang học*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, 1999
8. Phạm Luận, *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, 2006
9. Nguyễn Xuân Nguyên, *Nước thải và công nghệ xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2003
10. Hoàng Nhâm, *Hóa học vô cơ tập 3*, Nhà xuất bản giáo dục Hà Nội, 2001
11. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế, *Giáo trình hóa lý tập 2*, Nhà xuất bản giáo dục, 2004
12. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội, 2002
13. Trần Thị Thanh, *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, Nhà xuất bản Đại học quốc gia Hà Nội, 2001
14. http://vaas.vn/kienthuc/caylua/12/38_trau.htm
15. <http://thanhoattinhad.com/NewsCat/Than-hoat-tinh-la-gi-thanh-phan-va-cong-dung-cua-than-hoat-tinh/43/175.html>

16. Tiểu luận: *Kim loại nặng trong nước sinh hoạt: Tác hại, phương pháp xác định và ngưỡng cho phép* – Nhóm 5-TTA. K19 Đại học Nông nghiệp Hà Nội

17. Quy chuẩn Việt Nam, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT)