

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



ISO 9001 : 2015

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Sinh viên : Lưu Thị Ánh

Giảng viên hướng dẫn : ThS. Phạm Thị Minh Thúy

HẢI PHÒNG - 2018

**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**

Sinh viên : Lưu Thị Ánh

Giảng viên hướng dẫn : ThS. Phạm thị Minh Thúy

HẢI PHÒNG - 2018

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

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên : Lưu Thị Ánh

Mã SV: 1412301003

Lớp : MT1801

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 sắt 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 F202, F205 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 tháng năm 2018

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày 30 tháng 8 năm 2018

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Người hướng dẫn

Lưu Thị Ánh

ThS. Phạm Thị Minh Thúy

Hải Phòng, ngày 30 tháng 8 năm 2018

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGŨT. TRẦN HỮU NGHỊ

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 báo cáo được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hải Phòng, tháng 8 năm 2018

Sinh viên

Lưu Thị Ánh

MỤC LỤC

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN	2
1.1. Nước và sự ô nhiễm nguồn nước bởi các kim loại nặng.....	2
1.1.1. Vai trò của nước	2
1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng.....	2
1.1.3. Một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng.....	3
1.1.4. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT)	5
1.2. Ảnh hưởng của kim loại nặng đến môi trường và sức khỏe con người	10
1.2.1. Tác dụng sinh hóa của kim loại nặng đối với con người và môi trường ..	10
1.2.2. Ảnh hưởng của Sắt đến môi trường và con người	11
1.3. Một số phương pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng	12
1.3.1. Phương pháp kết tủa	12
1.3.2 . Phương pháp trao đổi ion.....	13
1.3.3. Phương pháp điện hóa	13
1.3.4. Phương pháp oxy hóa khử	13
1.3.5. Phương pháp sinh học	14
1.3.6. Phương pháp hấp phụ	14
1.3.6.2. Hấp phụ trong môi trường nước	15
1.3.6.3 . Động học hấp phụ.....	16
1.4. Một số phương pháp định lượng kim loại	21
1.4.1. Phương pháp thể tích	21
1.4.2. Phương pháp trắc quang	21
1.4.2.1. Nguyên tắc chung:	21
1.4.2.2. Các phương pháp phân tích định lượng bằng trắc quang.....	23
1.5. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ.....	23
1.5.1. Một số hướng nghiên cứu sử dụng phụ phẩm nông nghiệp làm vật liệu hấp phụ.....	23
1.5.1.1. Vỏ đậu tương	23
1.5.1.2. Lõi ngô	24

1.5.1.3. Bã mía	24
1.5.1.4. Bã chè, bã cà phê.....	24
1.5.2. Giới thiệu về vỏ trấu.....	25
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....	27
2.1. Dụng cụ và hóa chất.....	27
2.1.1. Dụng cụ.....	27
2.1.2. Hóa chất.....	27
2.2. Phương pháp xác định sắt.....	27
2.2.1. Nguyên tắc.....	27
2.2.2. Trình tự phân tích.....	27
2.3. Xây dựng đường chuẩn của sắt.....	28
2.4. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu.....	29
2.5. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ.....	29
2.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ.	29
2.6.1. Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ.	29
2.6.2. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ.....	30
2.6.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	30
2.6.4. Sự phụ thuộc tải trọng vào nồng độ cân bằng.....	30
2.6.5. Khảo sát khả năng giải hấp và tái sinh của vật liệu hấp phụ.....	31
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	32
3.1. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ.....	32
3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt.....	32
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt.....	33
3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt.	35
3.5. Khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt	36
3.6. Kết quả khảo sát khả năng giải hấp, tái sinh vật liệu hấp phụ.....	38
KẾT LUẬN.....	39
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	40

DANH MỤC BẢNG

- Bảng 1.1. Kết quả khảo sát nước thải phân xưởng mạ điện tại một số nhà máy
- Bảng 1.2. Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp
- Bảng 1.3. Hệ số K_q ứng với lưu lượng dòng chảy của nguồn tiếp nhận nước thải
- Bảng 1.4. Hệ số K_q ứng với dung tích nguồn tiếp nhận nước thải
- Bảng 1.5. Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f
- Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn Sắt
- Bảng 3.1. Các thông số hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ
- Bảng 3.2. Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt
- Bảng 3.3. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt
- Bảng 3.4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt
- Bảng 3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt
- Bảng 3.6. Kết quả hấp phụ Fe^{3+} bằng vật liệu hấp phụ
- Bảng 3.7. Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng HNO_3 1M
- Bảng 3.8. Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f

Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Hình 1.4. Sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C_f$

Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn Sắt

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

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

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

Hình 3.4. Sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f của Fe^{3+} trong dung dịch

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

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

VLHP	Vật liệu hấp phụ
C_o	Nồng độ ban đầu (mg/l)
C_f	Nồng độ sau (mg/l)
ABS	Mật độ quang
KLN	Kim loại nặng
BVTV	Bảo vệ thực vật
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam

MỞ ĐẦU

Ngày nay, cùng với sự phát triển nhanh chóng của thế giới, ngành công nghiệp Việt Nam cũng đã có những tiến bộ không ngừng cả về số lượng các nhà máy cũng như chất lượng các loại sản phẩm ngày càng được nâng cao. Không những thế, ngành công nghiệp còn đóng một vai trò đáng kể trong nền kinh tế quốc dân. Bên cạnh những tác động tích cực do ngành công nghiệp mang lại thì cũng phải kể đến những tác động tiêu cực của ngành. Một trong những vấn đề bức xúc nhất phải kể đến là nguồn nước. Lượng chất thải thải ra ngày càng nhiều làm dấy lên một hồi chuông báo động về thực trạng ô nhiễm môi trường làm ảnh hưởng tới sức khỏe của người dân và môi trường sống. Những nguồn nước thải có chứa các kim loại nặng chủ yếu như: thủy ngân, chì, đồng, crôm, niken... gây ảnh hưởng rất lớn ngay cả khi chúng ở nồng độ rất thấp do độc tính cao và khả năng tích lũy lâu dài trong cơ thể. Ở Việt Nam, hệ thống xử lý nước thải chưa được quan tâm bởi các nhà máy thường có quy mô sản xuất vừa và nhỏ nên việc đầu tư vào xây dựng các hệ thống xử lý nước thải còn hạn chế. Hầu hết các hệ thống xử lý quá sơ sài nên chất thải thường thải trực tiếp hoặc chỉ được xử lý sơ bộ dẫn đến tình trạng vượt hàm lượng chất ô nhiễm vượt quá tiêu chuẩn cho phép. Trước thực trạng đó, đòi hỏi phải có những phương pháp thích hợp, hiệu quả để xử lý kim loại nặng nhằm tránh và hạn chế những tác động xấu của nó đến sức khỏe cộng đồng và môi trường. Các phương pháp xử lý ô nhiễm kim loại nặng sử dụng vật liệu hấp phụ chế tạo từ nguồn nguyên liệu tự nhiên như vỏ lạc, rơm rạ, vỏ trấu, bã mía, lõi ngô... đang được đánh giá cao về tính hiệu quả, đơn giản, chi phí thấp, cũng như quy trình xử lý thân thiện với môi trường. Càng thuận lợi hơn khi Việt Nam là một nước có nền nông nghiệp phát triển dồi dào. Với mục đích đó, em đã 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

Nước là tài sản chung của nhân loại, là nguồn gốc của sự sống, là môi trường trong đó diễn ra các quá trình sống. Nước đóng vai trò rất quan trọng trong việc đảm bảo cuộc sống của con người. Nước là dung môi lý tưởng để hòa tan, phân bố các chất vô cơ, hữu cơ, làm nguồn dinh dưỡng cho giới thủy sinh cũng như thực vật và động vật trên cạn, cho giới sinh vật và cả con người. Nước giúp cho các tế bào sinh vật trao đổi chất dinh dưỡng, tham gia vào các quá trình phản ứng sinh hóa và cấu tạo tế bào mới. Có thể nói ở đâu có nước ở đó có sự sống. Trên trái đất, tổng trữ lượng nước khoảng 1.386 triệu km³ trong đó nước biển chiếm khoảng 97,3% còn lại là nước ngọt 2,7% (nhưng phần lớn ở dạng đóng băng 77,2%). Do vậy, con người khai thác các nguồn nước như: nước ngầm, hồ đầm, sông suối để phục vụ cho các mục đích khác nhau như: giao thông vận tải, tưới tiêu cho nông nghiệp, làm thủy điện, cung cấp nước cho sinh hoạt, làm nguyên liệu và các tác nhân trao đổi nhiệt trong công nghiệp hoặc sử dụng làm các phương tiện giải trí...

Hiện nay, với sự phát triển nhanh chóng của các ngành công nghiệp, nguồn nước ngày càng bị ô nhiễm bởi các loại chất thải khác nhau đe dọa môi trường và sức khỏe con người. Một trong các tác nhân gây ô nhiễm môi trường nước phải kể đến là các kim loại nặng.

1.1.2. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng

Cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, nhu cầu cuộc sống của con người tăng cao về mọi mặt dẫn tới sản lượng kim loại do con người khai thác hàng năm tăng lên. Đây là nguyên nhân chính khiến nguồn nước bị ô nhiễm bởi các kim loại nặng. Điển hình như: Cu²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺ ...

Hiện nay ở Việt Nam, mặc dù các cấp, các ngành đã có nhiều cố gắng trong việc thực hiện chính sách và pháp luật về bảo vệ môi trường, nhưng tình trạng ô nhiễm nước vẫn là vấn đề đáng lo ngại. Ở các thành phố lớn, hàng trăm cơ sở sản xuất công nghiệp đang gây ô nhiễm môi trường nước do không có công trình

và thiết bị xử lý. Theo đánh giá của một số các công trình nghiên cứu, hiện nay hầu hết các sông, hồ ở hai thành phố lớn là Hà Nội, Hồ Chí Minh và một số thành phố có các khu công nghiệp lớn như Bình Dương nồng độ kim loại nặng của các sông ở các khu vực này đều vượt quá tiêu chuẩn cho phép từ 3 đến 4 lần, có thể kể đến các sông ở Hà Nội như sông Tô Lịch, sông Nhuệ (nơi có nhiều nhà máy, khu công nghiệp), ở thành phố Hồ Chí Minh là sông Sài Gòn và kênh Nhiêu Lộc, kênh Sài Gòn ... làm ảnh hưởng đến môi trường sống của các sinh vật thủy sinh và sức khỏe con người. Vì vậy, việc xử lý nước thải ngay tại các nhà máy, các khu công nghiệp là vô cùng cần thiết và đòi hỏi sự giám sát chặt chẽ, thường xuyên của các cơ quan chức năng.

1.1.3. Một số nguồn gây ô nhiễm kim loại nặng

1.1.3.1. Hoạt động khai thác mỏ

Khoa học càng phát triển, nhu cầu của con người và xã hội ngày càng cao dẫn tới sản lượng kim loại do con người khai thác hàng năm càng tăng hay lượng kim loại nặng trong nước thải càng lớn, nảy sinh yêu cầu về xử lý nước thải có chứa kim loại nặng đó. 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. Nước ở các mỏ than thường có hàm lượng cao các ion kim loại nặng, á kim ... cao hơn TCVN từ 1 đến 3 lần. Các kết quả nghiên cứu của Viện Y học lao động và vệ sinh môi trường năm 2010 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 Bản Thi, mỏ mangan Cao Bằng, mỏ thiếc Sơn Dương... thường có hàm lượng kim loại nặng vượt giới hạn cho phép từ 2-10 lần về chì; 1,5-5 lần về Asen; 2-15 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 từ hoạt động khai thác mỏ là vô cùng cần thiết.

1.1.3.2. Công nghiệp mạ

Nước thải của quá trình mạ điện có chứa hàm lượng kim loại khá cao. Theo kết quả khảo sát nước thải phân xưởng mạ điện tại một số nhà máy như sau:

Bảng 1.1. Kết quả khảo sát nước thải phân xưởng mạ điện tại một số nhà máy

Địa điểm	Lượng nước thải (m³/ngày)	pH	Hàm Lượng Cr⁶⁺(mg/l)	Hàm lượng Ni²⁺ (mg/ngày)
Nhà máy cơ khí chính xác	10	2,9 ÷ 12	0,21 ÷ 14,8	0,5 ÷ 20,1
Nhà máy khóa Minh Khai	70	6,3 ÷ 7,5	5 ÷ 20	0,1 ÷ 48
Công ty cơ điện Thống Nhất	20	5,8	3 ÷ 10	0,2 ÷ 6,05
QCVN 40:2011/BTNMT (B)		5,5 ÷ 9	0,1	0,5

Kết quả cho thấy hàm lượng ion kim loại nặng Cr⁶⁺, Ni²⁺ đều cao hơn nhiều lần so với tiêu chuẩn cho phép. Mặt khác, do pH thường dao động trong khoảng rộng nên ảnh hưởng đến khả năng hòa tan kim loại. Vì vậy, nồng độ kim loại nặng luôn có sự biến động dẫn đến những khó khăn cho quá trình xử lý. Đây là nguyên nhân gây ô nhiễm các nguồn tiếp cận: nước mặt, nước ngầm, hệ thống xử lý nước thải gây tích tụ sinh học ảnh hưởng đến sức khỏe cộng đồng.

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, NiSO₄, CuSO₄ ... Trước đây, thủy ngân được thải ra với lượng lớn trong quá trình sản xuất xút - clo vì công nghệ sản xuất xút - clo sử dụng điện cực thủy ngân. Dòng nước thải từ bể điện phân có thể có nồng độ thủy ngân lên tới 35mg/l. Nồng độ Niken cao tới 390mg/l được phát hiện trong nước từ một nhà máy sản xuất NiSO₄. Khi hàm lượng kim loại nặng thải ra cao như vậy, nếu không có biện pháp xử lý thích hợp, triệt để thì ô nhiễm nguồn

nước là hậu quả tất yếu.

1.1.3.4. Quá trình sản xuất sơn, mực và thuốc nhuộm

Công nghiệp sản xuất sơn mực và thuốc nhuộm sử dụng nhiều hoá chất có chứa kim loại nặng như: cadimium là kim loại có nhiều trong tự nhiên thường được sử dụng trong các pigment để in vật liệu dệt, đặc biệt là các pigment màu đỏ, màu vàng, màu cam, xanh lá cây và được sử dụng là tác nhân nhuộm màu cho vật liệu dệt, da và sản phẩm plastic. Các kim loại nặng gồm antimoan, asen, bari và seleni, các kim loại này được cho là gây ra các ảnh hưởng tiêu cực lên sức khỏe con người. Các kim loại này gắn liền với tơ tổng hợp (có thể tìm thấy trong phụ liệu trang trí quần áo và vật liệu phụ trợ), các hợp chất hữu cơ như là các nhóm butyl và phenyl kết hợp với thiếc (có thể tìm thấy trong các chất kháng khuẩn, plastic, mực in, sơn và vật liệu chuyên nhiệt). Crom là kim loại có trong tự nhiên. Trong vật liệu dệt và quần áo, người ta có thể tìm thấy crom trong plastic, da thuộc và các pigment.

Hiện nay, một số cơ sở sản xuất đang thải trực tiếp nước thải ra môi trường làm ô nhiễm sông ngòi, chết các sinh vật thủy sinh, ảnh hưởng đến kinh tế và sức khỏe của người dân quanh khu vực phát thải. Vì vậy, việc xử lý nước thải sơn, mực, thuốc nhuộm là vô cùng cấp thiết.

1.1.3.5. Công nghiệp luyện kim

Một lượng lớn hóa chất độc hại như: CN^- , NH_4^+ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ và đặc biệt là các xường lò cao, lò khử trực tiếp được thải ra môi trường đã làm ô nhiễm nặng cho nguồn nước. Trong những năm gần đây, có thể thấy tình trạng ô nhiễm môi trường nước ở Việt Nam đang là vấn đề cần giải quyết cấp bách trong quá trình phát triển kinh tế - xã hội. Việc kiểm soát, bảo vệ các nguồn nước cũng như hệ sinh thái là việc làm có ý nghĩa chiến lược quốc gia. Vì vậy, bên cạnh các biện pháp kiểm soát ô nhiễm với những chính sách bảo vệ môi trường của Nhà nước, nghiên cứu các phương pháp xử lý ô nhiễm nước hiệu quả, kinh tế là một việc làm thiết thực và có ý nghĩa.

1.1.4. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp (QCVN 40:2011/BTNMT)[9]

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 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, từ nhà máy xử lý nước thải tập trung có đầu nổi 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

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:

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

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 tính bằng mg/l.

- C là giá trị của thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

- K_q là hệ số lưu lượng / dung tích nguồn tiếp nhận bằng nước thải

- K_f là hệ số lưu lượng nguồn thải

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

Giá trị nồng độ các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp được quy định tại bảng dưới đây:

Bảng 1.2. Giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1	Nhiệt độ	⁰ C	40	40
2	pH	-	6 – 9	5,5 – 9
3	Màu	Pt/Co	50	150
4	BOD ₅ (20 ⁰ C)	mg/l	30	50
5	COD	mg/l	75	150
6	Chất rắn lơ lửng	mg/l	50	100
7	Asen	mg/l	0,05	0,1
8	Thủy ngân	mg/l	0,005	0,01
9	Chì	mg/l	0,1	0,5
10	Cadimi	mg/l	0,005	0,01
11	Crom (VI)	mg/l	0,05	0,1
12	Crom (III)	mg/l	0,2	1
13	Đồng	mg/l	2	2
14	Kẽm	mg/l	3	3
15	Niken	mg/l	0,2	0,5
16	Mangan	mg/l	0,5	1
17	Sắt	mg/l	1	5
18	Tổng Xianua	mg/l	0,07	0,1
19	Tổng Phenol	mg/l	0,1	0,5
20	Tổng dầu mỡ khoáng	mg/l	5	10
21	Sunfua	mg/l	0,2	0,5
22	Florua	mg/l	5	10
23	Amoni (tính theo Nitơ)	mg/l	5	10
24	Tổng Nitơ	mg/l	20	40
25	Tổng Photpho	mg/l	4	6
26	Clorua (không áp dụng khi xả vào nguồn nước mặt, nước lợ)	mg/l	500	1000
27	Clo dư	mg/l	1	2
28	Hoá chất BVTV clo hữu cơ	mg/l	0,05	0,1
29	Hoá chất BVTV photpho hữu cơ	mg/l	0,3	1
30	Tổng PCB	mg/l	0,003	0,01
31	Coliform	VK/100ml	3000	5000
32	Tổng hoạt độ phóng xạ α	Bq/l	0,1	0,1
33	Tổng hoạt độ phóng xạ β	Bq/l	1	1

Trong đó:

- 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.

- Thông số Clorua không áp dụng đối với nguồn tiếp nhận là nước mặn và nước lợ.

Hệ số K_q ứng với lưu lượng dòng chảy của nguồn tiếp nhận nước thải là sông, suối, kênh, mương, khe, rạch được quy định tại bảng dưới đây:

Bảng 1.3. 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 vào 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 $K_q = 0,9$

* Hệ số K_q ứng với dung tích của nguồn tiếp nhận nước thải là hồ, ao, đầm được quy định tại bảng 1.4 dưới đây:

Bảng 1.4. Hệ số K_q ứng với dung tích nguồn tiếp nhận nước thải

Dung tích nguồn tiếp nhận nước thải (V - m^3)	Hệ số K_q
$V \leq 10 \cdot 10^6$	0,6
$10 \times 10^6 < V \leq 100 \cdot 10^6$	0,8
$V > 100 \cdot 10^6$	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 hồ, ao, đầm không có số liệu về dung tích thì áp dụng $K_q = 0,6$.

* Hệ số K_q đối với nguồn tiếp nhận nước thải là vùng nước biển ven bờ, đầm, phá nước mặn và nước lợ ven biển.

- Vùng nước biển ven bờ dùng cho mục đích bảo vệ thủy sinh, thể thao hoặc 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 $K_q = 1,3$.

* Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f được quy định tại bảng dưới đây:

Bảng 1.5. Hệ số lưu lượng nguồn thải K_f

Lưu lượng nguồn thải (F) ($m^3/24h$)	Hệ số K_f
$F \leq 50$	1,2
$50 < F \leq 500$	1,1
$500 < F \leq 5000$	1,0
$F > 5000$	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 con người và môi trường

Hầu hết các kim loại nặng tồn tại trong nước ở dạng ion, phát sinh do các hoạt động của con người chủ yếu do hoạt động công nghiệp. Độc tính của kim loại nặng đối với sức khỏe con người và động vật đặc biệt nghiêm trọng do sự tồn tại lâu dài và bền vững của nó trong môi trường. Ví dụ: chì là một kim loại có khả năng tồn tại trong nước khá lâu, ước tính nó được giữ lại trong môi trường với khoảng thời gian 150-5.000 năm và có thể duy trì ở nồng độ cao trong 150 năm sau khi bón bùn cho đất. Chu trình phân rã sinh học trung bình

của Cadimi được ước tính khoảng 18 năm và khoảng 10 năm trong cơ thể con người. Một nguyên nhân khác khiến cho kim loại nặng hết sức độc hại là do chúng có thể chuyển hóa và tích lũy trong cơ thể con người hay động vật thông qua chuỗi thức ăn của hệ sinh thái. Quá trình này bắt đầu với nồng độ thấp của các kim loại nặng tồn tại trong nước hoặc trong cặn lắng rồi sau đó được tích lũy nhanh chóng trong các loài thực vật hay động vật sống dưới nước hoặc trong cặn lắng rồi luân chuyển dần qua các mắt xích của chuỗi thức ăn và cuối cùng đến sinh vật bậc cao thì nồng độ kim loại nặng đã đủ lớn để gây ra độc hại như phân hủy AND, gây ung thư ...

Các kim loại nặng ở hàm lượng nhỏ 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... Ví dụ: một lượng nhỏ đồng rất cần thiết cho động vật và thực vật. Người lớn mỗi ngày cần khoảng 2mg đồng (đồng là thành phần quan trọng của các enzym như oxidaza, tirozinaza, uriaza, citorom và galactoza) nhưng khi hàm lượng kim loại vượt quá ngưỡng quy định sẽ gây ra những tác động xấu như nhiễm độc mãn tính thậm chí ngộ độc cấp tính dẫn tới tử vong. 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. Ảnh hưởng của Sắt đến môi trường và con người

1.2.2.1. Tính chất và sự phân bố của Sắt trong môi trường [1][3][8]

Fe³⁺ và Fe²⁺ là những ion phổ biến nhất trong tất cả các ion của sắt, tồn tại chủ yếu trong các mạch nước ngầm, trong đất và khoáng chất. Do vậy, Khi nước có hàm lượng sắt cao hơn mức giới hạn cho phép thì phải tiến hành khử sắt.

Trong nước ngầm, sắt thường tồn tại ở dạng ion Fe²⁺, là thành phần trong các muối hòa tan như Fe(HCO₃)₂, FeSO₄ hàm lượng của nó thường cao và phân bố đồng đều trong các lớp trầm tích dưới đất sâu. Ion Fe³⁺ có màu vàng, nước bị ô nhiễm thường có mùi tanh, gây ảnh hưởng không tốt tới sinh hoạt và sản xuất.

Trong đất và khoáng chất thường là Fe³⁺. Ion Fe³⁺ là trạng thái oxi hóa bền

nhất của sắt thường có màu nâu đỏ và có thể bị khử thành Fe^{2+} trong môi trường kị khí. Ngoài ra, nó cũng có mặt trong nước thải của các khu công nghiệp và khu chế xuất.

➤ **Độc tính của Fe**

Sắt là thành phần của hemoglobin, nó rất cần thiết cho cơ thể sống để tạo hồng cầu trong máu. Thiếu sắt hay thừa sắt đều không tốt cho cơ thể, nhất là đối với phụ nữ và trẻ em. Việc hấp thụ quá nhiều sắt sẽ gây ngộ độc vì sắt dư sẽ phản ứng với các peroxit trong cơ thể để tạo ra gốc tự do. Khi hàm lượng sắt bình thường thì cơ thể có một cơ chế chống oxi hóa để kiểm soát được quá trình này.

Có 2 dạng triệu chứng ngộ độc sắt:

➤ **Triệu chứng kích thích cục bộ:**

Tỷ lệ hấp thụ sắt tương đối thấp, có thể trực tiếp làm viêm loét niêm mạc đường ruột, dẫn đến tình trạng hoa mắt chóng mặt, buồn nôn, đau bụng, tiêu chảy... cá biệt có một số trường hợp xuất hiện hiện tượng rỗ hạt dạ dày, hoại tử ruột và viêm niêm mạc thành ruột, gây nguy hiểm đến tính mạng.

➤ **Triệu chứng ngộ độc toàn thân:**

Sắt dễ dàng hấp thụ cho nên dễ hấp thụ lượng lớn trong một lần, có thể sẽ làm cho nồng độ sắt trong huyết thanh tăng cao, khi khả năng hấp thụ vượt qua protein huyết tương, trong máu sẽ xuất hiện gốc tự do, làm cho cơ tim bị tổn thương, suy kiệt tinh thần và sức. Sắt tự do cũng có thể đi vào tế bào làm tổn thương niêm mạc dạng hạt trong tế bào, hoại tử tế bào gan và tế bào thần kinh. Chức năng gan suy giảm và bị co giật thậm chí có thể dẫn tới tử vong. Hàm lượng sắt tăng cao cũng đẩy nhanh quá trình oxi hóa của cholesterol hiện tượng có thể tác động tiêu cực đến tính ổn định của máu, tăng ma sát và làm suy yếu, thậm chí phá vỡ các thành động mạch. Quá trình này rất cuộc có thể góp phần dẫn tới bệnh tim mạch.

Cũng tùy vào độ tuổi và giới tính mà nhu cầu sắt cho cơ thể khác nhau.

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

1.3.1. Phương pháp kết tủa [7]

Đây là phương pháp thông dụng để xử lý nước thải chứa kim loại nặng kết

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

Đối với phương pháp kết tủa, độ pH của dung dịch đóng vai trò rất quan trọng vì độ hòa tan của kim loại trong dung dịch phụ thuộc pH. Ở một giá trị pH nhất định của dung dịch, nồng độ kim loại vượt quá nồng độ bão hòa thì sẽ bị kết tủa. Để điều chỉnh pH, các hóa chất thường dùng là sữa vôi, soda và xút. Khi xử lý nước thải chứa kim loại cần chọn tác nhân trung hòa và điều chỉnh pH thích hợp.

1.3.2 . Phương pháp trao đổi ion [3][7]

Phương pháp trao đổi ion được ứng dụng để làm sạch nước thải khỏi kim loại nặng như: Fe, Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Hg, Cd, Mn Phương pháp này cho phép thu hồi các chất có giá trị và đạt mức độ làm sạch cao. Nhựa trao đổi ion có thể tổng hợp từ các chất vô cơ hay hữu cơ có gắn các nhóm như: $-SO_3H$, $-COOH$, amin... Các cation và anion được hấp phụ trên bề mặt nhựa trao đổi ion. Khi nhựa trao đổi ion đã bão hòa, người ta khôi phục lại cationit và anionit bằng dung dịch axit loãng hoặc bazơ loãng.

1.3.3. Phương pháp điện hóa [7]

Dựa trên cơ sở của quá trình oxy hóa khử để tách kim loại trên các điện cực nhúng trong nước thải chứa kim loại khi cho dòng điện chạy qua. Bằng phương pháp này cho phép tách các ion kim loại ra khỏi nước thải, không bổ sung hóa chất, song thích hợp với nước thải có nồng độ kim loại cao (trên 1g/l), chi phí điện năng khá lớn.

1.3.4. Phương pháp oxy hóa khử [3][7]

Để làm sạch nước thải người ta có thể sử dụng $KMnO_4$, H_2O_2 , O_2 , O_3 , MnO_2 ... Trong quá trình oxy hóa, các chất độc hại trong nước thải được chuyển thành các chất ít độc hơn và tách ra khỏi nước. Quá trình này tiêu tốn một lượng lớn các tác nhân hóa học, do đó quá trình oxy hóa chỉ được dùng trong những trường hợp khi các tạp chất gây nhiễm bẩn trong nước thải không thể bị tách bằng phương pháp khác. Phương pháp làm sạch nước thải bằng quá trình khử

được ứng dụng trong các trường hợp khi nước thải chứa các chất bị khử. Phương pháp này được dùng rộng rãi để tách các hợp chất thủy ngân, Crom, Asen ... ra khỏi nước thải.

1.3.5. Phương pháp sinh học [7]

Một số 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 tổ ong, tảo Với phương pháp này, nước thải có nồng độ kim loại nặng nhỏ hơn 60 mg/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][7]

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, còn chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp phụ được gọi là chất bị 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.

Hiện tượng hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa các chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Tùy theo bản chất lực tương tác mà người ta phân biệt 2 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 yếu. Đó là tổng hợp của nhiều loại lực hút khác nhau: tĩnh điện, tán xạ, cảm ứng và lực định hướng.

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.

❖ *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 800kJ/mol.

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

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 3 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 bề mặt chất hấp phụ làm cho quá trình khuếch tán của các phân tử chất tan chậm.

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH không chỉ dẫn đến sự thay đổi về bản chất 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 lí. 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

Quá trình hấp phụ từ pha lỏng trên bề mặt của chất hấp phụ gồm 3 giai đoạn:

- Chuyển chất từ pha lỏng đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ: Chất hấp phụ trong pha lỏng sẽ được chuyển dần đến bề mặt của hạt hấp phụ nhờ lực đối lưu. Ở gần bề mặt hạt luôn có lớp màng giới hạn làm cho sự truyền chất và nhiệt bị chậm lại.

- Khuếch tán vào các mao quản của hạt: Sự chuyển chất từ bề mặt ngoài của chất hấp phụ vào bên trong diễn ra phức tạp. Với các mao quản đường kính lớn hơn quãng đường tự do trung bình của phân tử thì diễn ra khuếch tán phân tử. Với các mao quản nhỏ hơn thì khuếch tán Knudsen chiếm ưu thế. Cùng với chúng còn có cơ chế khuếch tán bề mặt, các phân tử di chuyển từ bề mặt mao quản vào trong lòng hạt, đôi khi giống như chuyển động trong lớp màng (lớp giới hạn).

- Hấp phụ: Là bước cuối cùng diễn ra do tương tác của bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Lực tương tác này là các lực vật lý khác nhau tạo nên một tập hợp bao gồm các phân tử nằm trên bề mặt, như một lớp màng chất lỏng tạo nên trở lực chủ yếu cho giai đoạn hấp phụ, quá trình hấp phụ làm bão hòa dần từng phần không gian hấp phụ, đồng thời làm giảm độ tự do của các phân tử bị hấp phụ nên luôn kèm theo sự tỏa nhiệt.

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 phần 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 dd 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 cho 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 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:

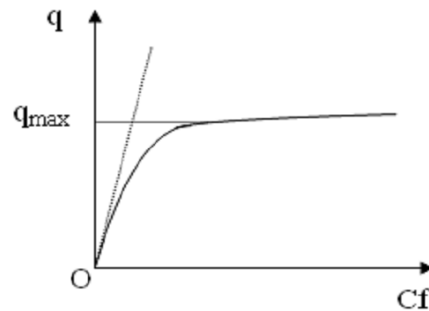
$$q = q_{\max} \cdot \frac{b \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f}$$

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 (l/mg)
- Khi $b \cdot C_f \ll 1$ thì $q = q_{\max} \cdot b \cdot C_f$

Mô tả vùng hấp phụ nằm giữa hai giới hạn trên thì đường đẳng nhiệt biểu diễn là một đoạn cong.

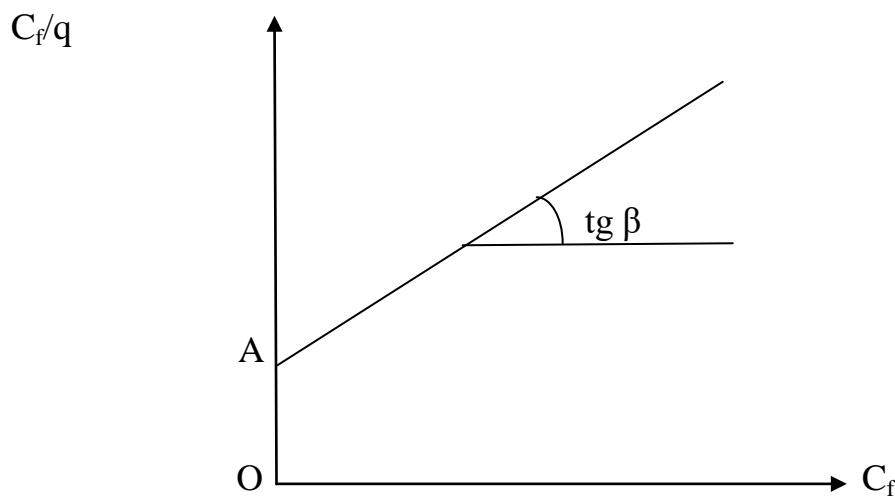


Hình 1.1. Phương trình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

- 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} .



Hình 1.2. Sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f

Khi đó:

$$OA = \frac{1}{q_{\max}}$$

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{1}{q_{\max}}$$

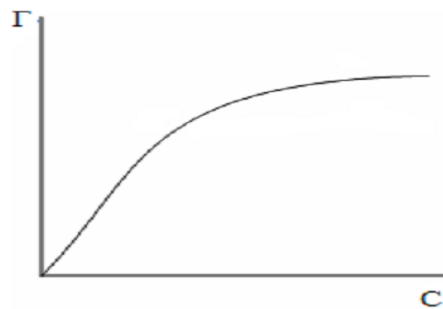
b. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

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:

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

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 số liệu thực nghiệm cho vùng ban đầu và vùng giữa của vùng hấp phụ đẳng nhiệt.

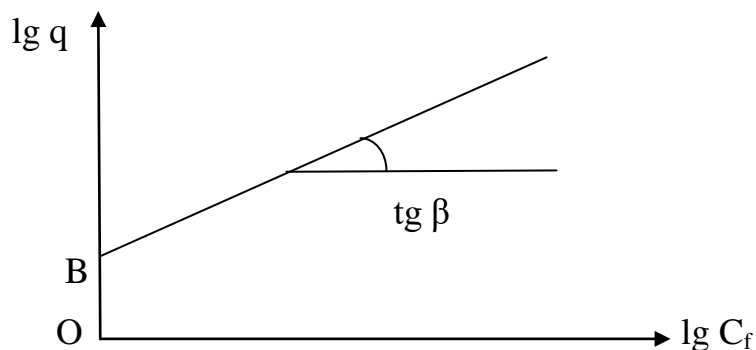


Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

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

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

Xây dựng đồ thị phụ thuộc $\lg q$ vào $\lg C_f$ sẽ xác định được các giá trị k, n.



Hình 1.4. Sự phụ thuộc của $\lg q$ vào $\lg C_f$

Khi đó: $\operatorname{tg} \beta = 1/n$ và $OB = \lg k$

1.4. Một số phương pháp định lượng kim loại

1.4.1. Phương pháp thể tích [2][6]

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

EDTA (axit etylen diamintetraaxetic, H_4Y) là thuốc thử được ứng dụng rộng rãi trong phương pháp chuẩn độ tạo phức. Phương pháp chuẩn độ sử dụng EDTA làm thuốc thử được gọi là phương pháp chuẩn độ complexon.

Người ta thường dùng EDTA dưới dạng muối đinatri Na_2H_2Y , thường gọi là complexon III (EDTA). EDTA tạo phức bền với các cation kim loại và trong hầu hết các trường hợp phản ứng tạo phức.

Các phép chuẩn độ complexon thường tiến hành khi có các chất tạo phức phụ để duy trì pH xác định nhằm ngăn ngừa sự xuất hiện kết tủa hidroxit kim loại. Để xác định điểm dừng trong chuẩn độ complexon, người ta thường dùng một số loại thuốc thử như: eriocrom đen T (ET-OO), murexit, 1-(2-piridi-nazo), 2-naphtol (PAN), 4-(2-Piridinazo) rezoxin(PAR),...

1.4.2. Phương pháp trắc quang

1.4.2.1. Nguyên tắc chung [2][4][5]

Muốn xác định cấu tử X nào đó ta chuyển nó thành hợp chất có khả năng hấp phụ ánh sáng, đo sự hấp phụ ánh sáng của nó và suy ra chất cần xác định X. Những hợp chất có chiều dày đồng nhất trong những điều kiện khác nhau luôn hấp thụ một tỷ lệ bằng nhau của chùm ánh sáng chiếu vào những hợp chất đó.

Cơ sở của phương pháp tuân theo định luật hấp thụ ánh sáng Bouguer - Lambert- Beer:

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

Trong đó: - I_0, I : 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 : Nồng độ 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. Với $\varepsilon = f(\lambda)$

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, đo A tại một bước sóng λ nhất định λ với cuvet có bề dày L xác định thì đường biểu diễn $A = f(C)$ phải có dạng $y = a \cdot x$ là một đường thẳng. Tuy nhiên, do những yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp thụ ánh sáng của dung dịch (bước sóng của 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 C_x .

Đối với một chất phân tích trong một dung môi xác định và một cuvet có bề dày xác định thì $\varepsilon = \text{const}$ và $L = \text{const}$.

Đặt $K = k \cdot \varepsilon \cdot L$

Ta có: $A = K \cdot C_x \cdot b$ (*)

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 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 sánh màu, phương pháp cân bằng màu bằng mắt... Các phương pháp này đơn giản, không cần máy 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 chuẩn độ trắc quang, phương pháp tiêu chuẩn, 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 cation kim loại.

Phương pháp đường chuẩn: Từ phương trình cơ sở $A=K.(C_x)^b$ 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 dựng 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.

1.5. Giới thiệu về vật liệu hấp phụ

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

1.5.1.1. 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 trấu), 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 hoá bằng axit citric, một gam vật liệu có thể tách loại tới 1,7 mmol đồng (ứng với 108 mg/g).

1.5.1.2. Lõi ngô

Nhóm nghiên cứu của trường đại học North Carolina (Hoa Kỳ) đã tiến hành nghiên cứu và đề xuất quy trình xử lý lõi ngô bằng dung dịch NaOH và H_3PO_4 để chế tạo vật liệu hấp phụ kim loại nặng. Hiệu quả xử lý của vật liệu hấp phụ tương đối cao. Dung lượng hấp phụ cực đại của hai kim loại nặng Cu và Cd lần lượt là

0,39 mmol/g và 0,62 mmol/g vật liệu.

1.5.1.3. Bã mía

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: Cr^{6+} , Ni^{2+} ... bên cạnh khả năng tách loại kim loại nặng, bã mía còn thể hiện khả năng hấp phụ tốt đối với dầu.

1.5.1.4. Bã chè, bã café

Nghiên cứu sự tách loại Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} bằng bã chè, bã café, Buyukgungor và Orhan 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.

1.5.1.5. Rơm

Các thành phần chính của rơm, rạ là những hydratcacbon gồm: licnoxenlulozơ 37,4%; hemixenlulozơ 44,9%; lignin 4,9% và hàm lượng tro (oxit silic) cao từ 9% đến 14%. Rơm cũng được nghiên cứu làm vật liệu xử lý nước thải. Ở nhiệt độ phòng, sự hấp phụ Cr(III) thay đổi theo pH. Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) thay đổi từ 100% ở pH = 1 ÷ 3 đến 60 ÷ 70% ở pH = 4 ÷ 12.

1.5.1.6. Vỏ trấu

Vỏ trấu là một phụ phẩm nông nghiệp phổ biến ở nước ta. Nó được ứng dụng hiệu quả trong việc chế tạo vật liệu hấp phụ trong xử lý môi trường. Với

giá thành rẻ, quy trình chế tạo vật liệu hấp phụ đơn giản, không đưa thêm vào nước thải tác nhân độc hại. Hiệu suất xử lý Sắt tương đối cao.

1.5.2. Giới thiệu về vỏ trấu

Trên thế giới hiện có hơn 70 quốc gia sản xuất lúa gạo, đặc biệt là các quốc gia như Việt Nam, Thái Lan, Ấn Độ, Braxin. Ở Việt Nam với sản lượng lương thực trên 30-40 triệu tấn thóc/năm, tương ứng có khoảng 6-8 triệu tấn vỏ trấu mỗi năm. Trong số đó, sản lượng trấu thu gom được khoảng 4-5 triệu tấn, phần còn lại không thu gom được bị thải ra ngoài môi trường. Với các tính chất tự nhiên như cứng, có xơ và dễ gây trầy khiến các sản phẩm làm từ trấu ít được quan tâm. Cho tới nay chưa có phương án nào sử dụng hữu hiệu nguồn phế liệu trên trừ làm nguyên liệu đốt than hay sử dụng làm chất độn cho phân chuồng. Lượng trấu không được sử dụng hiện nay rất lớn, đặc biệt tại các nhà máy xay xát gạo. Do ít có giá trị kinh tế, cũng như giá trị sử dụng nên vỏ trấu được coi như phế thải nông nghiệp và là một trong những yếu tố gây ô nhiễm môi trường.



Hình 1.5. Vỏ trấu

Thành phần hóa học của vỏ trấu:

- Xenlulo: chiếm nhiều nhất khoảng (26 - 35%) là hợp chất cao phân tử có công thức cấu tạo là $(C_6H_{10}O_5)_n$.

- Hemi - Xenlulo: chiếm khoảng (15 - 20%) là hợp chất hóa học tương tự như Xenlulo nhưng có kích thước phân tử nhỏ hơn và không có cấu trúc chặt chẽ cũng như độ bền hóa lý thấp hơn Xenlulo.

- Lignin: chiếm khoảng (25 - 30%) là hợp chất cao phân tử có cấu trúc vô định hình khác với Xenlulo. Lignin tồn tại ở 3 trạng thái: thủy tinh (biến dạng là biến dạng đàn hồi), dẻo (biến dạng không thuận nghịch), lỏng dính. Đây cũng chính là chất kết dính được tiết ra trong quá trình ép vỏ trấu.

- SiO₂: chiếm khoảng 20%.

- Tùy vào mục đích sử dụng, đặc trưng về vật lý và hóa học được đánh giá theo nhiều tiêu chí khác nhau. Thành phần hóa học của trấu biến động theo giống lúa, mùa vụ, đặc trưng canh tác nông nghiệp của từng vùng khác nhau. Qua đánh giá và theo dõi nhiều năm ở nhiều nước trên thế giới, thành phần hóa học của trấu có đặc trưng khác nhau. Hàm lượng của các thành phần trong trấu có biên độ dao động lớn. Nó được tổng hợp của trên 40 nước trong thời gian từ năm 1871 đến 1970 của tổ chức FAO.

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
- Bình nón 250 ml
- Buret và pipet các loại
- Phễu lọc và giấy lọc
- Một số dụng cụ phụ trợ khác.

2.1.2. Hóa chất

- Dung dịch H_2SO_4 (1:2): Cho 50ml axit H_2SO_4 đặc vào 100ml nước cất.
- Kali pemanganat $KMnO_4$ 0,1N: Hòa tan 0,8g $KMnO_4$ vào 250ml nước cất.
- Axit Oxalic $H_2C_2O_4$ 0,1N: Hòa tan 0,75g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ với nước cất, thêm nước cất định mức thành 50ml.
- Dung dịch KSCN 20%: Cân 20g KSCN pha vào nước, định mức đến 100ml.
- Dung dịch HCl (1:1): Cho 100ml HCl đặc vào 100ml nước cất.
- Dung dịch chuẩn Fe^{2+} 0,02mg/ml: Hòa tan 0,0351g $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ trong 250ml nước cất 2 lần đã được oxi hóa bằng 2ml HCl đặc.

2.2. Phương pháp xác định sắt

2.2.1. Nguyên tắc

Toàn bộ sắt trong mẫu bị khử về dạng sắt (III) bằng phản ứng đun sôi với $KMnO_4$ trong môi trường axit, sau đó sắt (III) phản ứng với thuốc thử KSCN thành phức bền có màu đỏ cam. Cường độ màu tỷ lệ với hàm lượng sắt có trong mẫu. Hệ số hấp thụ cực đại ở bước sóng 510nm.

2.2.2. Trình tự phân tích

Lấy lượng mẫu nước cần phân tích sao cho lượng sắt trong đó không vượt quá 0,2 mg cho vào bình tam giác có dung tích 250 ml. Thêm 2,5ml dung dịch H_2SO_4 (1:2); 2,5ml dung dịch $KMnO_4$ 0,1N rồi đun sôi hỗn hợp trong 3 - 5 phút.

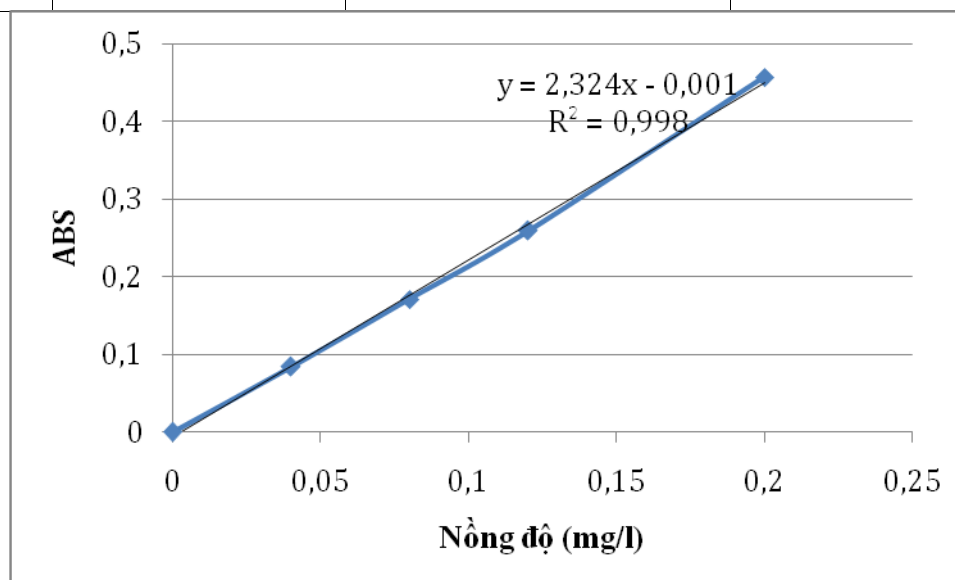
Nhỏ vào hỗn hợp từng giọt dung dịch Axit Oxalic $H_2C_2O_4$ 0,1N đến khi mất màu tím. Để nguội, nếu dung dịch đục thì lọc. Thu tất cả nước lọc và nước rửa vào bình định mức, thêm 2,5ml dung dịch HCl (1:1), 5ml dung dịch KSCN 20% rồi lắc đều và định mức tới vạch bằng nước cất.

2.3. Xây dựng đường chuẩn của sắt

Chuẩn bị 5 bình định mức có dung tích 100ml. Lấy lần lượt mỗi bình 0, 2, 4, 6, 10ml dung dịch chuẩn sắt có nồng độ 20mg/l. Sau đó tiến hành đo như trình tự phân tích.

Bảng 2.1. Kết quả xác định đường chuẩn sắt.

STT	Thể tích Fe^{3+} (ml)	Nồng độ Fe^{3+} (mg/l)	ABS
1	0	0	0
2	2	0,04	0,084
3	4	0,08	0,171
4	6	0,12	0,259
5	10	0,20	0,457



Hình 2.1. Phương trình đường chuẩn Sắt

Vậy phương trình đường chuẩn của sắt dùng để xác định nồng độ sắt sau quá trình hấp phụ có dạng: $y = 2,324x - 0,001$.

2.4. Chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu

Vỏ trấu được nghiền nhỏ, rửa bằng nước cất nóng 2 lần trong 30 phút để loại bỏ hết tạp chất, sấy khô ở 100°C, thu được nguyên liệu. Lấy 65g vỏ trấu ở trên cho vào 1 lít dung dịch NaOH 0,1M, đem khuấy trong 1 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, lấy phần vỏ trấu ở trên đem rửa sạch cho vào nước cất khuấy trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Quá trình này được lặp đi lặp lại cho đến khi hết kiềm (kiểm tra bằng giấy chỉ thị). Lấy phần vỏ trấu trên cho vào 500 ml axit citric 0,4M. Huyền phù axit citric - vỏ trấu để phản ứng trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, vỏ trấu được lọc khỏi axit citric, sấy khô ở nhiệt độ 60°C trong 5 giờ. Vật liệu ngâm rửa bằng 1 lit nước cất trong 1 giờ, lặp lại khoảng 3 lần nhằm rửa hết axit citric dư. Sau đó sấy khô lại ở nhiệt độ 60°C trong 6 giờ. Bảo quản trong lọ thủy tinh có đậy nắp.

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 và vật liệu hấp phụ ta tiến hành như sau:

- Chuẩn bị 2 bình tam giác dung tích 250 ml
- Cho vào bình thứ nhất 1g nguyên liệu và bình thứ hai 1g vật liệu hấp phụ.
- Thêm vào cả 2 bình mỗi bình 100 ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l.
- Lắc các bình trên máy lắc trong khoảng thời gian 60 phút, rồi tiến hành lọc trên phễu bằng giấy lọc.
- Thu nước lọc rồi đem làm như 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 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 250 ml

- Cho vào mỗi bình 1g vật liệu hấp phụ và 100 ml dung dịch sắt chuẩn với nồng độ 20 mg/l.

- Lắc các bình trên máy lắc, trong các khoảng thời gian khác nhau rồi tiến hành lọc, thu dung dịch lọc để xác định.

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 6 bình tam giác có dung tích 250 ml. Đánh số thứ tự các bình.

- Cho vào mỗi bình lần lượt 0,4; 0,7; 1; 1,5; 1,9; 2,3g vật liệu hấp phụ và 100 ml dung dịch sắt chuẩn với nồng độ 20 mg/l

- Điều chỉnh đến pH tối ưu và tiến hành lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng hấp phụ sau đó lọc và xác định nồng độ sắt sau xử lý.

2.6.3. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

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 dung tích 250 ml. Đánh số thứ tự các bình.

- Cho vào mỗi bình 100 ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l và 1,5g vật liệu hấp phụ.

- Điều chỉnh pH khác nhau ở mỗi bình

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

2.6.4. Sự phụ thuộc tải trọng vào nồng độ cân bằng

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

- Chuẩn bị: 8 bình tam giác dung tích 250ml, đánh số thứ tự từ 1 đến 8.

- Pha dung dịch sắt chuẩn với nồng độ khác nhau: 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180mg/l.

- Cho vào mỗi bình 100ml dung dịch sắt nồng độ như trên và 1,5g vật liệu hấp phụ.

- Điều chỉnh pH tối ưu và tiến hành lắc trong khoảng thời gian đạt cân bằng

hấp phụ sau đó lọc và xác định nồng độ sắt sau xử lý.

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 sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l và 1,5g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250ml đem lắc trong 120 phút. Sau đó đo nồng độ của dung dịch sau khi xử lý, từ đó tính được hàm lượng sắt mà vỏ trấu đã hấp phụ được. Sau đó tiến hành giải hấp tách sắt ra khỏi vật liệu bằng dung dịch HNO₃ 1M, quá trình giải hấp được tiến hành 3 lần, mỗi lần bằng 100ml dung dịch HNO₃. Xác định nồng độ Fe³⁺ sau giải hấp bằng phương pháp trắc quang. Từ đó tính được hàm lượng sắt đã được rửa giải.

2.6.5.2. Khảo sát khả năng tái sinh

Lấy 100ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l cho vào bình tam giác dung tích 250ml cùng 1,5g vật liệu hấp phụ đã qua giải hấp ở trên. Đem lắc trong 120 phút, ở pH tối ưu. Sau đó đo nồng độ sắt sau khi lắc.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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

Cân mỗi loại nguyên liệu và vật liệu hấp phụ 1g cho riêng rẽ vào 2 bình tam giác. Thêm vào mỗi bình 100 ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l. Đem lắc trong thời gian 60 phút. Đem lọc rồi thu 30ml dung dịch lọc rồi làm tương tự như trình tự phân tích. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.1

Bảng 3.1. Các thông số hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ

Chất hấp phụ	C_o (mg/l)	ABS	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Nguyên liệu	20	0,990	14,19	29,05%
Vật liệu	20	0,671	9,61	51,95%

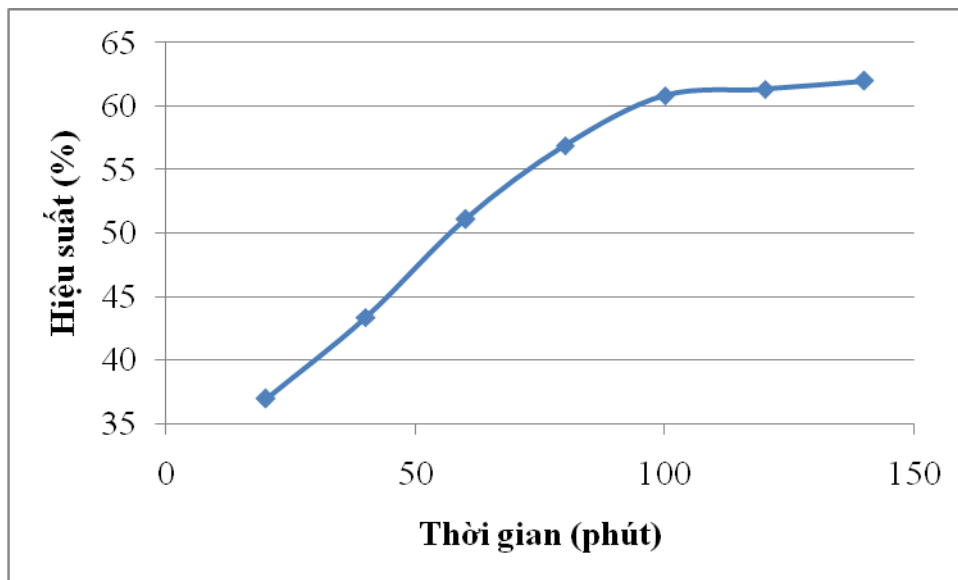
Kết quả ở bảng 3.1 cho thấy: Cả nguyên liệu và vật liệu hấp phụ đều có khả năng hấp phụ sắt. Tuy nhiên, hiệu suất hấp phụ của vật liệu hấp phụ cao gấp 1,79 lần so với nguyên liệu. Điều này chứng tỏ nguyên liệu sau khi được biến tính bằng axit citric trở thành vật liệu hấp phụ có độ xốp cao hơn nguyên liệu vỏ trấu ban đầu, diện tích bề mặt lớn hơn nên hấp phụ tốt hơn.

3.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt

Cho lần lượt vào 7 bình tam giác dung tích 250 ml đã đánh số thứ tự, mỗi bình 1g vật liệu hấp phụ rồi thêm vào mỗi bình 100 ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l. Đem lắc trên máy lắc trong các khoảng thời gian khác nhau 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140 phút. Sau khi lắc xong, đem lọc rồi lấy 30ml dung dịch sau lọc làm theo trình tự phân tích. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.2.

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

STT	C ₀ (mg/l)	Thời gian (Phút)	ABS	C _t (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	20	20	0,880	12,61	36,95
2	20	40	0,791	11,68	43,35
3	20	60	0,683	9,78	51,10
4	20	80	0,602	8,62	56,90
5	20	100	0,547	7,83	60,85
6	20	120	0,540	7,73	61,35
7	20	140	0,531	7,60	62,00



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

Kết quả thực nghiệm cho thấy hiệu suất của quá trình hấp phụ tăng mạnh khi khoảng thời gian hấp phụ tăng từ 20 - 100 phút. Khi tiếp tục kéo dài thời gian hấp phụ thì hiệu suất quá trình hấp phụ cũng tăng tuy nhiên không đáng kể. Như vậy ta chọn thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 100 phút cho các nghiên cứu tiếp theo.

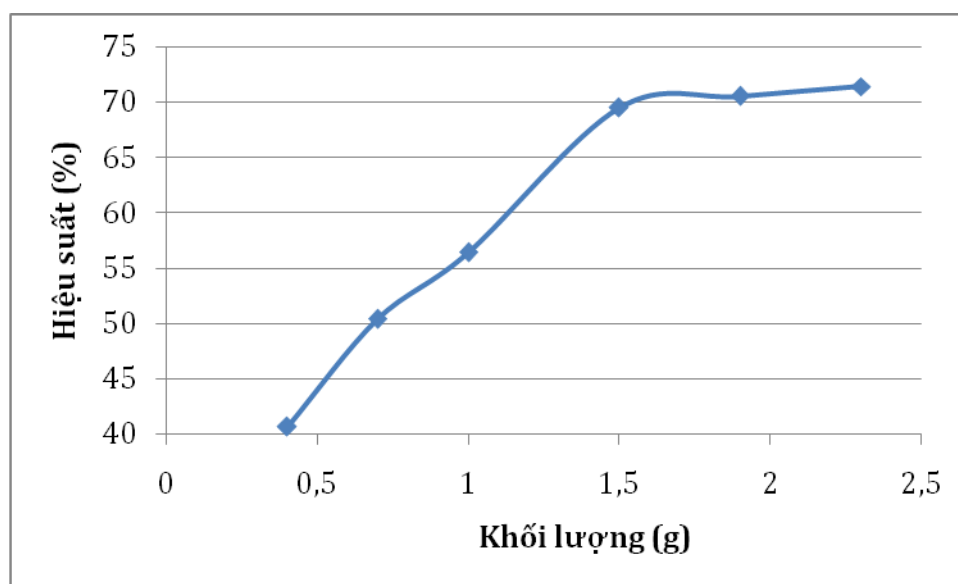
3.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt

Chuẩn bị 6 bình tam giác 250 ml đánh số thứ tự từ 1 đến 6. Cho vào mỗi bình 100ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l và lần lượt 0,4; 0,7; 1,0; 1,5; 1,9; 2,3g vật liệu hấp phụ. Lắc các bình trên máy lắc trong thời gian 100 phút (thời gian đạt cân bằng hấp phụ), đem lọc và lấy 30 ml dung dịch sau lọc làm như trình tự phân tích. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.3.

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

STT	C ₀ (mg/l)	Khối lượng VLHP (g)	ABS	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	20	0,4	0,828	11,87	40,65
2	20	0,7	0,693	9,93	50,35
3	20	1,0	0,609	8,72	56,40
4	20	1,5	0,424	6,10	69,50
5	20	1,9	0,412	5,90	70,50
6	20	2,3	0,400	5,72	71,40

Từ kết quả trên ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ Sắt:



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

Kết quả trên hình 3.2 cho thấy: Khi khối lượng vật liệu hấp phụ tăng thì hiệu suất quá trình hấp phụ Sắt tăng theo. Khi khối lượng vật liệu tăng từ 0,4 đến 1,5g thì hiệu suất quá trình hấp phụ tăng nhanh. Tiếp tục tăng khối lượng vật

liệu hấp phụ thì hiệu suất quá trình hấp phụ Sắt vẫn tăng nhưng chậm không đáng kể. Chọn giá trị khối lượng của vật liệu tối ưu bằng 1,5g cho các nghiên cứu tiếp theo.

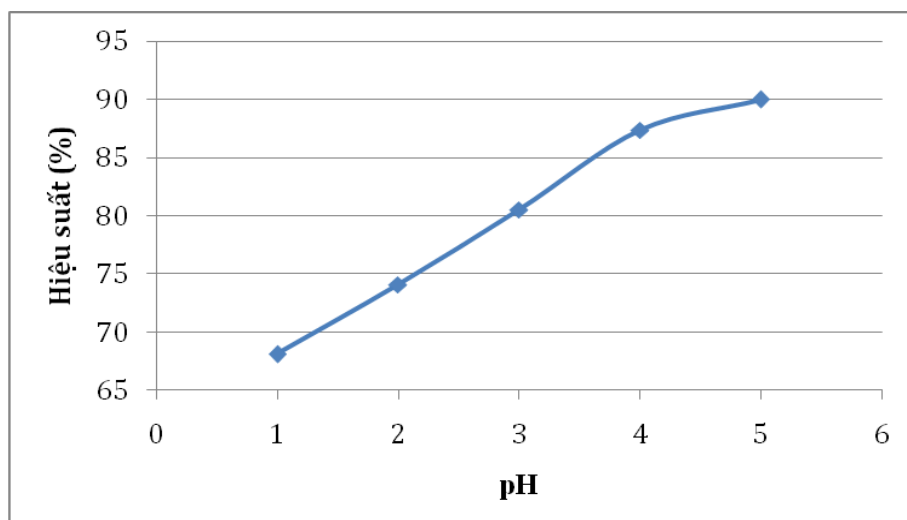
3.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ Sắt.

Cho lần lượt vào 5 bình tam giác dung tích 250 ml đã đánh số thứ tự mỗi bình 1,5g vật liệu hấp phụ và thêm vào mỗi bình 100 ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l. Dùng dung dịch NaOH và H₂SO₄ loãng để điều chỉnh pH của các dung dịch đến các giá trị tương ứng là 1; 2; 3; 4; 5. Tiến hành lắc trong khoảng thời gian 100 phút (thời gian tối ưu của quá trình hấp phụ). Dem lọc, thu 30ml dung dịch sau lọc rồi làm tương tự như trình tự phân tích. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.4.

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

STT	pH	C ₀ (mg/l)	ABS	C _f (mg/l)	Hiệu suất (%)
1	1	20	0,446	6,38	68,10
2	2	20	0,363	5,19	74,05
3	3	20	0,274	3,90	80,50
4	4	20	0,178	2,53	87,35
5	5	20	0,140	2,00	90,00

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



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

Từ kết quả thu được từ bảng 3.4 và hình 3.3 ta thấy: Khi pH tăng thì khả năng hấp phụ sắt của vật liệu tăng (hiệu suất quá trình xử lý tăng). Nhưng do $T_{Fe(OH)_3} = 1,1 \cdot 10^{-36}$ nên khi $pH > 3$ thì Fe^{3+} đã bị kết tủa nên hiệu suất của quá trình xử lý Fe^{3+} bằng vật liệu hấp phụ không chính xác (do Fe^{3+} vừa kết tủa, vừa bị hấp phụ). Vì vậy chọn $pH = 3$ cho các quá trình nghiên cứu tiếp theo.

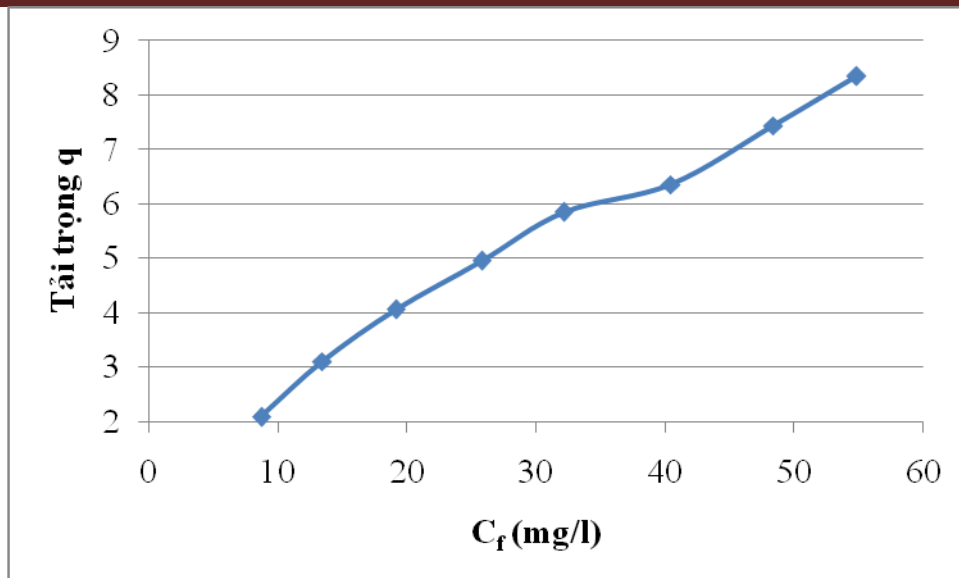
3.5. Khảo sát sự phụ thuộc tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt

Lấy 8 bình tam giác dung tích 250 ml đánh số thứ tự từ 1 đến 8. Cho vào mỗi bình 100ml dung dịch sắt chuẩn với nồng độ khác nhau 20; 40; 60; 80; 100; 120; 140; 160; 180 mg/l và 1,5g vật liệu hấp phụ. Điều chỉnh pH tối ưu $pH = 3$ và tiến hành lắc trong khoảng thời gian 100 phút. Dem lọc, thu 30ml dung dịch sau lọc và làm như trình tự phân tích. Kết quả thu được thể hiện ở bảng 3.5.

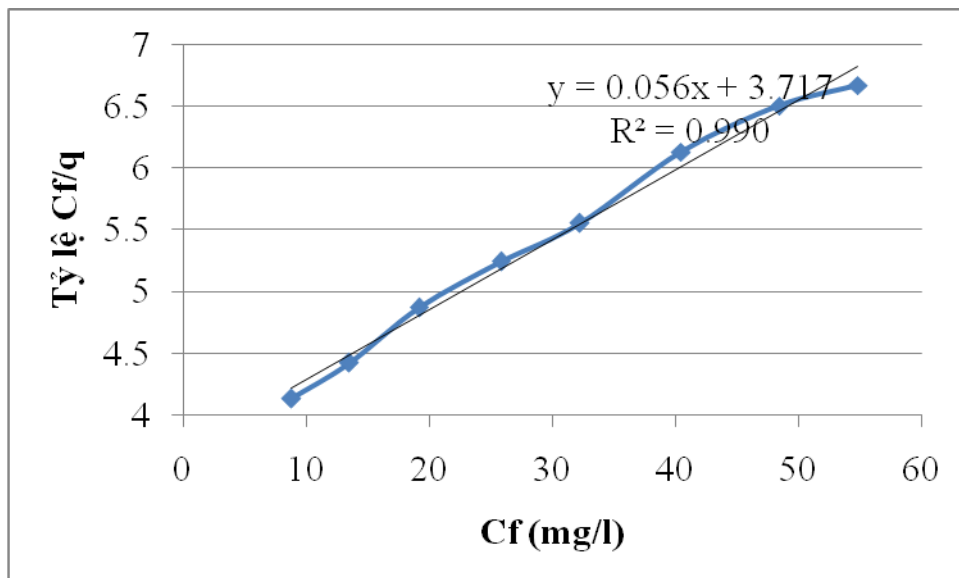
Bảng 3.5. Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng của Sắt

STT	C_i (mg/l)	ABS	C_f (mg/l)	Tải trọng hấp phụ q (mg/g)	Tỷ lệ C_f/q
1	40	0,611	8,75	2,08	4,21
2	60	0,940	13,47	3,1	4,35
3	80	1,336	19,15	4,06	4,72
4	100	1,801	25,82	4,95	5,22
5	120	2,245	32,19	5,85	5,50
6	140	2,822	40,46	6,36	6,36
7	160	3,376	48,41	7,44	6,51
8	180	3,824	54,83	8,34	6,57

Từ kết quả trên ta vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của tải trọng hấp phụ vào nồng độ cân bằng C_f của sắt 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 của tải trọng hấp phụ q vào nồng độ cân bằng C_f của Fe^{3+} trong dung dịch



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 Fe^{3+} 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:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{q_{\max}}$$

Từ phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của C_f/q vào C_f ta có:

$$\operatorname{tg} \alpha = 0,056$$

Từ đó ta suy ra $q_{\max} = 17,86$ (mg/g)

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

Lấy 100ml dung dịch sắt chuẩn nồng độ 20 mg/l và 1,5g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250ml đem lắc trong 100 phút tại pH = 3. Lọc dung dịch sau khi lắc, đo mật độ quang của dung dịch thu được và tính được hàm lượng Fe^{3+} mà vật liệu đã hấp phụ. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.6:

Bảng 3.6. Kết quả hấp phụ Fe^{3+} bằng vật liệu hấp phụ

Nguyên tố	C_o (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Fe^{3+}	20	3,812	80,94

Bảng 3.7. Kết quả giải hấp vật liệu hấp phụ bằng HNO_3 1M

STT	Số lần rửa	Lượng Fe^{3+} hấp phụ trong vật liệu	Lượng Fe^{3+} được rửa giải	Hiệu suất (%)
1	Lần 1	16,187	9,442	58,33
2	Lần 2	6,745	3,816	81,91
3	Lần 3	2,929	1,988	94,19

Dựa vào bảng số liệu trên khả năng rửa giải vật liệu hấp phụ bằng HNO_3 1M khá tốt. Ban đầu trong vật liệu hấp phụ chứa 16,187 mg Fe^{3+} sau khi được rửa giải 3 lần thì chỉ còn lại 0,941mg Fe^{3+} , hiệu suất đạt 94,19%.

Bảng 3.8. Kết quả tái sinh vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ	C_o (mg/l)	C_f (mg/l)	Hiệu suất (%)
Vỏ trấu	20	4,96	75,2%

Kết quả trên cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu hấp phụ sau khi giải hấp vẫn rất khả quan, hiệu suất đạt 75,2%.

KẾT LUẬN

Qua quá trình thực hiện đề tài khóa luận **“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 ”** em đã thu được một số kết quả sau:

1. Đã chế tạo được vật liệu hấp phụ từ nguồn nguyên liệu phế thải là vỏ trấu thông qua quá trình xử lý hóa học bằng natri hidroxit và axit citric.

2. Khảo sát khả năng hấp phụ của nguyên liệu và vật liệu hấp phụ đối với ion Fe^{3+} . 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 1,78 lần).

3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ Sắt. Kết quả thực nghiệm cho thấy thời gian đạt cân bằng hấp phụ của vật liệu là 100 phút.

4. Khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu theo pH, kết quả cho thấy pH tối ưu cho quá trình hấp phụ ion Fe^{3+} là $pH = 3$.

5. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến quá trình hấp phụ đối với ion Fe^{3+} . Kết quả thực nghiệm cho thấy khối lượng vật liệu hấp phụ tối ưu là 1,5g.

6. Mô tả quá trình hấp phụ của vật liệu đối với ion Fe^{3+} theo mô hình Langmuir và thu được giá trị tải trọng hấp phụ cực đại là $q_{max} = 17,86$ (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 75,2%.

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 hoá học*, NXB Giáo dục Hà Nội, 2002.
3. Nguyễn Đăng Đức, *Hóa học phân tích*, Đại học Thái Nguyên, 2008
4. Phạm Luận, *Cơ sở lý thuyết các phương pháp phổ quang học*, Nhà xuất bản Đại Học quốc gia Hà Nội, 1999
5. Phạm Luận, *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*, Nhà xuất bản Đại Học Quốc gia Hà Nội, 2006
6. Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sửu, Nguyễn Văn Tuế, *Giáo trình hóa lý tập 2*, Nhà xuất bản giáo dục, 2004
7. 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
8. Trịnh Thị Thanh, *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, Nhà xuất bản Đại Học quốc gia Hà Nội, 2001
9. Tiêu chuẩn Việt Nam 2011